

PHN 3952

P. 377713

PHN 3952  
Spain  
VD/MJ

377713

Memoria descriptiva

20 MAR



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE C.09  
ABRILASE H

para solicitar PATENTE de INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN,

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda,

por: "METODO DE RECRISTALIZAR UN OXISULFURO DE UNO O MAS  
ELEMENTOS DEL GRUPO DE YTRIO, LANTANO Y LOS LANTA-  
NIDOS". (Clase Internacional C09k)



5

La presente invención se refiere a un método -  
de recristalizar oxisulfuros, a los oxisulfuros obteni-  
dos por dicho método y particularmente a los oxisulfuros  
luminiscentes, y a pantallas luminiscentes que comprenden  
a dichos oxisulfuros luminiscentes recristalizados.

10

Los oxisulfuros de los elementos itrio, lanta-  
no y los lantanuros son conocidos hace mucho tiempo. En  
especial los cristales mixtos definidos por la fórmula -  
general  $M'_{2-x}M''_xO_2S$  han sido en los últimos tiempos el  
tema de largas experiencias porque pueden ser obtenidos -  
materiales luminiscentes muy eficientes en el caso de una  
elección adecuada de los elementos  $M'$  y  $M''$  y para ciertos  
valores de  $x$ . Así en las patentes inglesas nº 1.131.956 y  
1.121.055 se describen materiales luminiscentes que satis-  
facen la fórmula dada en la que  $M'$  representa uno o más  
de los elementos itrio, gadolinio, lantano y lutecio y  $M''$   
representa un elemento del grupo de los lantánidos y  $x$  -  
puede tener un valor comprendido entre 0,0002 y 0,2. El --  
elemento designado por  $M''$  sirve como el así llamado ele-  
mento activador del material luminiscente.

15

20

25

Estos oxisulfuros luminiscentes conocidos pue-  
den ser excitados tanto por radiación, por ejemplo, radia-  
ción ultravioleta, como por partículas, por ejemplo elec-  
trones y así muestran una diferente emisión que depende -  
de la naturaleza y la concentración del elemento activa-  
dor, particularmente los oxisulfuros activados por euro-  
pio trivalente son importantes porque dan una emisión --





sulfuros cristalizados satisfactoriamente, es decir, teniendo pocas imperfecciones, como es requerido, para materiales luminiscentes satisfactorios, es solo posible si el oxisulfuro luminiscente es preparado a una elevada temperatura, en especial mayor a 700°C y preferiblemente a aproximadamente 1.100° C. Esto tiene la desventaja de que se desprenden grandes cantidades de vapores agresivos durante la reacción, que atacan el crisol y el horno que contiene a la mezcla de reacción.

10 Un objeto de la presente invención es de orivear un método de obtener oxisulfuro teniendo óptimas propiedades del cristal.

De acuerdo con la invención un método de recristalizar un oxisulfuro de uno o más elementos del grupo itrio, lentano y lantanuros se caracteriza porque el oxisulfuro es mezclado con sulfuro y/o polisulfuro de uno o más de los metales alcalinos o con sustancias que al ser calentadas producen sulfuros y/o polisulfuros de un metal alcalino, siendo calentada la mezcla a una temperatura de entre 1000 y 1500° C y subsiguientemente siendo en -  
15 friada a temperatura ambiente.

Un oxisulfuro que es preparado de cualquier modo, puede ser usado como un material base para un método de acuerdo con la invención. Independientemente de este método de preparación, un método de acuerdo con la presente invención produce cristales de oxisulfuro teniendo un alto grado de perfección del cristal. Además es posible influenciar las dimensiones de los cristales individuales;

7-10-70



es posible aumentar notablemente estas dimensiones.

El material de base puede ser un oxisul -  
furo de más de uno de dichos elementos tal como puede ser -  
el caso por ejemplo, en los oxisulfuros luminiscentes. Sin-  
5 embargo, para obtener dichos cristales mixtos de oxisulfu-  
ro, es algunas veces ventajoso partir de una mezcla que -  
comprende más de un oxisulfuro de dichos elementos, y de -  
los que se forman cristales mixtos de oxisulfuro durante la  
recristalización debido a que entonces la dosificación de -  
10 los diferentes elementos puede ser controlada mejor.

Un método de acuerdo con la presente -  
invención es particularmente adecuado para obtener oxisul -  
furos luminiscentes que satisfacen la fórmula  $M'_{2-x} M''_x O_2S$   
en la que  $M'$  representa uno o más de los elementos itrio, -  
15 gadolinio, lantano y lutecio y  $M''$  representa un elementos -  
del grupo de los lantanuros y en el que  $x$  tiene un valor -  
entre 0,0002 y 0,2. En realidad, además de la formación sa -  
tisfactoria de la red cristalina, también las dimensiones -  
del cristal son de gran importancia para estos materiales.

Otra ventaja considerable de un método de  
20 acuerdo con la invención es que las circunstancias óptimas  
pueden ser elegidas para la preparación de los oxisulfuros -  
que sirven como materiales base. Es posible, por ejemplo, -  
preparar estos oxisulfuros a temperaturas bajas, por ejem-  
25 plo, inferior a 700°C. Además de la ventaja económica de -  
esta baja temperatura, esto tiene la ventaja que los vapo-  
res desprendidos de esta temperatura son mucho menos agre-

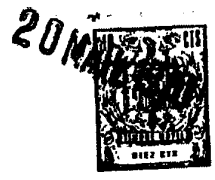


sivos. En el método conocido de preparación de oxisulfuros  
luminiscentes de acuerdo con la solicitud de patente holan-  
desa nº. 6.802.869, en la que es utilizado un compuesto -  
que produce un sulfuro y un polisulfuro alcalino, las -  
5 circunstancias de recristalización no son favorables porque  
los sulfatos desprendidos durante la reacción de formación  
no ayudan al crecimiento del cristal. Sin embargo, el mé-  
todo de acuerdo con la presente invención tiene la ventaja  
que la recristalización se produce bajo condiciones ópti-  
mas.

Es verdad que ya es conocido de la solicitud  
de patente de Holanda nº. 6704591 la preparación de los -  
oxisulfuros a una temperatura baja en que el producto de -  
reacción es luego calentado una vez más en una atmósfera -  
15 libre de oxígeno a una temperatura elevada, en especial en-  
tre 1100°C y 1.500°C. Una cierta recristalización se pro-  
duce también durante este tratamiento de post-horneado, -  
pero se ha encontrado que solo puede ejercerse una influen-  
cia limitada en el crecimiento de los cristales de esta ma-  
20 nera de modo que el producto terminado generalmente com-  
prende un material de grano comparativamente fino.

En un método de acuerdo con la invención es  
posible recristalizar una cantidad grande de oxisulfuros  
simultáneamente, no presentando dificultades la remoción  
25 desde el crisol. Un método de acuerdo con la invención, -  
tiene la gran ventaja que los cristales de oxásulfuro pue-  
den lograrse teniendo dimensiones considerablemente mayo -

14.3.70



res que las del cristal base. El grado de aumento de los cristales depende del período durante el que tiene lugar la recristalización y de la temperatura, la composición y la cantidad de substancia a ser mezclada con el oxisulfuro.

5 Mediante elección adecuada de dichos factores un método de acuerdo con la invención permite el control del tamaño del cristal del oxisulfuro recristalizado dentro de límites - amplios. Si bien las propiedades luminiscentes del polvo - de oxisulfuro en sí, son solo levemente incrementadas como resultado de las mayores dimensiones cristalinas, es fre -

10 cumentemente deseable tener cristales comparativamente gran - des cuando el polvo es provisto sobre una pantalla, ya que - es conocido que un polvo de grano puede ser mejor procesado y puede ser aplicado mejor sobre una pantalla, y que el ata -

15 que de granos gruesos, por ejemplo, por un ligante foto - químico a ser utilizado es menor que en el caso de un ma - terial de granulado fino.

La mezcla de oxisulfuros y sulfuros y/o poli - sulfuros es preferiblemente calentada en un espacio hermético por un período de 0,25 a 15 horas. Este período depende de la temperatura a la que tiene lugar la reacción; si la -

20 temperatura elegida es elevada, un tratamiento térmico de período corto será suficiente.

Generalmente será necesario lixiviar en agua el

25 producto enfriado obtenido por el método de acuerdo con la invención, y así separar todos los compuestos solubles en

14.3.70.

377713



agua y dejando solo al oxisulfuro muy insoluble.

La cantidad de sulfuros y/o polisulfuros que debe ser mezclada con el material base en un método de acuerdo con la invención puede ser elegido dentro de límites muy amplios. Sin embargo es preferible el uso de no menos de 0,05 moles de sulfuro y/o polisulfuro por mol de oxisulfuro. Generalmente no es necesaria una cantidad de más de 5 moles por mol de oxisulfuro.

Es con frecuencia ventajoso mezclar el material base con sustancias que producen sulfuros y/o polisulfuros de metales alcalinos por calentamiento porque dichos sulfuros y polisulfuros son muy higroscópicos y son difíciles de almacenar. Una sustancia tal es, por ejemplo, tiosulfato de un metal alcalino. Si se utiliza tiosulfato es preferible usar una cantidad de entre 0,2 y 20 moles por mol de oxisulfuro. Además es posible mezclar el material base con azufre y un compuesto de metal alcalino, por ejemplo, uno o más de los hidróxidos, carbonatos y sulfitos. Luego es preferible usar una cantidad que es equivalente a entre 0,05 y 5 moles de sulfuro y/o polisulfuro por mol de oxisulfuro.

Para que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica, será ahora descripta con referencia a unos pocos Ejemplos.

I.- 25 kg. de  $Y_{1.9} Eu_{0.1} O_2$  S fueron mezclados con 12,5 kg. de tiosulfato de sodio anhidro. Esta mezcla fué calentada por 4 horas a una temperatura de 1200°C, en un crisol cerrado. Luego del tratamiento térmico el pro-

7-10-972



ducto final fué removido del crisol, lixiviado con agua y  
secado. Al medir la superficie específica del producto pul-  
verulento final, con la ayuda de un aparato de absorción -  
de gas, fué obtenido un valor de 0,4 m<sup>2</sup>/g. La superficie -  
5 específica es aproximadamente inversamente proporcional -  
a las dimensiones de los cristales. El antes mencionado -  
valor para la superficie específica conduce a un diámetro-  
medio de los cristales de aproximadamente 2  $\mu$ .

El oxisulfuro de itrio activado con europio, usado  
10 como material base en este Ejemplo fué preparado calentando  
una mezcla de óxido mezclado de itrio y europio tiocinato -  
de sodio a una temperatura de 500°C. Este producto base -  
tenía una superficie específica de 34 m<sup>2</sup>/g. y por excitación  
por electrones en un tubo de rayos catódicos desprendible, -  
15 tenía un brillo que era de solo 3% del brillo del oxisulfuro  
recristalizado de acuerdo con la invención.

Con el propósito de comparación, una porción del -  
producto base fué post-horneado de manera conocida a 1300°C  
en una atmósfera libre de oxígeno. Las mediciones de superfi-  
20 cie específica del material post-horneado dieron un valor -  
de aproximadamente 2 m<sup>2</sup>/ g y el brillo del material provisto  
en un tubo de rayos catódicos desprendible era del 95% del -  
brillo del oxisulfuro recristalizado de acuerdo con la inven-  
ción. Sin embargo, después que el material que fué post-hor-  
25 neado de manera conocida, fué provisto, con la ayuda de un -  
ligante fotoquímico, en un tubo de rayos catódicos para re-

14.3.70.

- 9 -

377713

20 MAR 1970

producción de imágenes coloreadas, un brillo fué medido -  
que era de solo 64% del brillo del oxisulfuro recristali -  
zado de acuerdo con la invención, oxisulfuro que fué pro -  
visto en un tubo de rayos catódicos de igual manera.

5 II.- 10 g de  $Y_{1,92} Eu_{0,08} O_2 S$  fueron  
mezclados con 2 g de  $Na_2S$  y esta mezcla fué calentada por -  
3 horas a  $1.150^{\circ}C$  en una atmósfera de nitrógeno. Luego del  
calentamiento, el producto final fué lixiviado con agua -  
y secado.

10 El producto base usado fué obtenido calentando -  
 $Y_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$  y tiosulfato de sodio por 2,5 horas a  $600^{\circ}C$ .

La reducción de la superficie específica y por  
consiguiente la ampliación de las dimensiones del cristal -  
y el incremento de brillo son del mismo orden que en el -  
15 Ejemplo I.

III.- Fué preparada una mezcla de 32,5 g de  
 $La_2O_2S$ , 1,85 g de  $Eu_2O_2S$  y 7 g de  $Na_2S_4$ . Esta mezcla -  
fué calentada por una hora a  $1400^{\circ}C$  en un crisol cerrado.  
Luego del enfriamiento del crisol y su contenido, el pro -  
20 ducto final fué lixiviado con agua y secado.

El oxisulfuro de lantano y el oxisulfuro de eu -  
ropio usado como material base fueron preparados calentando  
una mezcla de óxido de lantano y óxido de europio, respec -  
tivamente, con tiocianato de sodio a  $500^{\circ}C$ .

25 La reducción de la superficie específica y el in -  
cremento en brillo son del mismo orden que en el Ejemplo I.

IV.- 500 g de  $Y_{1,9} Eu_{0,1} O_2 S$  fueron  
mezclados con 140 g de  $NaOH$  en 250 g de  $S$ . Esta mezcla fué  
calentada por 4 horas a  $1150^{\circ}C$  en un crisol cerrado. Luego

7-10-972

20M



del enfriamiento del crisol y su contenido el producto -  
final fué lixiviado con agua y secado.

El material base fué manufacturado de igual  
manera que en el Ejemplo I.

5 Las dimensiones del cristal del oxisulfuro  
recristalizado son en este caso aproximadamente un factor  
de 2 más grandes que aquellas del Ejemplo I y el incremento  
de brillo es del mismo orden que en el Ejemplo I.

10 V.- Una mezcla fué preparada con 38 g  
de  $Cd_{1,98} Tb_{0,02} O_2 S$ , 38 g de  $Na_2 CO_3$  y 38 g de S. Esta  
mezcla fué calentada por 2 horas a  $1200^{\circ}C$  en un crisol ce-  
rrado. El producto final obtenido fué lixiviado con agua  
y secado.

15 El material base utilizado fué preparado -  
calentando un óxido mixto de gadolinio y terbio a  $600^{\circ}C$   
en una corriente húmeda de sulfuro de hidrógeno.

El incremento de la superficie específica  
es del mismo orden que la del ejemplo I.

20 Si bien todos los Ejemplos descritos se re-  
fieren a oxisulfuros luminiscentes, la invención no está  
de ninguna manera restringida a estos oxisulfuros. Los -  
oxisulfuros no-luminiscentes pueden ser recristalizados -  
de manera totalmente análoga.

25 Esta Solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Holanda el 22 de Mayo de 1.969, bajo el número  
69/ 04459, se acoge a los beneficios del artículo 51 del -  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

11 FEB 1970



## REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

10

1). Método de recristalizar un oxisulfuro de uno o más de los elementos del grupo del itrio, lantano y los lantánidos, caracterizado porque el oxisulfuro es mezclado con sulfuro y/o polisulfuro de uno o más de los metales alcalinos o con sustancias que al ser calentadas producen sulfuro y/o polisulfuro de un metal alcalino, siendo calentada la mezcla a una temperatura de entre 1000 y 1500°C y subsiguiente siendo enfriada hasta temperatura ambiente.

15

2). Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla comprende más de un oxisulfuro de dichos elementos de los que se forman los cristales mixtos de oxisulfuro durante la recristalización.

20

3). Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque es formado un oxisulfuro luminescente que satisface la fórmula  $M'_{2-x} M''_x O_2S$  en la que  $M''$  representa uno o más de los elementos itrio, gadolinio, lantano y lutecio y  $M'$  representa un elemento del grupo de los lantanuros y en la que  $x$  tiene un valor de 0,0002 y 0,2.

25

4). Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la mezcla a ser calentada es calentada en un espacio hermético durante 0,25 a 15 horas.

14.3.70.

71 FEB 1972



7-13-72

5  
10  
15  
20  
25  
30

5). Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, ó 4, caracterizado porque el producto enfriado es lixiviado con agua y subsiguientemente secado.

6). Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5, caracterizado porque la mezcla a ser calentada comprende 0,05 a 5 moles de sulfuro y(o) polisulfuro de uno o más de los elementos sodio, potasio y litio por mol de oxisulfuro o substancias que al ser calentadas producen dicha cantidad de sulfuro y(o) polisulfuro.

7). Método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la mezcla a ser calentada comprende 0,2 a 20 moles de tiosulfato de sodio y(o) potasio por mol de oxisulfuro.

8). Método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la mezcla a ser calentada comprende azufre y uno o más de los hidróxidos, carbonatos y sulfitos de un metal alcalino.

9). Método de recristalizar un oxisulfuro de uno o más elementos del grupo de itrio, lantano y los lantanidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
P.A.  
11 FEB. 1972  
Alberto de Lizasoain  
Por Poderes

377713