

421259



P.- 55.981

PHN 6654
Spain
HK/MC

P.C.-3-2-76

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN PANTALLAS
LUMINISCENTES"

(Clase Internacional G09k, H01j)

421259



El invento se refiere a una pantalla luminiscente provista de un aluminato de cerio luminiscente que tiene una estructura cristalina hexagonal que corresponde a la de la β -alúmina. El invento se refiere además a una lámpara de descarga en vapor de mercurio a baja presión provista de tal pantalla luminiscente y al aluminato de cerio luminiscente propiamente dicho.

La memoria descriptiva de la patente Británica nº 1.191.014 describe un aluminato de cerio luminiscente de la fórmula $Ce_2O_3 \cdot nAl_2O_3$, en donde n tiene un valor comprendido entre 8 y 13. Este aluminato tiene una estructura cristalina hexagonal que corresponde a la estructura de la β -alúmina (por ejemplo $NaAl_{11}O_{17}$). La estructura de la β -alúmina está íntimamente relacionada con la estructura de los compuestos generalmente denominados magnetoplumbitas (por ejemplo $BaFe_{12}O_{19}$). El aluminato conocido puede excitarse mediante radiación ultravioleta y luego da una emisión azul brillante cuya distribución espectral comprende una banda ancha (anchura del valor medio aproximadamente 100 nm) que tienen un máximo a aproximadamente 460 nm. Dicha memoria descriptiva de patente británica menciona además la posibilidad de activar este aluminato de cerio por medio de manganeso.



259

Es un objeto del presente invento crear nuevos materiales fosforescentes que tienen una emisión eficaz en una banda estrecha en la zona verde del espectro.

5 Se crea una pantalla luminiscente de acuerdo con el invento con un aluminato de cerio luminiscente que tiene una estructura cristalina hexagonal que corresponde a la de la β -alúmina y está caracterizada porque el aluminato está activado con terbio y satisface la fórmula $(Ce_{1-x-y}La_xTb_y)_2O_3 \cdot nAl_2O_3$, en donde hasta el 25% en moles del Al_2O_3 puede estar reemplazado por Ga_2O_3 y en donde

10

$$8 \leq n \leq 13$$

$$0 \leq x \leq 0,70$$

15

$$0,001 \leq y \leq 0,30$$

$$x + y \leq 0,90$$

20

Un aluminato luminiscente de acuerdo con el invento tiene la misma estructura cristalina que el aluminato conocido y puede excitarse satisfactoriamente por radiación ultravioleta. La distribución espectral de la radiación emitida por el aluminato es de las características de emisión de terbio que comprenden un pico muy intenso y estrecho (anchura del valor medio aproximadamente δ nm) a aproximadamente 544 nm además de diversas emisiones secundarias más débiles.

25

12.12.73

421259



Se ha encontrado que en estos aluminatos el cerio puede ser reemplazado por lantano y el aluminio por galio sin que sea cambiada la estructura cristalina. En los aluminatos luminiscentes de acuerdo con el invento, sin embargo, el Al_2O_3 debe ser reemplazado por Ga_2O_3 hasta el 25% en moles como máximo, debido a que cantidades mayores de Ga_2O_3 proporcionan sustancias que tienen flujos luminosos que son excesivamente pequeños para uso práctico. Además en los aluminatos de acuerdo con el invento como máximo el 70% en moles del cerio está reemplazado por lantano ($x \leq 0,70$), debido a que de otro modo la absorción de la radiación excitante sería excesivamente pequeña. La distribución espectral de la radiación emitida muestra que en los aluminatos la energía de excitación absorbida se transfiere desde el cerio al terbio. De aquí, que como máximo el 90% en moles del cerio pueda ser reemplazado por lantano y terbio ($x + y \leq 0,90$) de modo que el aluminato contenga como mínimo 10% en moles de Ce_2O_3 .

La concentración del terbio y en un aluminato luminiscente de acuerdo con el invento puede seleccionarse dentro de los amplios límites antes mencionados. Los valores de y menores de 0,01 proporcionan sustancias que tienen una emisión de terbio excesivamente pequeña y los valores de y superiores a 0,30 proporcionan

21259



sustancias que tienen una eficacia cuántica insatisfactoria.

5 Como se podrá deducir de la fórmula general y las condiciones anteriores el valor de n puede seleccionarse entre 8 y 13, en cuanto que se ha encontrado que para estos valores de n se obtienen sustancias que consisten al menos principalmente en la fase cristalina hexagonal deseada. Esto puede demostrarse por análisis mediante difracción de rayos X. Los valores de n inferiores a 8 o superiores a 13 proporcionan
10 sustancias que pueden contener la fase hexagonal deseada pero que ciertamente contienen cantidades inadmisiblemente grandes de fases secundarias indeseables. Son preferidos los valores de n entre 10 y 12.

15 Los aluminatos de acuerdo con el invento pueden ser empleados con gran ventaja en combinación con otros materiales fosforescentes, como componentes verdes en lámparas de descarga en vapor de mercurio a baja presión para fines generales de iluminación. Además pueden emplearse en lámparas de descarga en vapor
20 de cadmio a baja presión, debido a que también pueden excitarse fácilmente por la radiación producida por tal descarga (230 nm - 330 nm). Es una ventaja que dichos aluminatos tengan una dependencia de la temperatura favorable respecto al flujo luminoso. Se ha encontra-
25

12.12.73

421259



do que los flujos luminosos de un aluminato de acuerdo con el invento a aproximadamente 450°C han descendido solamente hasta aproximadamente la mitad del flujo luminoso a la temperatura ambiente.

5 Los aluminatos de acuerdo con el invento pueden usarse con ventajas particulares en lámparas de descarga en vapor de mercurio a baja presión para empleo en aparatos electrofotográficos, por ejemplo xerográficos y de reproducción, puesto que para este
10 fin se requiere un material fosforescente eficaz que emita en una banda estrecha la zona del verde del espectro.

 Debe advertirse que los aluminatos luminiscentes de acuerdo con el invento pueden también ser
15 excitados por electrones y por rayos X. Cuando se excitan de este modo proporcionan sustancialmente la misma emisión que cuando se excitan por radiación ultravioleta.

 Los flujos luminosos más elevados se obtienen
20 con aluminatos luminiscentes de acuerdo con el invento en los cuales la concentración de terbio y es comparativamente baja. Sin embargo, para conseguir la transferencia de energía eficaz del cerio al terbio la concentración de terbio y debe sobrepasar de 0,05. Por lo tan
25 to se prefieren aluminatos luminiscentes de acuerdo con

421259



el invento para los cuales $0,05 \leq x \leq 0,25$.

Preferiblemente se emplean aluminatos luminiscentes de acuerdo con el invento que no contienen lantano ($x = 0$) y tampoco galio, debido a que tales aluminatos proporcionan los flujos luminosos más elevados.

Los aluminatos de acuerdo con el invento pueden prepararse por métodos generalmente conocidos. Por ejemplo, los aluminatos pueden obtenerse calentando una mezcla de los óxidos constituyentes a una temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura de 1200°C a 1700°C . Sin embargo, se ha demostrado que por este método es muy difícil obtener la fase hexagonal deseada en una forma satisfactoriamente cristalizada y exenta de fases secundarias. Por esto se prefiere un método de preparación en el cual se obtienen los aluminatos por precipitación a partir de soluciones y por un tratamiento térmico subsiguiente de los precipitados.

El invento será descrito ahora abajo completamente con referencia a un ejemplo de preparación y un número de determinaciones.

Ejemplo de preparación.

0,0098 moles de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y
0,1100 moles de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

12.12.73

421259



se disuelven en aproximadamente 150 ml de agua destilada. Subsiguientemente se agitan en la solución 0,0374 gramos de Tb_4O_7 finamente dividido (0,0002 moles de Tb). Se añade amoníaco a la solución hasta un valor de pH de 9 a 10, después de lo cual el precipitado resultante se concentra por evaporación. El producto se calienta en aire a 700°C durante dos horas. Después de enfriamiento el producto se reduce hasta un polvo fino que se hace pasar por un tamiz y luego se calienta a 1500°C en una atmósfera débilmente reductora durante una hora. Después de enfriamiento, trituración y paso por un tamiz el producto está listo para usar. El material fosforescente obtenido por este método satisface la fórmula $(Ce_{0,98}Tb_{0,02})_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$. Por excitación de este aluminato con una radiación ultravioleta de corta longitud de onda (principalmente 254 nm) se mide un flujo luminoso que es el 196% del flujo luminoso de un halofosfato de calcio luminiscente activado con antimonio y manganeso mezclado con carbonato de calcio no luminiscente en una cantidad tal que el flujo luminoso del halofosfato ha sido reducido hasta aproximadamente la mitad. Para el aluminato obtenido por el método anteriormente descrito la absorción de la radiación excitante es el 96% de la absorción ultravioleta del óxido de zinc.

1421259



De una manera análoga a la descrita en el Ejemplo anterior se han preparado diversos aluminatos que satisfacen la fórmula $(Ce_{1-y}Tb_y)_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ y en donde han sido utilizados los diferentes valores de y . La Tabla siguiente da los resultados de determinaciones de flujo luminosos por excitación mediante radiaciones ultravioleta de corta longitud de onda (LO, expresado como porcentaje relativo respecto al patrón antes citado) y de la absorción de la radiación excitante (A, expresado como porcentaje).

Ejemplo	y	LO en %	A en % (254 nm)
1	0,02	196	96
2	0,05	167	96
3	0,10	160	95
4	0,20	144	95
5	0,30	71	94

Los aluminatos dados a modo de ejemplo demuestran todos tener una emisión máxima a 544 nm y una anchura de valor medio de aproximadamente 8 nm.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 9 de Diciembre de 1.972, bajo el Número 72 16 765, se acoge a los benefi-



421259

cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

5

REIVINDICACIONES

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en pantallas luminiscentes provistas de un aluminato de cerio luminiscente que tiene una estructura cristalina hexagonal, que corresponde a la de la β-alúmina, caracterizados porque el aluminato está activado con terbio y satisface la fórmula $(Ce_{1-x-y}La_xTb_y)_2O_3 \cdot nAl_2O_3$, en donde hasta el 25% en moles del Al_2O_3 puede estar reemplazado por Ga_2O_3 y en donde

20

25



421259

$$8 \leq n \leq 13$$

$$0 \leq x \leq 0,70$$

$$0,001 \leq y \leq 0,30$$

$$x + y \leq 0,90.$$

5 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque $10 \leq n \leq 12$.

3ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizados porque $0,05 \leq y \leq 0,25$.

10 4ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizados porque $x = 0$ y porque el aluminato está exento de galio.

5ª.- Perfeccionamientos introducidos en pantallas luminiscentes.

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

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

Madrid, - 2 FEB. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu

Per Forar.

30-1-76

MFM