



ESPAÑA

ES

11

21

22

NUMERO

441.374

FECHA DE PRESENTACION

29-9-75

A 1

P.- 61.362
PHN 7741

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
7412918	1-10-74	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01J	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UNA PANTALLA LUMINISCENTE, EN PARTICULAR UNA PANTALLA INTENSIFICADORA DE IMAGEN DE RAYOS X".

71 SOLICITANTE (S)
N.V. PHILIPS'GLCELLAMPENFABRIEKEN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda.

72 INVENTOR (ES)
Albert Leendert Nicolaas Stevels y Agnes Désirée Maria Schrama-de Pauw.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG

La presente invención se refiere a una pantalla
luminiscente provista de un fluorohaluro luminiscente de
metal alcalinotérreo activado por europio bivalente. La in-
vención se refiere en particular a tal pantalla en forma de
5 pantalla intensificadora de imagen de rayos X, y al propio
fluorohaluro luminiscente de metal alcalinotérreo.

Dicho fluorohaluro de metal alcalinotérreo se
puede definir por la fórmula general Me_nX , donde Me repre-
senta uno o más de los metales alcalinotérreos Ba y Sr, y
10 X representa uno o más de los halógenos Cl, Br e I. La es-
tructura cristalina de estos materiales se conoce como es-
tructura de $PbFCl$, y tiene simetría tetragonal. Por la so-
licitud de patente holandesa 7.206.945 se sabe que estos
fluorohaluros son materiales luminiscentes muy eficaces cuan-
15 do se activan con europio bivalente. El europio reemplaza a
una parte del metal alcalinotérreo en la retícula básica
del fluorohaluro. Los fluorohaluros luminiscentes conocidos
se pueden excitar muy satisfactoriamente por radiación ul-
travioleta y por electrones y rayos X. La distribución es-
20 pectral de la radiación emitida consiste en una banda estre-
cha (valor mitad de la anchura aproximadamente 30 nm) cuyo
máximo está en general a aproximadamente 380 nm. Para los
materiales que contienen una cantidad considerable de yodo,
el máximo de emisión se desplaza a longitudes de onda más
25 largas. Específicamente, para el fluoroyoduro se halla este

máximo a aproximadamente 410 nm. Se halló que en estos materiales hasta 20% en moles del Ba y Sr representados por Me se pueden reemplazar por Ca, mientras se conserva la estructura cristalina.

5 Un uso importante de los fluorohaluros conocidos, activados por europio bivalente, se halla en las llamadas pantallas intensificadoras de imagen de rayos X. Tales pantallas intensificadoras comprenden un material que tiene efecto luminiscente bajo irradiación con rayos X, y sirven para acortar el tiempo de exposición cuando se toman imágenes de rayos X sobre material fotográfico. En general, toman la forma de casetes de película que contienen un soporte que está revestido con el material luminiscente y que, durante la toma de la imagen de rayos X, está en contacto con la película fotográfica. Los fluorohaluros luminiscentes conocidos, cuando se excitan por rayos X, tienen un flujo luminoso muy alto que puede ser de hasta 5 veces el del wolframato cálcico conocido, que se usa frecuentemente en pantallas intensificadoras de imagen de rayos X.

10

15

20 Una desventaja sería de los fluorohaluros conocidos activados con europio bivalente, en particular cuando esos materiales se usan en pantallas intensificadoras de imagen de rayos X, es que tienen un alto nivel de brillo residual. Esto quiere decir que al cesar la excitación los materiales muestran un brillo residual de intensidad rela

tivamente alta, durante un tiempo relativamente largo. Dicho nivel de brillo residual para estos materiales puede ser, por ejemplo, de 20 a 100 veces el del wolframato cálcico conocido. El brillo residual del material luminescente en una pantalla intensificadora es particularmente inconveniente, debido a que durante algún tiempo tras la exposición cualquier movimiento de la pantalla en relación a la película fotográfica (por ejemplo cuando se abren los casetes de película) da como resultado una imagen borrosa. Un inconveniente aún más serio es que, debido al brillo residual, se han de observar unos tiempos de espera considerables antes de que se pueda poner una película nueva en la casete.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una pantalla luminescente que contiene un fluorohaluro activado por europio bivalente, cuyo nivel de brillo residual está apreciablemente reducido.

En una pantalla luminescente según la invención se dispone un fluorohaluro luminescente de metal alcalinotérreo activado por europio bivalente, y se caracteriza porque el fluorohaluro contiene samario y tiene una composición definida por la fórmula $Me_{1-p-q}Eu_pSm_qFX$, donde Me representa al menos uno de los metales alcalinotérreos Ba y Sr, aunque hasta 20% en moles de estos metales puede estar reemplazado por Ca, y X representa al menos uno de los halógenos:

Cl, Br e I, y $0,001 \leq p \leq 0,20$, $0,0001 \leq q \leq 0,10$ y $0,02 \leq q/p \leq 0,50$.

Se halló inesperadamente que la adición de una pequeña cantidad de samario al fluorohaluro produce una caída considerable del nivel de brillo residual del material luminiscente. Los experimentos han mostrado que se puede alcanzar el nivel de brillo residual del CaWO_4 , o incluso un nivel más bajo, de manera que se puede utilizar totalmente el alto flujo luminoso de los materiales según la invención. En los materiales según la invención el samario, exactamente igual que el activador de europio, reemplaza a una parte del metal alcalinotérreo en la retícula de fluorohaluro. Una ventaja de los materiales según la invención es que la eficacia de estos materiales no se reduce, o solo se reduce muy poco, por la adición de samario. Se debe mencionar que es conocida la activación de fluorohaluros de metal alcalinotérreo con elementos de tierra rara. La memoria descriptiva de la patente alemana 1.215.257 describe, entre otras cosas, el uso de samario en dichas retículas básicas. En los materiales descritos, el samario tiene la función de activador, y por tanto, por excitación, se obtiene la emisión característica del samario, en el intervalo espectral comprendido entre aproximadamente 550 nm y 850 nm. En los materiales según la invención que tienen una composición definida por la anterior fórmula general y satisfacen las condiciones anteriores, el samario solo sirve para reducir el nivel de brillo residual, y se halla que la emisión de samario no está presente sustancialmente. El

efecto del samario en los materiales según la invención era totalmente impredecible. Además, los experimentos han mostrado que otros elementos de tierra rara distintos del samario no producen la reducción deseada del nivel de brillo residual.

5

Como los fluorohaluros descritos en la solicitud de patente holandesa 7.206.945 antes mencionada, los materiales según la invención tienen un contenido de europio, p , que está comprendido entre los valores 0,001 y 0,20, y un contenido de calcio que es como máximo 20% en moles de la cantidad total de Me. Como se verá por la fórmula y condiciones anteriores, el contenido q de samario en los materiales de la invención se elige para que esté comprendido entre 0,0001 y 0,10, ya que los valores de q de menos que 0,0001 dan una reducción muy pequeña del nivel de brillo residual, y los valores de q mayores que 0,10 dan una reducción inaceptable de la eficacia de la emisión de europio en el material luminiscente. Por la misma razón, el contenido de samario ha de ser menor que el contenido de europio; específicamente, la relación q/p se elige para que esté comprendido entre los límites de 0,02 y 0,50.

10

15

20

Se prefieren los materiales luminiscentes según la invención en los que el contenido p de europio está comprendido entre 0,01 y 0,10 y el contenido q de samario está comprendido entre 0,001 y 0,02, ya que para estos valores de

25

p y q, en general, se obtienen las combinaciones más favorables de alta eficacia y bajo nivel de brillo residual.

Otra realización ventajosa de la invención se halla en los materiales definidos por la fórmula general en la que Me es principalmente bario y X es principalmente cloro, ya que se halló que el fluorocloruro de bario tiene las mejores propiedades luminiscentes cuando se usa en pantallas intensificadoras de imagen de rayos X.

Los fluorohaluros luminiscentes según la invención se pueden preparar de las maneras conocidas para preparar materiales luminiscentes. Por ejemplo, la preparación puede partir de una mezcla de haluros que se convierte a alta temperatura en el fluorohaluro deseado, por una reacción en estado sólido. Como alternativa, los materiales se pueden obtener por coprecipitación de los haluros, seguida por un tratamiento a temperatura.

Un método preferido para preparar un fluorohaluro luminiscente según la invención se caracteriza porque se prepara una suspensión acuosa de MeF_2 que contiene 1 mol de MeX_2 en forma disuelta por mol de MeF_2 , y que puede contener además europio y samario en forma de haluro de europio y haluro de samario, respectivamente, en cantidades como máximo iguales a las cantidades deseadas en el fluorohaluro, porque se evapora la suspensión a sequedad a una temperatura de 50°C a 250°C , el producto obtenido se mezcla con la cantidad

aún requerida de haluro de europio y haluro de samario, la mezcla se somete a al menos un tratamiento a temperatura, de 600°C a 1000°C en una atmósfera débilmente reductora, y el producto de reacción obtenido tras enfriamiento se some
5 te a un tratamiento térmico final a 600°C a 850°C, en una atmósfera inerte o débilmente reductora, ya que tal método produce una reducción adicional del nivel de brillo residual de los fluorohaluros.

A continuación se describirán realizaciones de la
10 invención con referencia a los dibujos adjuntos, la única figura de los cuales es una vista en sección recta de parte de una casete de película de rayos X provista de una pantalla intensificadora de imagen de rayos X según la invención, y a los siguientes ejemplos:

15 Ejemplo 1

Se prepara una mezcla de:

8,765 g de BaF₂
12,240 g de BaCl₂ · 2H₂O
1,374 g de EuCl₃
20 0,280 g de SmCl₃

Esta mezcla se calienta dos veces en un crisol de cuarzo, las dos veces durante una hora, a una temperatura de 800°C, en una atmósfera débilmente reductora (una corriente de nitrógeno que contiene 0,5% en vol. de hidrógeno). El
25 producto resultante se somete a un tercer tratamiento a temperatura, a una temperatura de 850°C, de nuevo en dicha at-

mósfera durante una hora. Tras enfriar el producto, que tiene una composición definida por la fórmula $Ba_{0,94}Eu_{0,05}Sm_{0,01}FCl$, está listo para uso. Si este material se usa en una pantalla intensificadora de imagen de rayos X, se halla que con
5 excitación por rayos X bajo condiciones normales se obtiene un flujo luminoso que es el doble que el del conocido wolfrato cálcico. El nivel de brillo residual de las pantallas provistas del fluorohaluro según la invención es sustancialmente igual al de las pantallas de $CaWO_4$.

10 Si las cantidades de cloruros dadas en el ejemplo anterior se reemplazan por cantidades equivalentes de bromuros, y se sigue el método descrito en el Ejemplo 1, se obtiene un material de composición definida por la fórmula $Ba_{0,94}Eu_{0,05}Sm_{0,01}FBr$. Se halla que este fluorobromuro produce un flujo luminoso que es aproximadamente 10% mayor que el
15 producido por el fluorocloruro del Ejemplo 1; sin embargo, tiene un nivel de brillo residual de aproximadamente dos veces más.

Ejemplo 2

20 Una cantidad de 8,765 g de BaF_2 se añade a agua y se suspende por agitación. En la suspensión se disuelven 12,240 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Luego se evapora la suspensión a sequedad a una temperatura de 170°C. El material resultante consiste en $BaFCl$, y tiene la estructura cristalina de $PbFCl$. El $BaFCl$ se mezcla con 1,374 g de $EuCl_3$ y 0,280 g de
25 $SmCl_3$, y luego se calienta a 900°C en un crisol de cuarzo,

en un horno, en una atmósfera débilmente reductora (nitrógeno que contiene 0,7% en volumen de hidrógeno), durante una hora. Tras enfriar, el producto se muele en un molino de bolas y luego se somete a un tratamiento térmico final a 750°C, en nitrógeno, durante una hora. Tras enfriar, el producto, que tiene una composición definida por la misma fórmula que el producto preparado por el método del Ejemplo 1, está listo para uso. Se halla que el flujo luminoso del material luminescente resultante es el doble que el del CaWO_4 , y el nivel de brillo residual es aproximadamente igual al del CaWO_4 .

El dibujo muestra esquemáticamente una vista en sección recta de una parte de una casete de película de rayos X provista de una pantalla intensificadora de imagen de rayos X según la invención. En el dibujo, el número de referencia 1 indica una tapa de casete, y 2 un fondo de casete. La casete contiene una película 3 de rayos X revestida con una emulsión sensible por ambos lados. En los dos lados de la película 3 se halla una pantalla intensificadora según la invención, concretamente una primera pantalla 4 y una segunda pantalla 5. La pantalla 4 intensificadora comprende un soporte 6, hecho por ejemplo de papel, que sobre la superficie enfrentada a la película está revestido con una capa 7 luminescente. La pantalla 5 intensificadora comprende también un soporte 8, revestido en la superficie enfrentada a la película con una capa 9 luminescente. Las capas 7 y 9 consis-

ten en un fluorohaluro luminiscente de metal alcalinotérreo activado por Eu^{2+} y que contiene Sm, según la invención, y cuando se está haciendo la imagen de rayos X entran en con tacto con la película 3.

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 una pantalla luminiscente, en particular una pantalla intensificadora de imagen de rayos X, provista de un fluorohaluro luminiscente de metal alcalinotérreo activado por europio bivalente, caracterizados porque el fluorohaluro contiene samario y tiene una composición definida por la fórmula $\text{Me}_{1-p-q}\text{Eu}_p\text{Sm}_q\text{FX}$, donde Me representa al menos uno de los metales alcalinotérreos bario y estroncio, aunque hasta 20% en moles de estos metales puede estar reemplazado por calcio, donde X representa al menos uno de los halógenos cloro, bromo y yodo, y $0,001 \leq p \leq 0,20$, $0,0001 \leq q \leq 0,10$ y $0,02 \leq q/p \leq 0,50$.

25

2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación
1ª, caracterizados porque $0,01 \leq p \leq 0,10$ y $0,001 \leq q$
 $\leq 0,02$.

5

3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación
1ª o 2ª, caracterizados porque Me es principalmente bario
y X es principalmente cloro.

4ª.- Perfeccionamientos introducidos en una pan-
talla luminiscente, en particular una pantalla intensifi-
cadora de imagen de rayos X.

10

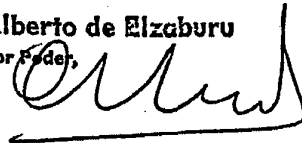
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y con
los fines que se han especificado.

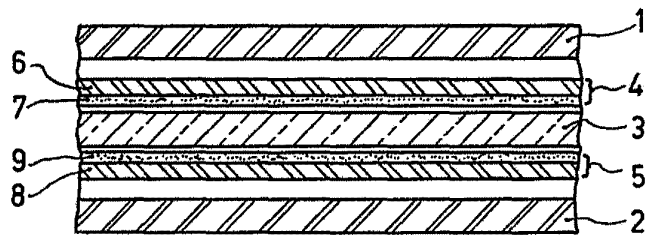
Esta Memoria consta de doce hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 22.FEB.1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Fedet.





Alberto de Elzaburu

Ing.