



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 275**

51 Int. Cl.:  
**C09K 11/71** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06761313 .3**

96 Fecha de presentación : **22.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1900789**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2008**

54 Título: **Material luminescente de larga persistencia con sustratos compuestos y su método de fabricación.**

30 Prioridad: **01.07.2005 CN 2005 1 0079900**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.04.2011**

73 Titular/es: **SICHUAN SUNFOR LIGHT Co. Ltd.**  
**Western High-Tech Zone**  
**Chengdu, Sichuan 611731, CN**

72 Inventor/es: **Zhang, Ming;**  
**Zhang, Li;**  
**Zhang, Xiaolei y**  
**Zhang, Qiang**

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

**ES 2 357 275 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material luminiscente de larga persistencia con sustratos compuestos y su método de fabricación.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un material compuesto fosforescente de luminiscencia persistente como el sustrato y el método de fabricación del mismo, particularmente al material fosforescente de luminiscencia ultra persistente y altamente resistente al agua, que posee una gran luminosidad.

10 **Descripción de la técnica relacionada**

El material fosforescente de luminiscencia persistente es una especie de material irradiado por luz del sol u otra fuente de luz, tal como ZnS: Cu (emisión de luz verde) o CaS: Bi (emisión de luz azul-morada) o ZnCdS: Cu (emisión de luz naranja-amarilla). Esta especie de sulfuro tiene un tiempo de luminiscencia corto, propiedades inestables, una fotoestabilidad pobre y corta duración. No obstante, fundamentalmente no debe ser utilizado al aire libre. Incluso en el caso de ser utilizado como panel de reloj, solo podría satisfacer las necesidades a lo largo de solamente 20-30 minutos en el tiempo de luminiscencia.

En el pasado, se desarrolló otro fósforo de almacenamiento de luz que contiene un material radiactivo, que puede ser auto-luminoso durante un largo periodo de tiempo. Pero el material radiactivo es sabido que es una fuente peligrosa de contaminación. Causaría serios daños en los organismos humanos y en el medio ambiente. Por eso, su uso ha sido prohibido internacionalmente.

A principios de los años 90 se desarrolló un material fosforescente con una luminiscencia duradera estimulada por luz. Por ejemplo, un material fosforescente de larga luminiscencia con fórmula general  $m(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ , ha sido revelado en CN1053807A, pero no tendría la suficiente duración de luminiscencia ni luminosidad.

Además, el material fosforescente de larga luminiscencia de aluminato de metal alcalino-térreo activado por  $\text{Eu}^{2+}$  descrito en las Patentes US5370303 y US424006, y patentes japonesas n° JP8-73845, JP8-127772 muestra una mayor luminosidad y más tiempo de luminiscencia, no obstante, los bloques de sinterización son difíciles de romper, dando como resultado una gran depresión de polvo luminoso debido a la excesivamente alta temperatura de sinterización, o alta temperatura de sinterización reducida por la introducción excesiva de ácido bórico. Al mismo tiempo, debido a que la mezcla de gas  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  es utilizada, la seguridad operacional no es buena y la dificultad de equipamiento se ve aumentada. También podemos observar que la necesidad del calentador resulta más estricta debido a una temperatura de sinterización excesivamente alta, lo que provoca que el coste se vea incrementado.

En los últimos años, la propiedad de la luminiscencia de los materiales fosforescentes basados en sustrato aluminato está mejorando constantemente gracias a los incesantes esfuerzos de la gente. Pero como se ha descrito anteriormente, los problemas, tales como la alta temperatura durante el proceso de producción, una gran dureza de la voluminosidad del producto, los cuáles son difíciles de romper, siempre dejan a la gente perpleja.

El documento CN1307082A nos enseña un método de fabricación para un material inorgánico luminiscente de larga luminiscencia donde un material luminiscente de óxido inorgánico del elemento del grupo principal IIA, IIIA, coactivado por iones raros de la tierra con la fórmula de  $a\text{MO} \cdot b\text{N}_2\text{O}_3 \cdot x\text{RO} \cdot y\text{TR}_2\text{O}_3$  ha sido descrito, donde M es uno o más elementos seleccionados de Sr, Ca, Mg, Zn; la N es uno o más elementos de B, Al, Ga, Sc; R es uno o más elementos seleccionados de Eu, Sm, Yb; TR es uno o más elementos de La, Pr, Y, Nd, Dy, Er, Tm, Ho, y  $0,5 \leq a \leq 5,0, 0,5 \leq b \leq 7,0, 0,0001 \leq x \leq 0,5, 0,0001 \leq y \leq 0,5$ . Dicho método está provisto rellenando  $\text{NH}_3$  o añadiendo gránulos de carbono a los oxalatos triturados, carbonatos o hidróxidos correspondientes al óxido y el 0.1-1% (peso) basado en el azufre en los materiales totales, y estando sinterizados a 1200-1400°C durante 2-5 horas. Los materiales obtenidos pueden ser luego procesados por silicato sódico o silicato de potasio, o por silicona de metilo. El material inorgánico luminiscente con la fórmula general anteriormente mencionada preparada por el método anterior tiene la característica de una rápida alteración causada por una luz tenue. Debido a una calcinación con una temperatura relativamente baja, el material obtenido es fácil de ser triturado para obtener el polvo luminiscente con gránulos finos, y tiene una buena resistencia al agua para satisfacer las necesidades de la pintura de agua sustancialmente. No obstante, la luminosidad de la fluorescencia y la resistencia al agua del producto obtenido todavía no pueden satisfacer las necesidades en cuanto a almacenamiento a largo plazo. A pesar de las desventajas mencionadas, la presente invención logra que la pintura de agua no cambie su propiedad de luminiscencia a pesar de que sea almacenada durante un largo periodo. Por lo tanto, la presente invención tiene como objetivos proporcionar un material fosforescente de una luminiscencia ultra persistente con estabilidad en el agua durante un periodo de tiempo mayor y una mayor luminosidad fluorescente.

**Breve resumen de la invención**

En un primer aspecto, la presente invención comprende un material fosforescente de luminiscencia ultra persistente, que comprende un fósforo representado con la fórmula



## ES 2 357 275 T3

donde

M es al menos uno de Ca, Mg, Ba, Sr, Zn; R es al menos uno de Eu, Sm, Yb, Pr y Nd; TR es al menos uno de La, Y, Nd, Di, Er, Ce, Ho;  $y, a, b, c, d, f, x, y, z$  es el número de mol, donde,

- 5  $0.01 \leq a \leq 8$ , preferiblemente  $0.01 \leq a \leq 5$
- $0.01 \leq b \leq 6$ ; preferiblemente  $0.01 \leq b \leq 1.5$ ;
- 10  $0.01 \leq c \leq 2$ ; preferiblemente  $0.01 \leq c \leq 1$ ;
- $0.01 \leq d \leq 7$ ; preferiblemente  $0.01 \leq d \leq 5$ ;
- $0.01 \leq f \leq 7$ ; preferiblemente  $0.01 \leq f \leq 5$ ;
- 15  $0.0001 \leq x \leq 0.5$ , preferiblemente  $0.0001 \leq x \leq 0.01$
- $0.001 \leq y \leq 0.5$ , preferiblemente  $0.001 \leq i \leq 0.01$
- 20  $0.001 \leq z \leq 0.2$ , preferiblemente  $0.001 \leq z \leq 0.1$ .

En un segundo aspecto, la presente invención comprende un método de fabricación para el material fosforescente de luminiscencia ultra persistente de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo los pasos siguientes:

- 25 1) usar óxidos, carbonatos, oxalatos, nitratos o hidróxidos de M como materia prima de M; azufre como materia prima de S; pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ), dihidrógeno fosfato de amonio ( $NH_4H_2PO_4$ ) como materia prima del fósforo; dióxido de silicio como materia prima de la silicona; alúmina, hidróxido de aluminio como una materia prima de la alúmina; óxidos de R como la materia prima de RO; óxidos de los elementos correspondientes para TR como la materia prima de  $TR_2O_3$ ; la proporción en peso de estas materias primas satisfaciendo la relación anterior de  $a, b, c, d, f, x, y, z$ ; y también Urea, la proporción molar de urea a M es 0.1-1:1

LiCl, la proporción molar de LiCl a M es 0.0165-1:1;

- 35 2) Mezclar las materias primas anteriores íntegramente, rellenando  $NH_3$  o añadiendo gránulos de carbono en la mezcla, calcinando a 1200-1450°C durante 1-4 horas.

40 En un tercer aspecto, la presente invención comprende un artículo, que consta de materiales fosforescentes de luminiscencia ultra persistente mencionados anteriormente. Preferiblemente, dicho artículo es una especie de material cerámico, que se puede obtener por el calcinamiento de los materiales fosforescentes de luminiscencia ultra persistente y materia prima cerámica a 500-1000°C.

45 Específicamente, el método de fabricación para dicho material fosforescente de luminiscencia ultra persistente comprende mezclar el anteriormente mencionado óxido, hidróxido o nitrato, azufre (azufre refinado o azufre sublimado) con urea adicionada al mismo íntegramente durante 8-12 horas, luego calcinarlo a 1200-1450°C durante 1-4 horas en condiciones reductivas tal como  $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$  o C (carbono).

50 El cuerpo sinterizado de material fosforescente con bloques sueltos se puede obtener enfriando el material fosforescente sinterizado en aire. El polvo del material fosforescente con tamaño de partícula uniforme (su finura puede alcanzar la escala de nanómetro) se puede obtener con una machacadora de mandíbulas, rodillo aplastante, molino de chorro o con una pantalla de vibración ultrasónica. La superficie del producto obtenido es posteriormente procesada por el tratamiento revestido de superficie con el 0.1-2% de concentración (peso) de ortosilicato de etilo o aceite de silicona de metilo lo que provoca la alta luminosidad, la luminiscencia ultra persistente en la presente invención y los polvos luminiscentes con tamaño de partícula uniforme, también podemos lograr una excelente resistencia al agua.

55 Comparado con los métodos convencionales, el material luminiscente de la presente invención es de bloques sueltos, fácil de ser triturado y el producto obtenido tiene un tamaño de partícula uniforme. Además, el producto tiene la buena propiedad excitada por una luz tenue, una alta luminosidad luminiscente y una luminiscencia duradera. Por otra parte, el producto de la presente invención tiene una buena resistencia al agua y es muy práctico.

60 El material fosforescente de luminiscencia ultra persistente de la presente invención es un material con sustratos compuestos inorgánicos luminiscentes con una propiedad luminiscente superior a la del material fosforescente basado en sustrato de aluminato. Este material fosforescente tiene malla cristalina poliédrica y puede ser estimulado rápidamente bajo luz tenue (1-3 segundos). Además, el compuesto obtenido del material fosforescente de larga luminiscencia con sustratos de tamaño de una partícula muy pequeña (tal como la escala de nanómetro) todavía tiene una alta luminosidad y propiedades de luminiscencia ultra persistente. También hay que añadir, que esta materia tiene la excelente

## ES 2 357 275 T3

propiedad de ser resistente al agua. Además, el material fosforescente con múltiples sustratos de luminiscencia ultra persistente de la presente invención también es resistente al calor, lo que significa que se puede combinar con materiales cerámicos y calcificados a 500-1000°C para producir segmentos luminiscentes cerámicos con luminosidad de luminiscencia insensible.

5

### Descripción detallada de formas de realización preferidas de la invención

La invención estará ilustrada más detalladamente con referencia a los siguientes ejemplos, pero se debe entender que la presente invención no está limitada a los mismos.

10

En los siguiente ejemplos, las especificaciones de los reactivos usados son prioritariamente puros, y S es azufre refinado.

15

#### Ejemplo 1

##### Materias primas

20

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia Prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
SrCO <sub>3</sub>	57.8Kg	0.3915	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.6Kg	0.5013
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8Kg	0.008	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1Kg	0.0083
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3.7Kg	0.0599	S	1.7Kg	0.05431
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.4Kg	0.0451	LiCl	0.7Kg	0.0163
Urea	0.5Kg	0.0083	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7Kg	0.0021
MnCO <sub>3</sub>	0.5Kg	0.0044	SiO <sub>2</sub>	12Kg	0.1997

25

30

35

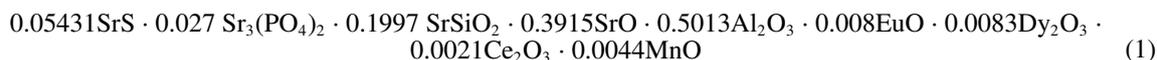
40

45

#### Método

Los materiales con las proporciones mencionadas arriba son mezclados íntegramente, luego puestos en crisol de corindón e introducidos en gas NH<sub>3</sub> a 1450, y luego calcinados durante 1.5 horas en este entorno. Luego, los materiales obtenidos son molidos al tamaño de 10-50 um por el molino de chorro para obtener el polvo luminiscente. La fórmula general del producto es:

50



55

Los polvos luminiscentes obtenidos son puestos en la solución con ortosilicato de etilo: etanol=100:2, agitados íntegramente y secados a 200°C, tamizados para obtener material fosforescente con excelente resistencia al agua, alta luminosidad inicial y luminiscencia de larga duración. El producto obtenido con el valor máximo de emisión de 530 nm es iluminante verde amarillento. Estimulado por una fuente de luz de 200 LX, el tiempo en el que la luminosidad se reduce a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 70 h. Las propiedades principales en comparación con los productos conocidos están catalogados en la tabla 1.

60

65

## ES 2 357 275 T3

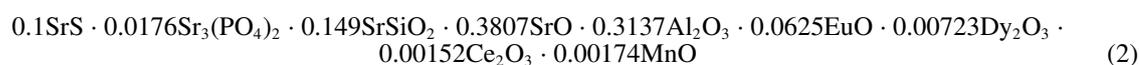
### Ejemplo 2

#### Materias primas

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
SrCO <sub>3</sub>	56.2	0.3807	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	0.3137
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	0.00625	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	0.00723
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3.2	0.0517	S	3.2	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	0.0352	LiCl	0.4	0.0094
Urea	0.2	0.003	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.00152
MnCO <sub>3</sub>	0.6	0.00174	SiO <sub>2</sub>	9	0.149

#### Método

El método del ejemplo 1 se repite excepto que la calcinación se realiza a 1400°C durante dos horas. La fórmula general de polvo luminiscente obtenido así es:



El proceso con ortosilicato de etilo: etanol = 100:2 se realiza de la misma manera que en el ejemplo 1.

El producto obtenido con el valor máximo de emisión de 530 nm es iluminante verde amarillento. Cuando la fuente de luz de 200 LX lo estimula, el tiempo al que luminosidad se reduce a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 66 h. Las propiedades principales en comparación con los productos conocidos están catalogados en la tabla 1.

### Ejemplo 3

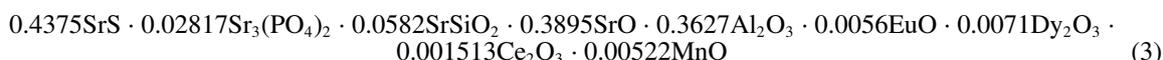
#### Materias primas

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
SrCO <sub>3</sub>	57.5	0.3895	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	0.3627
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.98	0.0056	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.65	0.0071
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	0.0647	S	14	0.4375
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	0.05635	LiCl	0.35	0.00825
Urea	0.5	0.008	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.001513
MnCO <sub>3</sub>	0.6	0.00522	SiO <sub>2</sub>	7	0.1165

## ES 2 357 275 T3

### Método

El método del ejemplo 1 se repite excepto que la calcinación se realiza a 1400°C durante tres horas. La fórmula general del polvo luminiscente obtenido es:



Se ha realizado el consiguiente proceso con ortosilicato de etilo:etanol=100:2 de la misma manera que en el ejemplo 1.

El producto obtenido con valor máximo de emisión de 530 nm es un iluminante verde amarillento. Cuando la fuente de luz de 200 LX lo estimula, el tiempo en el que la luminosidad se reduce a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 65 h. Propiedades principales comparadas con los productos conocidos están catalogadas en la tabla 1.

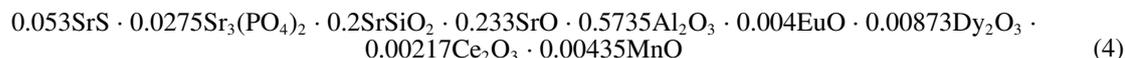
### Ejemplo 4

#### Materias primas

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
SrCO <sub>3</sub>	34	0.233	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.5	0.5735
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.44	0.00409	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	0.00831
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3.7	0.5986	S	1.7	0.053
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.4	0.045	LiCl	0.7	0.0165
Urea	0.5	0.008	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.00213
MnCO <sub>3</sub>	0.5	0.00435	SiO <sub>2</sub>	12	0.2

### Método

El método del ejemplo 1 se repite excepto que la calcinación se realiza a 1450°C durante 3 h. La fórmula general del polvo luminiscente obtenido es:



Además, el proceso con ortosilicato de etilo: etanol = 100:2 se realiza de la misma manera que en el ejemplo 1.

El producto obtenido es azul iluminante. Cuando lo estimulamos con una fuente de luz de 200 LX, el tiempo en el que la luminosidad se ve reducida a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 70 h. Las propiedades principales en comparación con los productos conocidos están catalogadas en la tabla 1.

## ES 2 357 275 T3

### Ejemplo 5

#### *Materias primas*

5

10

15

20

25

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
SrCO <sub>3</sub>	24	0.1625	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.7	0.5264
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	0.0051	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	0.00723
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3.2	0.05177	S	3.2	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	0.0352	LiCl	0.4	0.0094
Urea	0.2	0.0033	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.00435
MnCO <sub>3</sub>	0.6	0.00522	SiO <sub>2</sub>	6	0.1

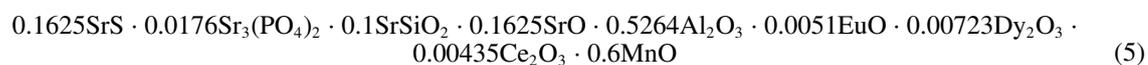
30

#### *Método*

El método del ejemplo 1 se repite excepto que calcinación es realizada a 1400°C durante tres horas.

35

La fórmula general del polvo luminiscente obtenido es:



40

Además, el proceso con ortosilicato de etilo: etanol = 100:2 se realiza de la misma manera que en el ejemplo 1.

45

El producto obtenido es azul iluminante. Cuando lo estimulamos con una fuente de luz de 200 LX, el tiempo en el que la luminosidad se ve reducida a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 66 h. Las propiedades principales en comparación con los productos conocidos están catalogadas en la tabla 1.

### Ejemplo 6

#### *Materias primas*

50

55

60

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
SrCO <sub>3</sub>	33	0.2235	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	0.5784
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	0.005317	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.65	0.0071

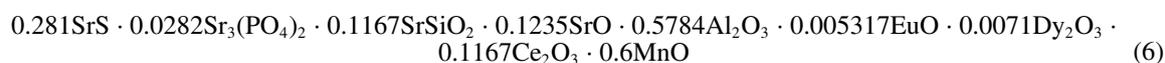
65

ES 2 357 275 T3

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	0.0647	S	9	0.281
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	0.0564	LiCl	0.35	0.00825
Urea	0.5	0.00833	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.00435
MnCO <sub>3</sub>	0.6	0.00423	SiO <sub>2</sub>	7	0.1167

Método

El método del ejemplo 1 se repite excepto que calcinación es realizada a 1400°C durante 3 h. La fórmula general del polvo luminiscente obtenido es:



Además, el proceso con ortosilicato de etilo: etanol = 100:2 se realiza de la misma manera que en el ejemplo 1.

El producto obtenido con el valor máximo de emisión de 530 nm es verde amarillento iluminante. Cuando lo estimulamos con una fuente de luz de 200 LX, el tiempo en el que la luminosidad se ve reducido a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 65 h. Las propiedades principales en comparación con los productos conocidos están catalogadas en la tabla 1.

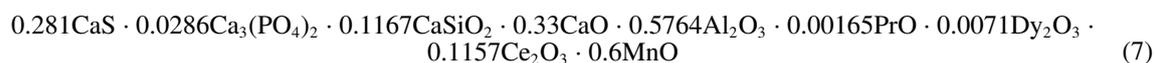
Ejemplo 7

Materias primas

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
CaCO <sub>3</sub>	33	0.33	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	0.5784
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1.68	0.00165	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.65	0.0071
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	0.0647	S	9	0.281
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	0.0564	LiCl	0.35	0.00825
Urea	0.5	0.00833	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.00435
MnCO <sub>3</sub>	0.6	0.00423	SiO <sub>2</sub>	7	0.1167

Método

El método del ejemplo 1 se repite excepto que la calcinación es realizada a 1400°C durante 3 h. La fórmula general del polvo luminiscente obtenido es:



## ES 2 357 275 T3

Además, el proceso con ortosilicato de etilo: etanol = 100:2 se realiza de la misma manera que en el ejemplo 1.

El producto obtenido es morado iluminante. Cuando lo estimulamos con una fuente de luz de 200 LX, el tiempo en el que la luminosidad se ve reducida a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 65 h. Las propiedades principales en comparación con los productos conocidos están catalogados en la tabla 1.

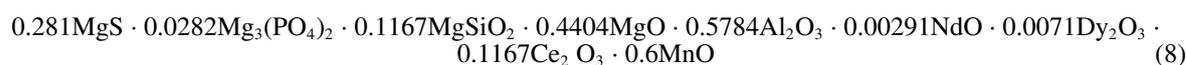
### Ejemplo 8

#### 10 *Materias primas*

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
MgCO <sub>3</sub>	37	0.4404	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	0.5784
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	0.00291	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.65	0.0071
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	0.0647	S	9	0.281
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	0.0564	LiCl	0.35	0.00825
Urea	0.5	0.00833	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.00435
MnCO <sub>3</sub>	0.6	0.00423	SiO <sub>2</sub>	7	0.1167

#### *Método*

El método del ejemplo 1 se repite excepto que la calcinación es realizada a 1400°C durante 3 h. La fórmula general del polvo luminiscente obtenido es:



Además, el proceso con ortosilicato de etilo: etanol = 100:2 se realiza de la misma manera que en el ejemplo 1.

El producto obtenido es el glauco iluminante. Cuando lo estimulamos con una fuente de luz de 200 LX, el tiempo en el que la luminosidad se ve reducida a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 65 h. Las propiedades principales en comparación con los productos conocidos están catalogadas en la tabla 1.

## ES 2 357 275 T3

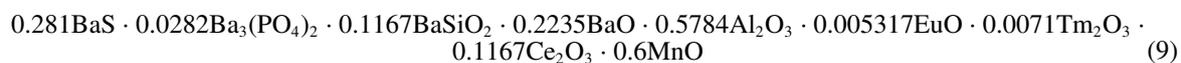
### Ejemplo 9

#### Materias primas

Materia prima	Dosificación (g)	Dosificación (mol)	Materia prima	Dosificación (Kg)	Dosificación (mol)
BaCO <sub>3</sub>	36.5	0.2235	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	0.5784
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	0.005317	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.65	0.0071
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	0.0647	S	9	0.281
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	0.0564	LiCl	0.35	0.00825
Urea	0.5	0.00833	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.00435
MnCO <sub>3</sub>	0.6	0.00423	SiO <sub>2</sub>	7	0.1167

#### Método

El método del ejemplo 1 se repite excepto que la calcinación es realizada a 1400°C durante 3 h. La fórmula general del polvo luminiscente obtenido es:



Además, el proceso con ortosilicato de etilo: etanol = 100:2 se realiza de la misma manera que en el ejemplo 1.

El producto obtenido con el valor máximo de emisión de 530 nm es verde iluminante. Cuando lo estimulamos con una fuente de luz de 200 LX, el tiempo en el que la luminosidad se ve reducida a 0.32 mcd/m<sup>2</sup> es 65 h. Las propiedades principales en comparación con los productos conocidos están catalogadas en la tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 357 275 T3

Índice de propiedad	Luminosidad luminiscencia (unidad)	Tiempo Luminiscencia (hora)	pH en agua	Granularidad D50 (µm)
Producto				
Ejemplo 1	170	70	7-8 (estable)	10-13
Ejemplo 2	150	66	7-8 (estable)	10-13
Ejemplo 3		65		
Ejemplo 4	140	70	7-8 (estable)	10-13
Ejemplo 5		66		
Ejemplo 6		65		
Ejemplo 7		65		
Ejemplo 8		65		
Ejemplo 9		65		
Producto en CN1307082A (ejemplo)	120-150	55-65	7-8 (estable)	
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> Dy <sup>3+</sup>	100	48	13.5 (descompuesto en una hora)	> 30

Evidentemente, comparándolo con el producto existente, la luminosidad de la luminiscencia y el tiempo de luminiscencia del producto de la presente invención han sido sustancialmente mejorados. En cuanto a la estabilidad en el agua, el producto de la presente invención puede ser eficazmente combinado con pinturas de agua, tintas de impresión etc tras ser procesado por cualquier material altamente molecular. El área de aplicación es más extenso.

Ejemplo 10

La tabla 2, muestra las propiedades termorresistentes del producto (de la presente invención y CN1307082A) cuando se combina con un vidriado cerámico. En tabla 2, se puede observar que en las anteriores invenciones, cuando se combinaba con vidriado cerámico, debido a las propiedades de los materiales luminiscentes del producto, la propiedad de luminiscencia se reducía con el aumento de la temperatura debido a la baja resistencia a la temperatura cuando las cerámicas eran expuestas al calor. Los productos luminiscentes cerámicos producidos por el vidriado cerámico en combinación con el material de luminiscencia producido en la presente invención tiene termoestabilidad superior, con pocos cambios en la propiedad luminiscente al exponerlo a temperaturas altas.

TABLA 2

Temperatura°C		500	700	800	900	1000	1100	1200
Índice más bajo de la propiedad de luminiscencia	Presente Invención	2%	5%	12%	17%	22%	30%	50%
	CN 1307082A	2%	5%	17%	27%	40%	60%	80%

**Referencias citadas en la descripción**

*Esta lista de referencias citada por el solicitante ha sido recopilada exclusivamente para la información del lector. No forma parte del documento de patente europea. La misma ha sido confeccionada con la mayor diligencia; la OEP sin embargo no asume responsabilidad alguna por eventuales errores u omisiones.*

**Documentos de patente citados en la descripción**

- 10 ■ CN 1053807 A [0004]
- US 5370303 A [0005]
- US 424006 A [0005]
- 15 ■ JP 8073845 A [0005]
- JP 8127772 A [0005]
- 20 ■ CN 1307082 A [0007] [0055] [0056]

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 357 275 T3

## REIVINDICACIONES

1. Material fosforescente de luminiscencia ultra persistente, que comprende un fósforo representado por la fórmula



donde M es al menos uno de Ca, Mg, Ba, Sr, Zn;

dicha R es al menos uno de Eu, Sm, Yb, Pr y Nd;

dicho TR es al menos uno de La, Y, Nd, Dy, Er, Ce, Ho;

y, *a, b, c, d, f, x, y, z* es el número de mol, donde,

$$0.01 \leq a \leq 8;$$

$$0.01 \leq b \leq 6;$$

$$0.01 \leq c \leq 2;$$

$$0.01 \leq d \leq 7;$$

$$0.01 \leq f \leq 7;$$

$$0.0001 \leq x \leq 0.5;$$

$$0.0001 \leq y \leq 0.5;$$

$$0.001 \leq z \leq 0.2.$$

2. Material fosforescente de luminiscencia ultra persistente según se reivindica en la reivindicación 1, donde dichos *a, b, c, d, f, x, y, z* respectivamente son:

$$0.01 \leq a \leq 5;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.5;$$

$$0.01 \leq c \leq 1;$$

$$0.01 \leq d \leq 5;$$

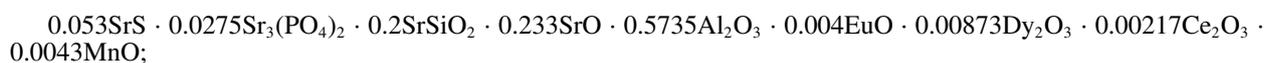
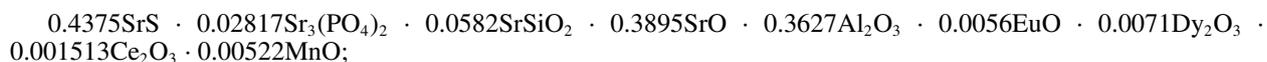
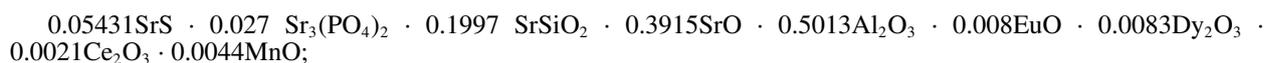
$$0.01 \leq f \leq 5;$$

$$0.0001 \leq x \leq 0.01;$$

$$0.001 \leq y \leq 0.01;$$

$$0.001 \leq z \leq 0.1.$$

3. Material fosforescente de luminiscencia ultra persistente según se reivindica en la reivindicación 1, donde dicho material fosforescente de luminiscencia ultra persistente es:



## ES 2 357 275 T3

0.1625SrS · 0.0176Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.1SrSiO<sub>2</sub> · 0.1625SrO · 0.5264Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.0051EuO · 0.00723Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.00435Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.6MnO;

5 0.281SrS · 0.0282Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.1167SrSiO<sub>2</sub> · 0.1235SrO · 0.5784Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.005317EuO · 0.0071Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.1167Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.6MnO;

0.281CaS · 0.0286Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.1167CaSiO<sub>2</sub> · 0.33CaO · 0.5764Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.00165PrO · 0.0071Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.1157Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.6MnO; o

10 0.281MgS · 0.0282Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.1167MgSiO<sub>2</sub> · 0.4404MgO · 0.5784Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.00291NdO · 0.0071Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.1167Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.6MnO.

4. Material fosforescente de luminiscencia ultra persistente, que comprende un fósforo representado por la fórmula

15 0.281BaS · 0.0282Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.1167BaSiO<sub>2</sub> · 0.2235BaO · 0.5784Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.005317EuO · 0.0071Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.1167Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.6MnO.

20 5. Método de fabricación del material fosforescente de luminiscencia ultra persistente que comprende un fósforo representado por

aMS · bM<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · cMSiO<sub>2</sub> · dMO · fAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xRO · yTR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · zMnO,

25 donde

M es al menos uno de Ca, Mg, Ba, Sr, Zn;

30 dicha R es al menos uno de Eu, Sm, Yb, Pr, Nd;

dicho TR es al menos uno de La, Y, Nd, Di, Er, Ce, &#161;eh;

y a, b, c, d, f, x, y, z es el número de mol, donde,

35 0.01 ≤ a ≤ 8;

0.01 ≤ b ≤ 6;

40 0.01 ≤ c ≤ 2;

0.01 ≤ d ≤ 7;

0.01 ≤ f ≤ 7;

45 0.0001 ≤ x ≤ 0.5;

0.0001 ≤ y ≤ 0.5;

50 0.001 ≤ z ≤ 0.2;

dicho método comprende los siguientes pasos:

1) usar óxidos, carbonatos, oxalatos, nitratos o hidróxidos de M como materia prima de M; azufre como materia prima de S; pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), dihidrógeno fosfato de amonio (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) como materia prima del fósforo; dióxido de silicio como materia prima de la silicón; alúmina, hidróxido de aluminio como una materia prima de la alúmina;

óxidos de R como materia prima de RO;

60 óxidos de los elementos correspondientes a TR como materia prima del TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; la proporción en peso de estas materias primas satisfacen la relación anterior del a, b, c, d, f, x, y, z; y también

Urea, la proporción molar de urea a M es 0.1-1:1

65 LiCl, la proporción molar de LiCl a M es 0.0165-1:1

2) Mezclar las materias primas anteriores íntegramente, rellenando el NH<sub>3</sub> o añadiendo gránulos de carbono en la mezcla, calcinando a 1200-1450°C durante 1-4 h.

## ES 2 357 275 T3

6. Método según se reivindica en la reivindicación 5, donde dichos  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  son respectivamente:

$$0.01 \leq a \leq 5;$$

5  $0.01 \leq b \leq 1.5;$

$$0.01 \leq c \leq 1;$$

10  $0.01 \leq d \leq 5;$

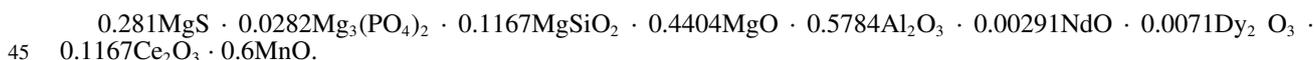
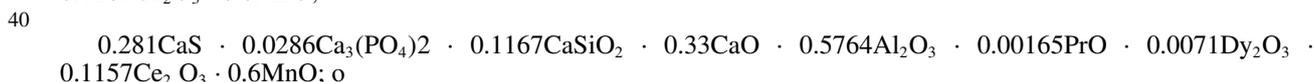
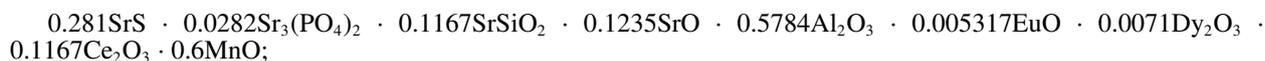
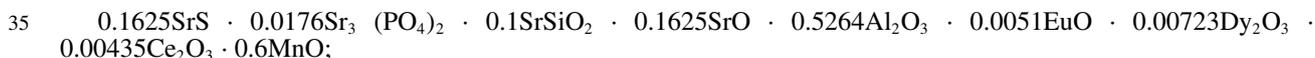
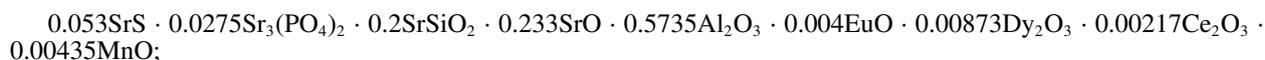
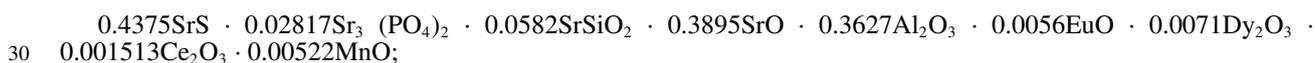
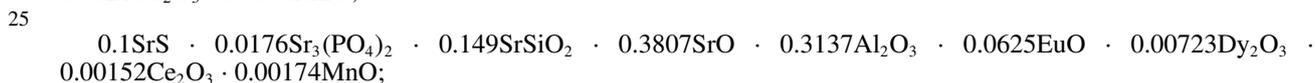
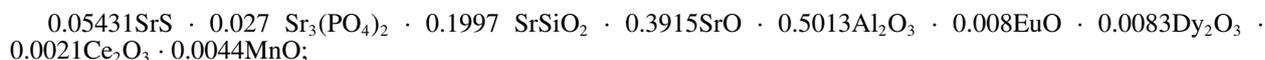
$$0.01 \leq f \leq 5;$$

$$0.0001 \leq x \leq 0.01;$$

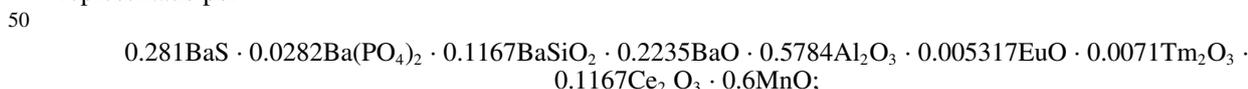
15  $0.001 \leq y \leq 0.01;$

$$0.001 \leq z \leq 0.1.$$

20 7. Método según se reivindica en la reivindicación 5, donde dicho material fosforescente de luminiscencia ultra persistente es



8. Método de fabricación del material fosforescente de luminiscencia ultra persistente que comprende un fósforo representado por



55 dicho método incluye los siguientes pasos

1) usar óxidos, carbonatos, oxalatos, nitratos o hidróxidos de Ba como materia prima de Ba; azufre como materia prima de S; pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), dihidrógeno fosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) como materia prima del fósforo; dióxido de silicio como materia prima de la silicona; alúmina, hidróxido de aluminio como una materia prima de la alúmina;

60

óxidos de Eu como la materia prima de EuO;

óxidos de los elementos correspondientes a Tm y Ce como la materia prima del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ;

65

La proporción en peso de estas materias primas satisfaciendo la relación anterior del a, b, c, d, f, x, y, Z; y también

Urea, la proporción molar de urea a Ba es 0.1-1:1

## ES 2 357 275 T3

LiCl, la proporción molar de LiCl a Ba es 0.0165-1:1

2) Mezclar las materias primas anteriores íntegramente, rellenar NH<sub>3</sub> o añadir gránulos de carbono en la mezcla, calcinando a 1200-1450°C durante 1-4 h.

5

9. Método según se reivindica en la reivindicación 5 u 8, comprende, además, el paso de disolver el material fosforescente de luminiscencia ultra persistente obtenido por calcinación y tratar la mezcla con ortosilicato de etilo o solución de aceite de silicona de metilo de 0.1-2% de concentración (peso).

10

10. Método según se reivindica en la reivindicación 9, donde dicho material fosforescente de luminiscencia ultra persistente obtenido por calcinación se puede triturar a tamaño escala de nanómetro.

15

11. Artículo, que comprende el material fosforescente de luminiscencia ultra persistente como ha sido indicado en cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 4 o el material fosforescente de luminiscencia ultra persistente preparado según el método indicado en cualquiera de las reivindicaciones de la 5 a la 10.

20

12. Artículo según se reivindica en la reivindicación 11, donde dicho artículo es cerámico y se puede preparar mediante la calcinación de dicho material fosforescente de luminiscencia ultra persistente con materias primas cerámicas juntos a 500-1000°C.

25

30

35

40

45

50

55

60

65