

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 852**

51 Int. Cl.:
C09K 11/64 (2006.01)
C09K 11/63 (2006.01)
C09K 11/62 (2006.01)
C09K 11/59 (2006.01)
C09K 11/55 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07845655 .5**
96 Fecha de presentación: **15.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2093273**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **MATERIAL LUMINISCENTE DE LARGO RESPLANDOR COACTIVADO POR TIERRA RARA MÚLTIPLE Y A PRUEBA DE AGUA.**

30 Prioridad:
20.11.2006 CN 200610022283
31.12.2006 CN 200610172187

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2011

73 Titular/es:
SICHUAN SUNFOR LIGHT CO., LTD.
NO.2 XINDA ROAD HI-TEC (WEST) ZONE
CHENGDU
SICHUAN 611731, CN

72 Inventor/es:
ZHANG, Ming y
ZHAO, Kun

74 Agente: **García Egea, Isidro José**

ES 2 368 852 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 largo resplandor coactivado por tierra rara múltiple y a prueba de agua

Campo de la Técnica

5 La presente invención se refiere a un material luminiscente de largo resplandor y, más en concreto, a un material luminiscente de largo resplandor coactivado por tierra rara múltiple con unas excelentes propiedades de luminiscencia y resistencia al agua.

Descripción del Estado de la Técnica relacionado

10 El fenómeno de largo resplandor es llamado, en el lenguaje popular, un “fenómeno luminiscente”, que ha sido conocido desde tiempos remotos. La famosa “perla luminosa”, y “pared luminosa” son simplemente minerales naturales de tipo fluorita, que pueden conservar la energía de la luz solar durante el día y emiten lentamente energía en la forma de luminiscencia por la noche, esto es, luminiscencia. Un material de largo resplandor es una clase de material que puede conservar la energía de la radiación de luz exterior tal como luz ultravioleta, luz visible o similar y, entonces, emitir lentamente la energía ahorrada en forma de luz visible a temperatura ambiente. La causa del fenómeno de resplandor largo se considera que es la apariencia del nivel de energía de impureza (nivel de energía de defecto) debida a la formación de impurezas. Durante la etapa de estimulación, el nivel de energía de impureza puede atrapar vacantes y electrones. Cuando finaliza la estimulación, estos electrones o vacantes son liberados debido al movimiento de calor que puede transferir la energía a un ion activado y hacer que éste brille. Debido a que la liberación de energía es lenta, la luminiscencia de un ion activado adquiere la característica de una luminiscencia de largo resplandor. Cuando la profundidad de la trampa es demasiado profunda, los electrones o vacancias atrapados no serán liberados exitosamente de la trampa, lo que hace demasiado débil la luminiscencia de largo resplandor. Mientras que si la profundidad de la trampa es demasiado poco profunda, la velocidad de liberación de electrones y vacantes será demasiado profunda, lo que puede hacer acortarse el tiempo del resplandor. Además de requerirse una profundidad de trampa adecuada, es importante también para los iones revestidos tener una afinidad adecuada con electrones y vacancias en la trampa. Una afinidad ni demasiado fuerte ni demasiado débil prolongará el resplandor.

15 La propiedad de largo resplandor de los materiales se basa en los tres procesos siguientes: (1) la energía luminosa puede ser conservada por la trampa en el material (2) la energía ahorrada puede ser efectivamente transferida a iones luminiscentes, (3) Esta energía debe ser liberada por medio de transición de energía de iones luminiscentes, y no ser extinguida. En consecuencia, además de iones luminiscentes, otros elementos activados auxiliares juegan un papel importante en las propiedades de resplandor y las características de los materiales.

20 En el estado de la técnica previo, hay dos tipos de materiales de resplandor prolongado, llamados sulfidos que se designan como ZnS: MAl_2O_4 aluminado de metal terroso alcalino activado por Cu y Eu^{2+} (M designa metales terroso-alcalinos). Los materiales luminiscentes de resplandor prolongado de ZnS: Cu ha sido ya usado durante varias décadas, pero estos materiales tienen una desventaja – un tiempo de resplandor relativamente más corto. Para prolongar el tiempo de resplandor, se requiere revestir con elementos radioactivos, por ejemplo Pm^{147} , Ra o similares, que tendrían un efecto negativo sobre el cuerpo humano y el medio ambiente. Adicionalmente, pueden causar la siguiente sinterización: $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{S}$ debido a la cooperación del contenido ultravioleta en la luz del sol y en el agua en el aire.

25 En años recientes, comparado con ZnS: los materiales luminiscentes Cu, los materiales luminiscentes de resplandor prolongado desarrollado de aluminio de metal terroso-alcalino activado por Eu^{2+} (Solicitud de patente china no. 91107337.X, patentes estadounidenses 5376303 y 5424006, y solicitud de patente japonesa con números de publicación 8-127772, 8-151573 y 8-151574) tienen un brillo de luminiscencia superior, más prolongado que el tiempo de resplandor, y una mejor estabilidad. Con el desarrollo de la ciencia y de la tecnología, se exigen propiedades superiores de los materiales luminiscentes, como la resistencia al agua. Pero la resistencia al agua de materiales de resplandor prolongado en el estado de la técnica previo es pobre. Para superar este hándicap, la solución común es revestir la superficie de la partícula de película a prueba de agua, pero esto puede incrementar el coste del material y puede también influir inevitablemente en la absorción y conservación de la luz. Por otro lado, aunque los materiales luminiscentes de resplandor prolongado de tierra rara de sustrato de silicato desarrollados en los años recientes tienen una mejor resistencia al agua, la brillantez de la luminiscencia y las propiedades de resplandor no son buenas.

30 La memoria de la patente estadounidense nº 6.287.993 divulga cerámicas de cristal y cristales fosforescentes de larga duración con una composición que contenga entre 30-65 mol % de SiO_2 y 20-50 mol % ZnO como ingredientes básicos y puede contener también, como activador o activador auxiliar, 0-5 mol % Ln_xO_y en donde Ln es un elemento o elementos seleccionado (s) del grupo consistente de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Mn. En un aspecto de la divulgación, las cerámicas de cristal fosforescente de larga duración tienen una composición que contiene 30-70 mol % de SiO_2 , 5-40 mol % MgO y 10-55 mol % de MO donde M es un elemento o elementos seleccionado(s) del grupo consistente en Ca, Sr y Ba como ingredientes básicos. La composición incluye ulteriormente 0.0001-5 mol % de Eu_2O_3 como un activador y 0.0001-6 mol % de Ln_2O_3 como activador auxiliar en

donde Ln es un elemento o elementos seleccionado(s) del grupo consistente de Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

Hay una tendencia, desde hace tiempo, de revestir con ácido bórico como agente de fluidificación en materiales luminiscentes de resplandor prolongado, también el ácido bórico puede ser reemplazado por otro agente de fluidificación, por ejemplo P_2O_5 o similar. Después de una gran cantidad de experimentos e investigaciones, los inventores de la presente invención encontraron que el boro, como elemento revestidor en material luminiscente de resplandor prolongado de metal terroso – alcalino, de hecho, se ajusta con la profundidad de trampa de la estructura cristaloides del aluminado de metal terroso – alcalino, que es bueno para propiedades de resplandor y resistencia al agua del material.

10 **CONTENIDO DE LA INVENCION**

El objeto de la presente invención es conseguir un material luminiscente de resplandor prolongado co – activado por múltiple tierra rara, disponiendo de una propiedad luminiscente excelente y resistencia al agua.

El material luminiscente de resplandor prolongado co – activado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, tiene una composición química descrita por la fórmula



En donde a, b, c, d, x, y y z son coeficientes (la relación molar) con intervalos de $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq b \leq 2$, $0.002 \leq c \leq 0.061$, $0.005 \leq d \leq 0.5$, $0.005 \leq x \leq 0.1$, $0.02 \leq y \leq 0.5$, y $0.005 \leq z \leq 0.05$.; M es Ca o Sr; N es Dy o Nd, mientras que Sr (o Ca), Al, Si, Ga son principales elementos matrices de sustrato y los elementos Eu, B, Dy (o Nd) son activadores.

20 La composición preferible es:

$$a=1, 1 \leq b \leq 2, 0.02 \leq c \leq 0.06, 0.005 \leq d \leq 0.01, 0.01 \leq x \leq 0.02, 0.05 \leq y \leq 0.3, 0.01 \leq z \leq 0.04.$$

La más preferible es:

$$a=1, 1 \leq b \leq 2, 0.03 \leq c \leq 0.06, 0.005 \leq d \leq 0.01, 0.01 \leq x \leq 0.02, 0.05 \leq y \leq 0.2, 0.01 \leq z \leq 0.04.$$

Por ejemplo:



Entre los materiales en bruto utilizados en el material luminiscente de resplandor prolongado co – activado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, los elementos Sr ó Ca, respectivamente, resultan de los carbonatos u óxidos de Estroncio o Calcio; Al resulta del óxido o del hidróxido de Aluminio; los elementos Si ó Ga resultan de los óxidos de Silicona o Galio; Eu, Dy, y Nd resultan de los óxidos u oxalatos de Europio, Disprobio, o Neodimio; B resulta de los óxidos de Boro o de ácido bórico.

La presente invención proporciona ulteriormente un procedimiento de fabricación del material luminiscente de resplandor prolongado co – activado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, *supra*, comprensivo de los siguientes pasos: (1) mezcla de los materiales en bruto de forma suficiente de acuerdo con la relación del conjunto molar, y (2) sinterización de la mezcla resultante durante 2-6 horas bajo 1200-1500° C a una atmósfera reductiva tal como CO ó gas de H_2 .

El material luminiscente de resplandor prolongado co – activado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo con la presente invención se obtiene en una atmósfera reductiva, en la que el elemento Eu existe en la forma de ion de bivalencia y su luminiscencia resulta de la transición de $4f^5d - 4f$. Porque 5d electrones de Eu^{2+} son fáciles de ser afectados por un entorno de matriz de sustrato, la luminiscencia de Eu^{2+} cambia con las diferentes matrices de sustratos y emite luz visible en el intervalo de color azul a color rojo. Los materiales luminiscentes de resplandor prolongado co – activado múltiples de acuerdo con la presente invención pueden ser de luminiscencia de resplandor prolongado verde, cian y púrpura.

La matriz de sustrato de materiales luminiscentes de resplandor prolongado de acuerdo con la presente invención incluyen elementos Si y Ga, por lo que la resistencia al agua de los materiales luminiscentes puede ser enormemente mejorada. Además, la presente invención triunfa de la tendencia técnica, llama la atención sobre el ácido bórico, que no es usado solamente como un agente de flujo, incluso más importante, B con una dosificación adecuada puede ajustar la profundidad de nivel de trampa de los materiales, lo que supone una gran contribución a las propiedades de resplandor. Simultáneamente al uso de ácido bórico, la zona de la superficie ha sido disminuida considerablemente por sinterización, lo que refuerza la resistencia al agua de los materiales. Por tanto, B, con

dosificación adecuada y el activador Eu, Dy (o Nd) usado en materiales, puede mantener las propiedades luminiscentes de los materiales, al mismo tiempo, los materiales pueden tener una excelente resistencia al agua, con lo que un agente de flujo convencional como P no es apto para reemplazar a B.

5 La invención comprende un uso de los materiales luminiscentes de resplandor prolongado como (1) identificadores de dirección para pasajeros del metro, señales de tráfico, identificadores de puentes, signos con escudo de protección, líneas fronterizas, pasos de peatones, puestos de iluminación, señales de túneles, o similares; (2) control de fuego y signos de salida de emergencia; (3) cubiertas de barco, señales de muelle, y señales de pozos de petróleo, o similares; (4) trajes especiales, (5) recubrimientos acuosos, pinturas y tintas de impresión, o similares, usados para variadas paredes internas y externas de edificios.

10 En una palabra, al seleccionar los elementos que van a ser usados como activadores, el proceso de transferencia de energía es optimizado y la eficiencia de la transferencia de energía se incrementa. En consecuencia, los materiales tienen una trampa adecuada y la propiedad de luminiscencia puede ser enormemente mejorada. Los materiales tienen una excelente resistencia al agua y su tiempo de resplandor es de más de 60 horas incluso bañándolos en agua. Por razón de las excelentes propiedades de luminiscencia y la resistencia al agua, los materiales pueden ser
15 ampliamente utilizados.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra el espectro de emisión del ejemplo 3.

La Figura 2 muestra el espectro de emisión del ejemplo 9.

La Figura 3 muestra el espectro de emisión del ejemplo 15.

20 La Figura 4 muestra el espectro de emisión del ejemplo D7.

La Figura 5 muestra el espectro de termoluminiscencia para los ejemplos 3 y D7, en los cuales, A muestra el espectro de termoluminiscencia del ejemplo 3, y B muestra el espectro de termoluminiscencia del ejemplo D7.

25 La descripción *supra* de la presente invención se explica ulteriormente en detalle por medio de realizaciones específicas en la forma de ejemplos *infra*, sin embargo, no debería entenderse que los ámbitos del tema *supra* son limitados por los siguientes ejemplos. Cualesquiera modificaciones y variaciones basadas en la presente invención no deberían entenderse que exceden de los límites de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES DE LA INVENCION

Ejemplos 1-6

Preparación de materiales luminiscentes de resplandor prolongado amarillo – verde

30 La relación molar de materiales en bruto para los ejemplos 1-6 se relacionan en la tabla 1.

Tabla 1

Relación molar de materiales en bruto en ejemplos (mol)

Ejemplos	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	H ₃ BO ₃
1	1	1	0	0	0.01	0.02	0
2	1	1	0	0	0.01	0.02	0.1
3	1	1	0.05	0.005	0.01	0.02	0.1
4	0.5	0.6	0.6	0.03	0.006	0.012	0.6
5	0.8	1.3	0.001	0.005	0.2	0.3	1
6	0.5	0.5	0.005	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001

El procedimiento de fabricación es como sigue:

35 Mezcla de SrCO₃, Al₂O₃, SiO₂, Ga₂O₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃ y H₃BO₃ de acuerdo con la relación molar relacionada en la Tabla 1 y entonces suficiente molienda y mezcla por molino de bola, sinterización durante 4 horas a alrededor de 1400° C bajo la mezcla de gas de N₂ y H₂.

40 Para materiales en bruto de la tabla 1, cuando SrCO₃, Al₂O₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃, H₃BO₃ son reemplazados respectivamente por SrO, Al(OH)₃, oxalato de Europio, oxalato de Disprosio, B₂O₃, se obtienen los materiales luminiscentes de resplandor prolongado de tierra rara verde de propiedades similares.

Ejemplos 7-12

Preparación de materiales luminiscentes de resplandor prolongado azul - verde

La relación molar de materiales en bruto para los ejemplos 7-12 están relacionados en la Tabla 2

Tabla 2

5

Relación molar de materiales en bruto en ejemplos (mol)

Ejemplos	SrCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	H ₃ BO ₃
7	1	1.8	0	0	0.012	0.03	0
8	1	1.8	0	0	0.012	0.03	0.2
9	1	1.8	0.06	0.001	0.01	0.03	0.2
10	0.6	1.1	0.6	0.03	0.006	0.012	0.6
11	1.6	3	0.001	0.005	0.1	0.3	1
12	2	3	1	1	1	1	1

El procedimiento de fabricación es como sigue:

10

Mezcla de SrCO₃, Al₂O₃, SiO₂, Ga₂O₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃ y ácido bórico de acuerdo con la relación molar relacionada en la Tabla 2 y entonces suficiente molienda y mezcla por molino de bola, sinterización durante 6 horas a alrededor de 1400° C bajo la mezcla de gas de N₂ y H₂.

Para materiales en bruto de la tabla 2, cuando SrCO₃, Al₂O₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃, H₃BO₃ son reemplazados respectivamente por SrO, Al(OH)₃, oxalato de Europio, oxalato de Disproso, B₂O₃, se obtienen los materiales luminiscentes de resplandor prolongado de tierra rara verde de propiedades similares.

Ejemplos 13-17

15

Preparación de materiales luminiscentes de resplandor prolongado púrpura

La relación molar de materiales en bruto para los ejemplos 13-17 están relacionados en la Tabla 3

Tabla 3

Relación molar de materiales en bruto en ejemplos (mol)

Ejemplos	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	H ₃ BO ₃
13	1	1	0	0	0.012	0.03	0
14	1	1	0	0	0.012	0.03	0.2
15	1	1	0.05	0.005	0.01	0.03	0.2
16	0.6	0.6	0.6	0.03	0.006	0.012	0.6
17	0.7	1.3	0.001	0.005	0.1	0.3	1

20

El procedimiento de fabricación es como sigue:

Mezcla de CaCO₃, Al₂O₃, SiO₂, Ga₂O₃, Eu₂O₃, Nd₂O₃ y ácido bórico de acuerdo con la relación molar relacionada en la Tabla 3 y entonces suficiente molienda y mezcla por molino de bola, sinterización durante 2 horas a alrededor de 1400° C bajo la mezcla de gas de N₂ y H₂.

25

Para materiales en bruto de la tabla 3, cuando SrCO₃, Al₂O₃, Eu₂O₃, Nd₂O₃, Dy₂O₃, H₃BO₃ son reemplazados respectivamente por SrO, Al(OH)₃, oxalato de Europio, oxalato de Disproso, B₂O₃, se obtienen los materiales luminiscentes de resplandor prolongado de tierra rara púrpura de propiedades similares.

Ejemplos contrastivos D1-D8

Relación molar de materiales en bruto en ejemplos (mol)

Ejemplos	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄
D1	1	1	0.05	0.005	0.01	0.02	0.2	/
D2	1	1	0.05	0.005	0.01	0.02	0.3	/
D3	1	1	0.05	0.005	0.01	0.02	/	0.05
D4	1	1	0.05	0.005	0.01	0.02	/	0.2
D5	1	1	0.05	0.005	0.01	0.02	/	0.3
D6	1	1	0.05	0.005	0.01	0.02	/	0.1
D7	1	1	0.05	0.005	0.01	0.02	/	/

El procedimiento de fabricación es como sigue:

- 5 Para ejemplos D1-D7, mezcla de SrCO₃, Al₂O₃, SiO₂, Ga₂O₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃ y ácido bórico de acuerdo con la relación molar relacionada en la Tabla 4 y entonces suficiente molienda y mezcla por molino de bola, sinterización durante 4 horas a alrededor de 1400° C bajo la mezcla de gas de N₂ y H₂. La relación molar de materiales en bruto y el procedimiento de fabricación para el ejemplo D8 son los mismos que en el ejemplo D7, siendo la temperatura de sinterización del método de fabricación la única diferencia, pues la sinterización se hace a alrededor de 1500° C.

10 **Ejemplo experimental 1****Las características de resplandor prolongado de los materiales de la presente invención**

- 15 Cada ejemplo de las tablas 1-3 es estimulado durante 10 minutos por medio una fuente de luz normal D65, y entonces sus persistencia de resplandor se mide por medio de un dispositivo de comprobación de resplandor dotado de fotomultiplicador, los resultados se muestran respectivamente en las tablas 5, 6 y 7. El ejemplo 1 se considera como un valor de referencia a la brillantez de la tabla 6, mientras que el ejemplo 13 se considera como un valor de referencia para la brillantez en la tabla 7. La muestra 3 con 100 se considera como una valor de referencia para la brillantez de la tabla 8. Las curvas de resplandor para el ejemplo 3 se muestran en la figura 1; las curvas de resplandor para el ejemplo 9 se muestran en la Figura 2; las curvas de resplandor para el ejemplo 15 se muestran en la Figura 3, y las curvas de resplandor para el ejemplo D7 se muestran en la Figura 4. La Figura 1 y la Figura 4 indican que la luminiscencia del ejemplo inclusivo de B es más fuerte que una del ejemplo inclusivo de B mientras que tiene la misma composición química.
- 20

Tabla 5

Ejemplos	Luminiscencia tras 10 minutos	Luminiscencia tras 30 minutos	Luminiscencia tras 100 minutos
1	1.00	1.00	1.00
2	14	20	22
3	13.8	21	23.5
4	6	12.5	13
5	2	3.4	2.5
6	1.8	3	3.2

Tabla 6

Ejemplos	Luminiscencia tras 10 minutos	Luminiscencia tras 30 minutos	Luminiscencia tras 100 minutos
7	1.00	1.00	1.00
8	11	15	20
9	11.2	16	21.3
10	4	10	11.8
11	3	4.5	5
12	2	4.3	5.4

Tabla 7

Ejemplos	Luminiscencia tras 10 minutos	Luminiscencia tras 30 minutos	Luminiscencia tras 100 minutos
13	1.00	1.00	1.00
14	10	12	13.4
15	10.2	12.3	14
16	4	8	9.4
17	3	5	6.3

Tabla 8

Ejemplos	Luminiscencia tras 10 minutos	Luminiscencia tras 30 minutos	Luminiscencia tras 100 minutos
3	100	100	100
D1	81	78	75
D2	79	75	71
D3	23	19	16.5
D4	18	16	15
D5	16	15	11.5
D6	21	18	16
D7	16	16	14
D8	18	17	15

5 El ejemplo 3 con el 100 se considera como un valor de referencia con la brillantez de la Tabla 8.

Comparando el ejemplo 3 con D1-D7 en la Tabla 8, la propiedad de resplandor del ejemplo inclusivo de B es mucho mayor mientras que tiene la misma relación molar de los materiales en bruto. Incluso se usa $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como agente de flujo y reemplaza el ácido bórico, siendo la propiedad de resplandor de dicho ejemplo mucho más débil que el ejemplo 3. Es obvio que la propiedad de resplandor se mejora después de que B es revestido, pero que no es la razón de que el ácido bórico como agente de flujo pueda reducir la temperatura de sinterización del ejemplo. De acuerdo con los modelos de difracción de rayos X de los ejemplos 3, D7, D8, la intensidad máxima del ejemplo 3 es más fuerte que el ejemplo D7 mientras que es más débil que el ejemplo D8, pero en cuanto a la brillantez de resplandor, el tiempo de decaimiento del ejemplo 3 es mayor que el de D7, D8. Los fenómenos no pueden ser explicados por la función del ácido bórico como agente de fluido.

15 Aunque el mecanismo para el material luminiscente de resplandor prolongado no se explica claramente en el momento presente, el nivel de energía atrapado en el material juega un papel clave. Mientras que el nivel de energía atrapada es demasiado poco profundo, el material no puede almacenar mucha energía, lo que resulta en la reducción de propiedad luminiscente de resplandor; mientras que el nivel de energía atrapado es demasiado profundo, los electrones capturados por defecto no pueden ser efectivamente liberados a temperatura ambiente, que influenciará la brillantez del resplandor y también el tiempo de decaimiento del material.

En la actualidad, el método más usual de estudiar el nivel de energía atrapado del material de resplandor prolongado es el espectro de termoluminiscencia, esto es, la relación entre la curva de temperatura y la intensidad luminosa. La situación de nivel de energía atrapado de material de resplandor prolongado puede ser vista desde la posición de apogeo del espectro de termoluminiscencia: posición de apogeo, de altura máxima, correspondiente a un nivel profundo de energía atrapada, posición de apogeo de baja temperatura que se corresponde con un nivel de energía atrapada menos profundo. A partir del espectro de termoluminiscencia de las muestras 3, D7 (mirando la Figura 5), se puede concluir que la posición de apogeo de la muestra inclusiva de B es más alta que la muestra exclusiva de B en la misma temperatura de sinterización, lo que significa que el nivel de energía atrapada de la muestra inclusiva de B es más profundo que la muestra exclusiva de B. En otras palabras, la adición de B al material luminiscente cambia el defecto interior del material luminiscente, y tiene como resultado un gran avance de la brillantez y la vida (ver Tabla 8), que es el factor principal por el que la adición de ácido bórico puede mejorar enormemente la propiedad de resplandor prolongado a la temperatura baja de sinterización. En consecuencia, el ácido bórico no sólo se considera como un agente de flujo sino también uno de los ingredientes esenciales que pueden ajustar la profundidad de nivel de energía atrapada. Si no se añade el elemento B, o B es reemplazado por otro agente de flujo, como P, la propiedad de resplandor prolongado del material es muy débil.

Ejemplo experimental 2**Resistencia al agua de los materiales de la presente invención**

5 El polvo del material de resplandor prolongado *supra* es introducido en agua varias veces (registrando la duración de la inmersión) y, entonces, secado. Cada muestra seca es estimulada durante 10 minutos por medio de una fuente de luz normal D65, y, entonces, su característica de resplandor prolongado de 10 minutos después de la estimulación es medida por medio de dispositivo de comprobación de resplandor prolongado provisto de fotomultiplicador. Los resultados de resistencia al agua de las muestras en las Tablas 1-4 se muestran respectivamente en las Tablas 9, 10, 11 y 12. La muestra 1 se considera como valor de referencia a la brillantez en la Tabla 9, la muestra 7 se considera un valor de referencia a la brillantez en la Tabla 10, y la muestra 13 se considera como un valor de referencia a la brillantez en la Tabla 11, la muestra 3 con 100 se considera como una valor de referencia a la brillantez de la Tabla 12.

Tabla 9

Muestras	Luminiscencia antes de inmersión en agua	Luminiscencia antes de inmersión en agua durante diferentes tiempos		
		10 h	20 h	60 h
1	1.00	1.00	1.00	1.00
2	14	4	2	1.4
3	13.8	15	25.7	33.2
4	6	7	15	18.6
5	2	8.76	16.3	19.4
6	1.8	8	13.3	18

Tabla 10

Muestras	Luminiscencia antes de inmersión en agua	Luminiscencia antes de inmersión en agua durante diferentes tiempos		
		10 h	20 h	60 h
7	1.00	1.00	1.00	1.00
8	11	3	2	1.1
9	11.2	13	20.3	31
10	4	6.4	12	15.8
11	3	7.6	13.5	18
12	2	7.2	12.8	17.5

15

Tabla 11

Muestras	Luminiscencia antes de inmersión en agua	Luminiscencia antes de inmersión en agua durante diferentes tiempos		
		10 h	20 h	60 h
13	1.00	1.00	1.00	1.00
14	10	3	1.3	1.1
15	10.2	14	21	30
16	4	7	12	17.6
17	3	8.2	15.8	20

Tabla 12

Muestras	Luminiscencia antes de inmersión en agua	Luminiscencia antes de inmersión en agua durante diferentes tiempos		
		10 h	20 h	60 h
3	100	100	100	100
D1	81	85	88	86
D2	79	81	83	83
D3	23	11	8	3
D4	18	7	5	1
D5	16	6	3	1
D6	21	9	6	2
D7	16	9	8	6
D8	18	10	8	5

Se puede observar que la densidad de la muestra inclusiva de B es más profunda que la muestra exclusiva de B.

5 De la Tabla 12, la resistencia al agua de la muestra exclusiva de B es muy débil si P es introducido como agente de flujo, la luminosidad de resplandor después del baño en agua puede disminuir en más del 50 % de lo que era antes de ser bañado en agua. Además, la luminosidad de la muestra exclusiva de B no es suficiente para funcionar bajo la circunstancia de humedad bastante grande, y no puede ser usada como material de resplandor prolongado a prueba de agua.

10 De hecho, el material de resplandor prolongado de acuerdo con la presente invención con la fórmula de $aMO-bAl_2O_3-cSiO_2-dGa_2O_3: xEu-yB-zN$, no significa el reemplazo de los elementos en la forma simple y fácil, pero se obtiene después de muchos experimentos. La interacción y combinación armonizada de silicón, galio y boro incluidos en el sustrato matriz hacen la propiedad de alto resplandor y de resistencia al agua del material. Debido a la introducción de los elementos Si y Ga, la resistencia al agua es enormemente mejorada. A B no sólo se le trabaja como agente de flujo sino que también como los ingredientes esenciales para ajustar la profundidad de nivel de energía atrapada. Simultáneamente, el uso de ácido bórico puede traer ciertos fenómenos de sinterización, esto puede destruir la estructura del material después de ser molido, lo que puede influenciar la propiedad de luminiscencia. Pero solamente este fenómeno de sinterización puede disminuir el área superficial de material, por lo que fortalece la resistencia al agua del material. De aquí, el hecho de que la dosificación del ácido bórico sea una clave, la selección de una dosificación adecuada pueda mantener excelentes propiedades de luminiscencia y de resistencia al agua del material en una gran extensión.

20 En conclusión, el material luminiscente de largo resplandor coactivado por tierra rara múltiple a prueba de agua, de acuerdo con la presente invención, tiene una excelente propiedad de resplandor prolongado, incluso bañado en agua durante 60 horas. Simultáneamente, tiene un amplio intervalo de aplicaciones, especialmente muestra su superioridad cuando trabaja o es usado bajo un ambiente lamentable, tal como en el baño en agua o humedad.

25 **Documentos de Patente citados en la descripción:**

Patente estadounidense 6287993 B

Patente china 91107337X

Patente estadounidense 5376303 A

Patente estadounidense 5424006 A

30 Patente japonesa 8127772 A

Patente japonesa 8151573 A

Patente japonesa 8151574 A

REIVINDICACIONES

1. Un material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, con una composición química descrita por la fórmula
- $$aMO-bAl_2O_3-cSiO_2-dGa_2O_3:xEu-yB-zN$$
- 5 En donde a, b, c, d, x, y y z son coeficientes con intervalos de $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq b \leq 2$, $0.002 \leq c \leq 0.061$, $0.005 \leq d \leq 0.5$, $0.005 \leq x \leq 0.1$, $0.02 \leq y \leq 0.5$, y $0.005 \leq z \leq 0.05$.; M es, al menos, uno de los elementos Ca o Sr y N es al menos uno de los elementos Dy o Nd.
2. El material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición química es $a=1$, $1 \leq b \leq 2$, $0.02 \leq c \leq 0.06$, $0.005 \leq d \leq 0.01$, $0.01 \leq x \leq 0.02$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $0.01 \leq z \leq 0.04$.
- 10 3. El material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la composición química es $a=1$, $1 \leq b \leq 2$, $0.03 \leq c \leq 0.06$, $0.005 \leq d \leq 0.01$, $0.01 \leq x \leq 0.02$, $0.05 \leq y \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.04$.
4. El material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo con la reivindicación 2, con una composición química descrita por la fórmula
- 15 $SrO-Al_2O_3-0.05SiO_2-0.005Ga_2O_3:0.01Eu-0.1B-0.02Dy$, ó
- $SrO-1.8Al_2O_3-0.06SiO_2-0.01Ga_2O_3:0.01Eu-0.2B-0.03Dy$, ó
- $CaO-Al_2O_3-0.05SiO_2-0.005Ga_2O_3:0.01Eu-0.1B-0.03Nd$.
5. El material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los elementos Sr ó Ca, respectivamente, resultan de los carbonatos u óxidos de Estroncio o Calcio; Al resulta del óxido o del hidróxido de Aluminio; los elementos Si ó Ga resultan de los óxidos de Silicona o Galio; Eu, Dy, y Nd resultan de los óxidos u oxalatos de Europio, Disprosio, o Neodimio; B resulta de los óxidos de Boro o de ácido bórico.
- 25 6. Un procedimiento para la fabricación del material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo la reivindicación 4, comprensivo de los siguientes pasos: (1) mezcla de los materiales en bruto de forma suficiente de acuerdo con la relación del conjunto molar, y (2) sinterización de la mezcla resultante durante 2-6 horas bajo 1200-1500° C a una atmósfera reductiva, en el que se obtiene un resultante.
7. El procedimiento para la fabricación del material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha atmósfera reductiva es CO ó gas de H₂.
- 30 8. Un uso del material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo con las reivindicaciones 1-3 como identificadores de dirección para pasajeros del metro, señales de tráfico, identificadores de puentes, signos con escudo de protección, líneas fronterizas, pasos de peatones, puestos de iluminación, señales de túneles, control de fuego y signos de salida de emergencia, cubiertas de barco, señales de muelle, y señales de pozos de petróleo, o similares.
- 35 9. Un uso del material luminiscente de resplandor prolongado coactivado por múltiple tierra rara, a prueba de agua, de acuerdo con las reivindicaciones 1-3 para trajes, recubrimientos acuosos para paredes internas y externas, pinturas y tintas de impresión.

40

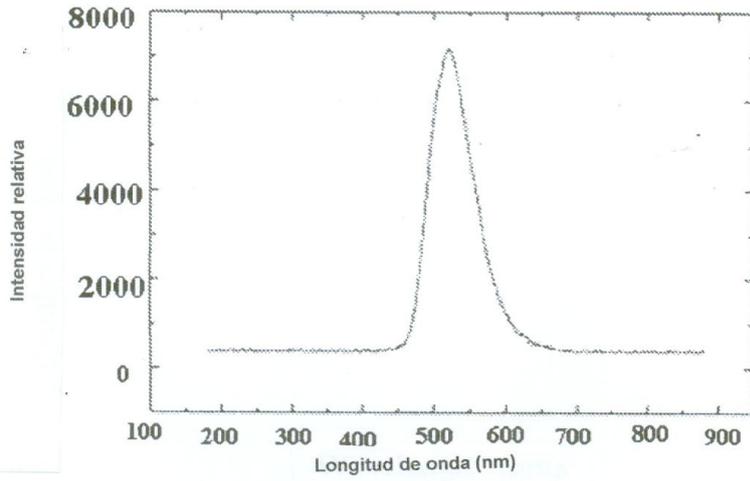


Fig.1

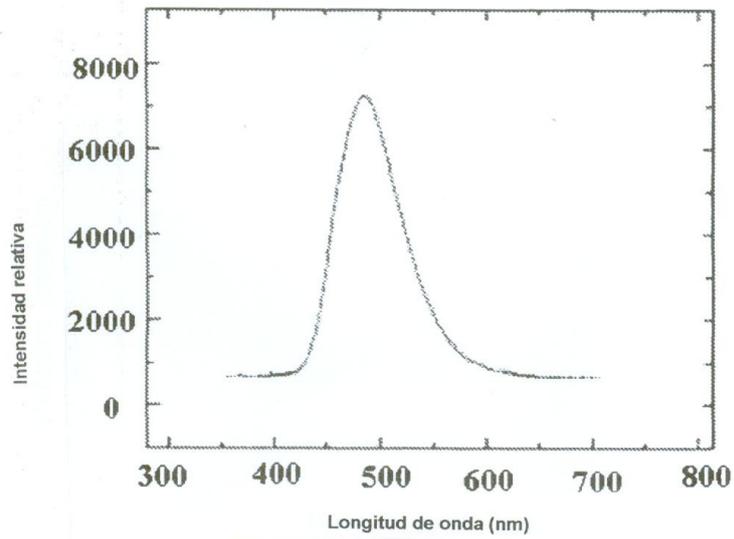


Fig.2

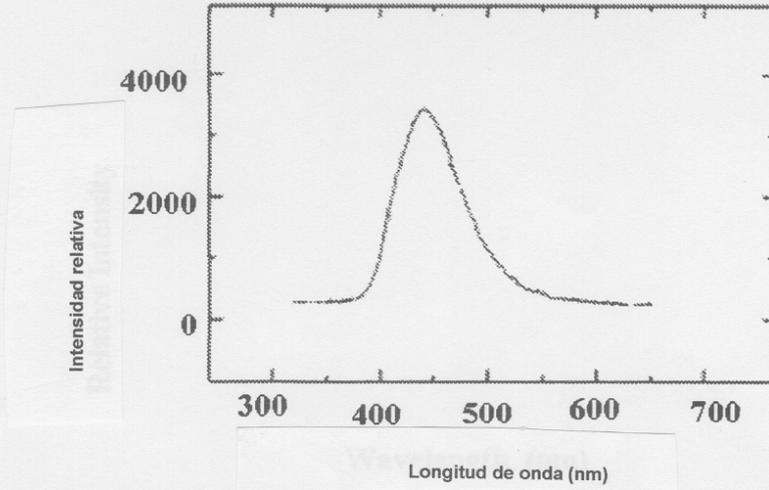


Fig.3

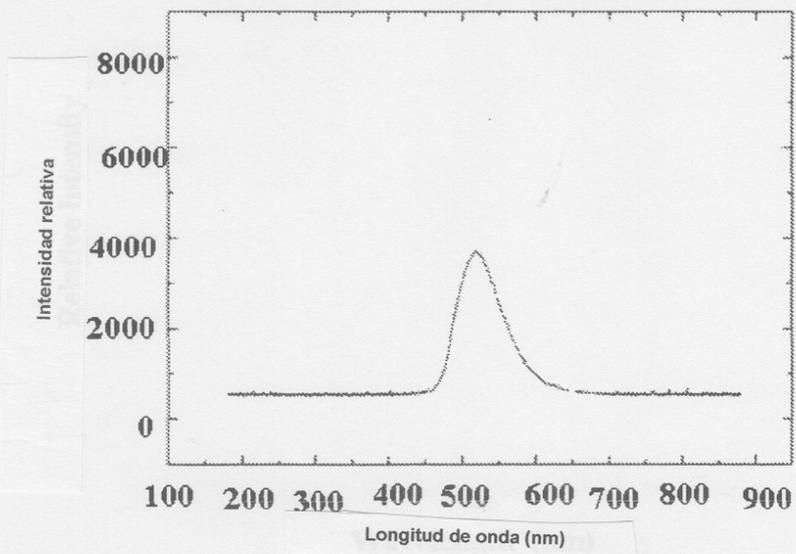


Fig.4

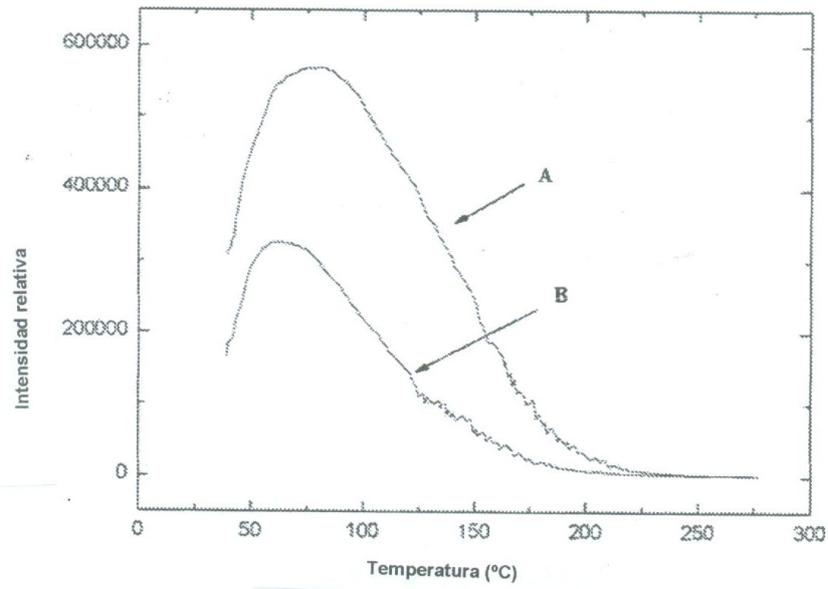


Fig.5