(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 369 616**

(51) Int. CI.:
C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06775593 .4**
(96) Fecha de presentación: **04.09.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1939266**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

(54) Título: **MATERIAL LUMINISCENTE DE PROLONGADA PERSISTENCIA LUMÍNICA, Y SU MÉTODO DE PREPARACIÓN.**

(30) Prioridad:
23.09.2005 CN 200510106004
29.03.2006 CN 200610070963

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.12.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.12.2011

(73) Titular/es:
Dalian Luminglight Science and Technology Co., Ltd.
1 Gaoneng Street Qixianling High-Tech Industrial Zone Dalian
Liaoning 116025, CN

(72) Inventor/es:
LUO, Xixian;
XIA, Wei;
XIAO, Zhiguo;
YU, Jingjie;
DUAN, Jinxia y
CHAI, Qi

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

DESCRIPCION

Material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, y su método de preparación

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, particularmente a un material compósito luminiscente a base de aluminato, el cual comprende azufre y/o selenio, o un material compósito luminiscente a base de aluminato, el cual comprende azufre y/o selenio y fósforo elemental, así como también uno o más iones activadores, y al método de fabricar el mismo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Desde su invención en el siglo diecinueve, el tradicional material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, de la serie del ZnS ha experimentado continuos perfeccionamientos, con lo cual se han desarrollado varios productos típicos como por ejemplo el ZnS:Cu (el cual emite una luz verde), el (CaSr)S:Bi (el cual emite una luz azul), y el (ZnCd)S:Cu (que emite una luz amarillo naranja), y han sido aplicados en algunos campos comerciales, pero sin embargo, estos materiales tienen algunos defectos, como por ejemplo, una estabilidad muy pobre, una tendencia a descomponerse en el aire, una tendencia a volverse de color gris e incluso de color obscuro bajo los rayos del sol, un corto tiempo de persistencia de la luminiscencia, generalmente desde unas 0,5 hasta unas 2 horas y un bajo brillo luminiscente, etc., y no pueden cumplir el requisito de un empleo práctico. Con el fin de mejorar el brillo y el tiempo de persistencia lumínica de estos materiales se han añadido elementos radioactivos como por ejemplo el Co, el Ra, el H3, a estos materiales para producir materiales luminiscentes de una persistencia lumínica prolongada con radioactividad. Dichos materiales dan luz continuamente y han sido empleados siempre en los campos de instrumentos aeronáuticos, relojes, etc., sin embargo sus aplicaciones han sido limitadas en gran medida debido a la contaminación radiactiva y al alto coste.

Los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica del sistema aluminato, se inventaron al principio de los 1990, como se describe en las patentes chinas ZL 92110744, ZL 98109570.4, ZL 95118116.5, las patentes US nº 5. 376. 303, y nº 5. 424. 006, su brillo luminiscente, su propiedad de prolongada persistencia lumínica y estabilidad, fueron marcadamente superiores a las productos de la serie sulfuro, descritos anteriormente, y los materiales han sido empleados en artículos de consumo diario, señalizaciones de seguridad, relojes, etc. Sin embargo, los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica del sistema alumininato descritos más arriba padecen todavía de algunas desventajas en las aplicaciones prácticas, como por ejemplo:

1. Corto tiempo de persistencia lumínica: los materiales luminiscentes de prolongada persistente luminiscencia del sistema de aluminato tienen un tiempo nominal de persistencia lumínica por encima de las 24 horas, la cual sin embargo se determina en base a la intensidad de la luminiscencia final equivalente al brillo de 0,3 mcd/m^2. De hecho, la capacidad de identificación a simple vista es muy débil bajo una tal luminosidad, y la aplicación de los materiales con una prolongada persistencia lumínica está limitada en gran manera.

2. Pobre aplicabilidad: un material luminiscente con un alto brillo no quiere significar necesariamente que los productos fabricados con el material luminiscente tengan un alto brillo. El brillo de un producto luminiscente depende en una gran extensión de la correspondencia del material luminiscente con el medio para la fabricación del producto luminiscente. Muchos productos luminiscentes no pueden cumplir con los requisitos exigidos en ciertas aplicaciones, y en aplicaciones prácticas, por lo que la mayoría de los materiales luminiscentes se emplean después de ser convertidos en productos.

3. **Es imposible una carga rápida**: la velocidad de absorción de la luz del material luminiscente de prolongada persistencia, preparado de acuerdo con la técnica antigua, es lenta, y muy difícil de alcanzar la saturación, lo cual da como resultado que la intensidad luminiscente y el tiempo de persistencia lumínica de los materiales luminiscentes y los productos luminiscentes no pueden cumplir bien los requisitos del empleo práctico.

4. Falta de variedad en el color de la luminiscencia: el color de la luminiscencia padece de falta de variedad, y si se desea obtener múltiples colores (longitud de onda del pico del espectro de emisión: 440-620 nm), es necesario emplear un número de materiales luminiscentes de diferentes sistemas. Todavía es inalcanzable para materiales luminiscentes del mismo sistema, el obtener una luminiscencia multi coloreada.

RESUMEN DE LA INVENCION

En vista de los defectos anteriores de la técnica antigua, los presentes inventores han hecho un gran número de estudios sobre los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica, estos estudios fueron principalmente orientados para mejorar el tiempo de persistencia lumínica, intensidad luminiscente, rápido rendimiento de absorción de luz con una luz tenue y un múltiple color luminiscente de los materiales luminiscentes

de prolongada persistencia lumínica y los productos de los mismos. Después de largos períodos de ensayos y una gran cantidad de experimentos fundamentales, los inventores descubrieron que una nueva estructura de aluminato compósito podía ser producida mediante la parcial sustitución del elemento oxígeno en el aluminato activado por europio divalente con S y/o Se y además dopando opcionalmente con el elemento P, para obtener unas grandes mejoras en el brillo luminiscente y el tiempo de persistencia lumínica así como también en la aplicación en productos de materiales luminiscentes en términos de brillo luminiscente y tiempo de persistencia lumínica de los productos. Estos actuales materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica, son superiores a los materiales de la técnica antigua, particularmente respecto al margen de absorción de la luz y el tiempo de persistencia lumínica bajo condiciones de una luz tenue. Además, la invención ha desarrollado nuevos materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica con colores de luminiscencia que no pueden ser logrados con los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica de la técnica antigua, como el simple sistema del alumininato o el sistema del sulfuro.

La presente invención proporciona un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de un nuevo sistema distinto de los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica del sistema del aluminato y del sistema silicato. El presente material luminiscente de aluminato compósito comprende azufre y/o selenio, o comprende azufre y/o selenio y fósforo elemental así como también iones activadores.

La presente invención proporciona un material luminiscentes de prolongada persistencia lumínica y el procedimiento de fabricación del mismo, el cual material presenta una gran variedad de colores luminiscentes, un amplio margen espectral, una buena estabilidad, una alta intensidad de persistencia lumínica y un tiempo extra de una prolongada persistencia lumínica, capacidad para una rápida carga trabajando con una luz tenue, y un rendimiento luminiscente sobresaliente de los productos que contienen el presente material.

La composición química principal del material luminiscente de larga persistencia lumínica de la presente invención puede expresarse mediante la fórmula (1):

$$a\ MO \cdot b\ M'(S_\beta Se_{1-\beta}) \cdot c\ Al_2O_3 \cdot d\ B_2O_3 \cdot e\ P_2O_5 :\ x\ Eu \cdot y\ Ln \qquad (1)$$

en donde:

M se selecciona(n) entre Sr, Ca, Ba y Mg y cualesquiera combinaciones de los mismos;
M' se selecciona(n) entre Sr, Ca y Ba y cualesquiera combinaciones de los mismos;
Ln se selecciona(n) entre Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi y Sm y cualesquiera combinaciones de los mismos;
a, b, c, d, e, x e y, son ratios molares y satisfacen las condiciones: $0,5 < a < 6,0$, $0,0001 \leq b \leq 2,0$, $0,5 \leq c \leq 9,0$, $0 \leq d \leq 1,0$, $0 \leq e \leq 1,0$, $0,00001 \leq x \leq 0,25$, $0,00001 \leq y \leq 0,3$, $0 \leq \beta \leq 1,0$, $0,5 < (a+b) \leq 6,0$, $0 < (d+e) \leq 1,0$.

De acuerdo con una versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de larga persistencia lumínica, en donde M en la fórmula (1) se selecciona(n) entre Sr, Ca y Mg, y cualesquiera combinaciones de los mismos; M' se selecciona(n) entre Sr y Ca y cualesquiera combinaciones de los mismos; Ln se selecciona(n) entre Nd, Dy, Tm, La, Pr, Sm y Ce y cualesquiera combinaciones de los mismos, en donde después de ser excitado mediante una luz de longitud de onda corta, con una longitud de onda de 500 nm o menos, el material exhibe un espectro de emisión entre 420 y 650 nm con un pico a 440-620 nm y presenta un color de luminiscencia de color azul púrpura, azul verde, amarillo verde, blanco, rojo, etc., y dicho material puede tener la característica de una rápida carga.

De acuerdo con otra versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de larga persistencia lumínica, en donde $e = 0$ en la fórmula (1), introduciendo azufre y/o selenio en dicho material luminiscente de larga persistencia lumínica, para reemplazar parcialmente el oxígeno en la retícula.

De acuerdo con otra versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de larga persistencia lumínica, en donde $e \neq 0$ en la fórmula (1), introduciendo azufre y/o selenio en dicho material luminiscente de larga persistencia lumínica para reemplazar parcialmente el oxígeno en la retícula, y al mismo tiempo introduciendo opcionalmente fósforo como un componente constituyente, así como un dopante.

De acuerdo con otra versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de larga persistencia lumínica, en donde los ratios de los moles en la fórmula (1) satisfacen los márgenes siguientes: $0,5 < a < 6,0$, $0,0001 \leq b \leq 0,1$, $0,5 \leq c \leq 6,6$, $0 \leq d \leq 1,0$, $0 \leq e \leq 1,0$, $0,001 \leq x \leq 0,1$, $0,001 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq \beta \leq 1,0$, en donde $0,5 < (a+b) \leq 6,0$, $0 < (d+e) \leq 1,0$, $(a+b)/c = 0,8 – 1,2$; la cantidad (expresada en moles) de Sr es no menos de 3,5 veces la suma de Ca y Mg; ó la cantidad (expresada en moles) de Sr es no menos de 3,5 veces la suma de Ca ó Mg; el material presenta una emisión de color amarillo-verde después de la excitación.
De acuerdo con otra versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de larga

persistencia lumínica, en donde los ratios de moles en la fórmula (1) satisfacen: 0,5 <a < 6,0, 0,0001 ≤ b ≤ 0,1, 0,75 ≤ c ≤ 9,0, 0 ≤ d ≤ 1,0, 0 ≤ e ≤ 1,0, 0,001 ≤ x ≤ 0,1, 0,001 ≤ y ≤ 0,2, 0 ≤ β ≤ 1,0, en donde 0,5 < (a+b) ≤ 6,0, 0 < (d+e) ≤ 1,0, c/(a+b) = 1,5 – 1,9; y el color de la luminiscencia de prolongada persistencia lumínica del material, es de un color azul-verde después de la excitación.

De acuerdo con otra versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, en donde los ratios de los moles en la fórmula (1) satisfacen: 0,5 < a <6,0, 0,0001 ≤ b ≤ 0,1, 0,5 ≤ c ≤ 6,6, 0 ≤ d ≤ 1,0, 0 ≤ e ≤ 1,0, 0,001 ≤ x ≤ 0,1, 0,001 ≤ y ≤ 0,2, 0 ≤ β ≤ 1,0, en donde (a+b) ≤ 6,0, 0 < (d+e) ≤ 1,0, (a+b)/c = 0,8 – 1,2; la cantidad (expresada en moles) de Ca es no menos de 3,5 veces la suma de Sr y Mg; ó la cantidad (expresada en moles) de Ca es no menos de 3,5 veces la suma de Sr ó Mg; el material presenta una luminiscencia de color púrpura-azul después de la excitación.

De acuerdo con otra versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, en donde los ratios de los moles en la fórmula (1) satisfacen: : 0,5 < a <6,0, 0,0001 ≤ b ≤ 0,1, 0,5 ≤ c ≤ 6,6, 0 ≤ d ≤ 1,0, 0 ≤ e ≤ 1,0, 0,001 ≤ x ≤ 0,1, 0,001 ≤ y ≤ 0,2, 0 ≤ β ≤ 1,0, en donde 0,5 < (a+b) ≤ 6,0, 0 < (d+e) ≤ 1,0, (a+b)/c = 0,9 – 1,1; el ratio de la cantidad (expresada en moles) entre Ca y Sr es entre 0,6 y 1,5; el color de la luminiscencia de prolongada persistencia lumínica del material es blanco después de la excitación.

De acuerdo con otra versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, en donde los ratios de los moles en la fórmula (1) satisfacen: 0,5 <a < 6,0, 0,0001 ≤ b ≤ 0,1, 0,5 ≤ c ≤ 3,5, 0 ≤ d ≤ 1,0, 0 ≤ e ≤ 1,0, 0,001 ≤ x ≤ 0,2, 0,00001 ≤ y ≤ 0,2, 0 ≤ β ≤ 1,0, en donde 0,5 < (a+b) ≤ 6,0, 0 < (d+e) ≤ 1,0, (a+b)/c = 2,0 – 3,3; y la luminiscencia del material es de un color rojo después de la excitación.

De acuerdo con otra versión preferida de la presente invención, se proporciona un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, en donde los ratios de los moles en la fórmula (1) satisfacen: 0,01≤ x ≤ 0,25, 0,01 ≤ y ≤ 0,3, el material se caracteriza también por una carga rápida.

En la composición química del material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de la presente invención, los sitios del oxígeno en la retícula están parcialmente reemplazados por azufre y/o selenio, formando unos defectos de azufre y/o selenio en el cristal, por lo cual las propiedades de luminiscencia del material luminiscente y los rendimientos de los productos de los mismos pueden ser mejorados en gran manera; el fósforo puede reemplazar parcialmente el aluminio y si el fósforo se emplea en combinación con azufre y/o selenio, el material de prolongada persistencia lumínica puede ser mejorado en gran manera en términos de propiedades de luminiscencia, y los polvos del material luminiscente serán más sueltos y fáciles de ser triturados de forma que se reduce la pérdida de luminiscencia durante el proceso de molienda.

En la preparación del material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de la presente invención, se emplean como materias primas los compuestos de los elementos en la fórmula (1), como por ejemplo el azufre y/o el selenio, el elemento azufre y/o el elemento selenio pueden también ser empleados como materias primas siendo los ratios molares de los elementos de las primeras materias:

M: 0,5-6;
M: 0,0001-2,0;
S: 0,0001-2,0;
Se: 0,0001-2,0;
Al: 1,0-18;
B: 0-2,0;
P: 0-2,0;
Eu: 0,00001-0,25;
Ln: 0,00001-0,3.

Se empleó un procedimiento de reacción a alta temperatura en estado sólido en el método de preparación de esta invención. Las materias primas de los compuestos de cada elemento se pesaron en ratios molares, se molieron y se mezclaron homogéneamente para producir una mezcla, seguidamente la mezcla se colocó en un crisol, a continuación se sinterizó a una temperatura entre 700 y 1100 °C durante 2-20 horas en una atmósfera oxidante. Después de esto, se sinteriza a una temperatura entre 1100 y 1550 ºC durante 2-30 horas en una atmósfera reductora (la atmósfera reductora es una atmósfera que comprende hidrógeno, amoníaco, una mezcla de hidrógeno y nitrógeno, o en presencia de partículas de carbón, y la atmósfera puede comprender además menos del 10% de sulfuro de hidrógeno) dependiendo de la capacidad del horno, del peso, del tipo, y de la formulación de los materiales de carga.

El método de preparación de esta invención es un procedimiento de dos etapas que comprende una etapa de reacción oxidante y una etapa de reacción reductora. En este método, la difusión de los iones activadores de las tierras raras en el material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, y el crecimiento del grano cristalino del

material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, son ventajosamente promovidos. Adicionalmente, una atmósfera reductora que comprende menos del 10% de sulfuro de hidrógeno (H_2S) alivió la volatilización del azufre y/o selenio en las materias primas durante la reacción a alta temperatura, con lo cual se facilitó la preparación del nuevo material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de aluminato comprendiendo el azufre y/o el selenio, de la presente invención.

Con el fin de mejorar la calidad de los materiales, puede añadirse a las materias primas una pequeña cantidad (no más del 30% en peso de los materiales mezclados) de otros compuestos como por ejemplo el NH_4Cl, NH_4F, $(NH_4)_2HPO_4$, glucosa, urea, Li_2CO_3, SrF_2, CaF_2, $CaSO_4$, SrS, CaS, $SrSO_4$, $SrHPO_4$ ó $CaHPO_4$, para participar en la reacción en fase sólida. Después de sinterizada, la mezcla sinterizada se enfría, se pulveriza, y se tamiza en partidas de varias partículas en función de los requisitos de la aplicación.

En la invención, el brillo de la luminiscencia persistente y el tiempo de persistencia de las muestras, puede medirse mediante dos tipos de métodos: uno es el ensayo directo de las muestras pulverizadas, en donde las muestras del polvo se ensayan para determinar el rendimiento de la luminiscencia; y el otro método es hacer previamente una película luminiscente con las muestras del polvo, y las muestras de películas luminiscentes se ensayan para determinar el rendimiento de la luminiscencia.

En el método para ensayar la muestra en polvo, la muestra se coloca en un recipiente redondo de 50 mm de diámetro, 5 mm de profundidad, y se mantiene en la obscuridad durante más de 24 horas para la excitación, a continuación se retira y se expone a una fuente de luz D65 estándar bajo una iluminación de 1000 lux para una excitación durante 5 minutos, se mide la intensidad de la luminiscencia como una función del tiempo con un dispositivo de medir el brillo de la luminiscencia equipado con un tubo fotomultiplicador -marcado como "ensayo de rutina de la muestra de polvo" (como para una muestra rápida de polvo luminiscente con una carga rápida trabajando con una luz tenue), la muestra se coloca en un recipiente redondo de 50 mm de diámetro y 5 mm de profundidad, y el recipiente se mantiene en la obscuridad durante no menos de 24 horas durante la extinción, a continuación se retira y se expone a una fuente de luz D65 estándar bajo una iluminación de 25 lux para una excitación durante 15 minutos, se mide el brillo de la luminiscencia persistente como función del tiempo con un dispositivo de medir el brillo de la luminiscencia equipado con un tubo fotomultiplicador, y se marca como "ensayo con luz tenue de la muestra de polvo"). Mientras se efectúa el ensayo, una muestra comparativa de la técnica antigua se excita bajo las mismas condiciones, y se ajusta a 100 el brillo lumínico persistente de la muestra comparativa, y de esta forma se puede calcular el brillo relativo de las muestras.

La muestra de polvo se prepara en películas luminiscentes, y se somete al siguiente ensayo: la muestra de polvo se mezcla uniformemente con una resina transparente en un ratio de 1 : 1 en peso para formar una mezcla, y la mezcla se emplea para recubrir uniformemente una lámina de plástico con un dispositivo recubridor para formar un revestimiento con un grueso de aproximadamente 0,3 ± 0,002 mm, y a continuación el revestimiento se seca y se corta en discos con un diámetro de 54 mm, el recubrimiento estándar se ajusta a 200 ± 2 gramos de polvo luminiscentes por metro cuadrado. (En los ejemplos a continuación, todas las películas de muestra se preparan en el mismo proceso y se ajustan a la misma norma). Las películas de muestra se colocan en la obscuridad durante no menos de 24 horas para la extinción, a continuación se retiran y se exponen a una fuente de luz D65 estándar bajo 1000 lux de iluminación para la excitación durante 5 minutos, el brillo de la luminiscencia persistente en función del tiempo, se mide con un dispositivo para medir el brillo de la luminiscencia equipado con un tubo fotomultiplicador – y se señaliza como "ensayo de rutina de la película" (películas hechas de polvos luminiscentes rápidos con carga rápida bajo una luz tenue), las películas se mantienen en la obscuridad durante no menos de 24 horas para la extinción, a continuación se retiran y se exponen a una fuente de luz D65 estándar bajo una iluminación de 25 lux para la excitación durante 15 minutos, se mide el brillo de la luminiscencia persistente de las películas como función del tiempo, con un dispositivo para medir el brillo de la luminiscencia equipado con un tubo fotomultiplicador – y se señaliza como "ensayo con luz tenue de la película"). Mientras se efectúa el ensayo, se excita una película de muestra comparativa de la técnica antigua bajo las mismas condiciones, y el brillo persistente de la película de muestra comparativa se ajusta a 100, en base a lo cual, se calcula el brillo relativo de las películas de muestra.

Las muestras de los ejemplos de esta invención y las muestras comparativas se prepararon con polvos hechos de acuerdo con la presente invención y la técnica antigua respectivamente, las películas luminiscentes correspondientes se fabricaron de acuerdo con el método para hacer las películas luminiscentes como se describe más arriba bajo las mismas condiciones. Se ensayaron los polvos y las películas luminiscentes de cada muestra y se midieron con los métodos para el ensayo y la medición de los correspondientes polvos y películas luminiscentes como se ha descrito más arriba, los valores relativos del brillo para todas las muestras se midieron cada décima de minuto a partir de que la excitación se había cancelado.

El espectro de excitación y el espectro de emisión de los materiales se midieron empleando un espectrómetro de fluorescencia F-4500.

Esta invención proporciona un nuevo sistema de material luminiscente con una nueva estructura de aluminato compósito que combina la propiedad de una carga rápida del sulfuro simple o del sistema oxisulfuro de materiales luminiscentes y el tiempo más largo de persistencia de los materiales luminiscentes del sistema de aluminato simple.

Comparado con los varios materiales luminiscentes de la técnica antigua, el material luminiscente del nuevo sistema de acuerdo con esta invención tiene las siguientes importantes ventajas:

1. El brillo de la luminiscencia y el tiempo de persistencia lumínica del polvo de material luminiscente ha mejorado en gran manera, la luminiscencia del material luminiscente de esta invención perdura no menos de 90 horas antes de que el brillo disminuya hasta 0,3 mcd/m^2, medido de acuerdo con el ensayo estándar alemán de materiales luminiscentes DIN 67510;

2. El material luminiscente de acuerdo con esta invención se acopla muy bien con los materiales orgánicos, los productos luminiscentes de los mismos muestran grandes mejoras en la intensidad de la luminiscencia así como también en el tiempo de persistencia lumínica;

3. El material luminiscente de acuerdo con esta invención aparece con varios colores de luminiscencia, incluyendo el púrpura-azul, el azul-verde, el amarillo-verde, el rojo y el blanco, etc.;

4. El material luminiscente de acuerdo con esta invención tiene la propiedad de cargarse rápidamente, de ser capaz de absorber la energía rápidamente y mantener la luminiscencia con una baja atenuación, incluso bajo una iluminación de 40 veces menor que una fuente normal de luz;

5. El material luminiscente de acuerdo con esta invención tiene un amplio espectro de excitación y un amplio espectro de emisión, y puede emplearse en amplios campos de aplicación.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Espectro de emisión de muestras de polvos de los ejemplos 1, 5, 7 y el ejemplo comparativo A.

(a) $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 : 0.004\ Eu$
(b) $SrO \cdot 0.003\ SrS \cdot 0{,}001\ SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 : 0{,}004\ Eu$
(c) $SrO \cdot 0.005\ SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 : 0{,}004\ Eu$
(d) $SrO \cdot 0{,}002\ SrS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 \cdot 0{,}01\ P_2O_5 : 0{,}004\ Eu$

Figura 2. Brillo de la luminiscencia después de la excitación como función del tiempo de persistencia lumínica de las muestras de polvos luminiscentes del Ejemplo 10 y su correspondiente muestra comparativa

(a) $SrO \cdot 0{,}01SrS \cdot Al_2O_3 \cdot\ 0{,}05B_2O_3 \cdot 0{,}1P_2O_5 :\ 0.005Eu \cdot 0{,}01Dy$
(b) $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}05B_2O_3 : 0{,}005Eu \cdot 0.01Dy$

Figura 3. Espectro de emisión de las muestras de polvos luminiscentes del ejemplo 27 y su correspondiente ejemplo comparativo.

(a) $4\ SrO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0{,}3B_2O_3 : 0{,}00001Eu \cdot 0{,}00001Dy$
(b) $4SrO \cdot 0{,}005SrS \cdot 7Al_2O_3 \cdot\ 0{,}3B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 :\ 0{,}00001Eu \cdot 0{,}00001Dy$

Figura 4. Espectros de emisión de los productos de películas luminiscentes del ejemplo 44 y su correspondiente ejemplo comparativo.

(a) $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}05B_2O_3 : 0{,}001Eu \cdot 0{,}0015Nd$
(b) $CaO \cdot 0{,}01CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}05B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 : 0{,}001\ Eu \cdot 0{,}0015Nd$

Figura 5. Espectro de excitación de la muestra del ejemplo 58.
Figura 6. Espectro de emisión de la muestra del ejemplo 58.
Figura 7. Espectro de excitación de la muestra del polvo luminiscente del ejemplo 63.
Figura 8. Espectro de emisión de la muestra del polvo luminiscente del ejemplo 63.
Figura 9. Brillo de la luminiscencia después de la excitación como función del tiempo de persistencia lumínica de las películas luminiscentes del ejemplo 63 y su correspondiente ejemplo comparativo.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS VERSIONES PREFERIDAS

A continuación los ejemplos de la presente invención se describirán más adelante con más detalle, no estando la presente invención limitada por estos ejemplos. El azufre (S) y el selenio (Se) pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica y, ambos elementos, bien sea en su forma elemental o como un compuesto, juegan un papel similar sobre los materiales luminiscentes de persistencia lumínica prolongada. Por lo tanto solamente se describirán ejemplos particulares, que de ninguna manera limitan la aplicación del azufre (S) y del selenio (Se) a los ejemplos de la invención.

La presente invención incluye un material luminiscente de persistencia lumínica prolongada, el cual tiene una luminiscencia de color amarillo-verde, y el método de preparación del mismo. La presente invención se explicará además con referencia a los ejemplos 1-19.

Ejemplo 1

Materia prima	Peso (g)
$SrCO_3$	147,63
Al_2O_3	101,96
H_3BO_3	2,47
SrS	0,24
$(NH_4)_2HPO_4$	2,64
Eu_2O_3	0,7

Las materias primas de la composición anterior se molieron en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se colocaron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico, y seguidamente se sinterizó en atmósfera oxidante a 900 °C durante 10 horas, el crisol se retiró después de enfriar. Después de que el producto sinterizado en el crisol se hubo enfriado por sí solo a temperatura ambiente, se sinterizó en un horno a través del cual se pasó una corriente gaseosa de una mezcla de gases que incluían el 95% de hidrógeno, el 3% de nitrógeno y el 2% de sulfuro de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó de 400 °C a 1400 °C durante 10 horas, y se mantuvo a 1400 °C durante 5 horas para sinterizar. A continuación, la temperatura del horno se bajó a 200 °C durante 6 horas, y el crisol se retiró. Después de que el producto sinterizado en el crisol se hubo enfriado por sí solo a temperatura ambiente, se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y a continuación las partículas luminiscentes se recogieron mediante tamizado con un tamiz de malla de 325, para obtener un material luminiscentes de acuerdo con la presente invención $SrO \cdot 0{,}002\ SrS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 \cdot 0{,}01\ P_2O_5 : 0{,}004$ Eu. El material se señalizó como ejemplo 1.

Ejemplos 1-7

Los materiales luminiscentes de persistencia lumínica prolongada, con un color amarillo-verde de la luminiscencia, de los ejemplos 2-7, se prepararon mediante el mismo método del ejemplo 1, y se comparó con el material luminiscentes de persistencia lumínica prolongada del ejemplo comparativo A de la técnica antigua ($SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 : 0{,}004$ Eu). Las composiciones de los ejemplos 1-7 figuran relacionadas en la tabla 1. En la tabla 1 y en las tablas de los ejemplos siguientes, el término "ejemplo(s) comparativo(s)" significa(n) los correspondientes materiales luminiscentes de larga persistencia lumínica, preparados de acuerdo con la técnica antigua, y se abrevia con el término "muestra comparativa". La tabla 1 muestra las composiciones de materiales luminiscentes, y los valores del brillo relativo de los polvos y de las películas luminiscentes correspondientes al minuto 10 después de la excitación, determinados con respecto al valor del brillo luminiscente del polvo y al de la película de la muestra comparativa A, a los que se asignó el valor 100 .

La figura 1 muestra los espectros de emisión de los polvos luminiscentes de los ejemplos 1, 5, 7 y la muestra comparativa A, el eje de las "y" representa el brillo relativo. Puede observarse a partir de la tabla 1 y la figura 1, que el nuevo material de aluminato compósito de acuerdo con la presente invención presenta un pico de color rojo ligeramente desplazado del espectro de emisión, y un brillo de la luminiscencia potenciado en gran manera, especialmente la propiedad de adaptación con materiales orgánicos mejoró substancialmente, comparado con el material luminiscente de larga persistencia lumínica de color amarillo-verde de la técnica antigua.

Tabla 1

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
1	$SrO \cdot 0{,}002SrS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 \cdot 0{,}01P_2O_5 \cdot 0{,}004Eu$	128	130
2	$SrO \cdot 0{,}01SrS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 \cdot 0{,}1P_2O_5 \cdot 0{,}004Eu$	136	138
3	$SrO \cdot 0{,}0001SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 \cdot 0{,}005P_2O_5 \cdot 0{,}004Eu$	108	114
4	$SrO \cdot 0{,}001SrS \cdot 0{,}000SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 \cdot 0{,}5P_2O_5 \cdot 0{,}004Eu$	122	128
5	$SrO \cdot 0{,}005SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 : 0{,}004Eu$	121	128
6	$SrO \cdot 0{,}2SrS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ B_2O_3 : 0{,}004Eu$	103	113
7	$SrO \cdot 0{,}003SrS \cdot 0{,}001SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 : 0{,}004Eu$	112	118
Ejemplo comparativo A	$SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 : 0{,}004Eu$	100	100

Ejemplos 8-12

Los materiales luminiscentes con larga persistencia lumínica con diferentes cantidades (expresadas en mmoles) de europio y disprosio de los ejemplos 8-12, se prepararon mediante el mismo procedimiento del ejemplo 1, las muestras comparativas correspondientes fueron preparadas de acuerdo con la técnica antigua, y la determinación del brillo de la luminiscencia de estos polvos y películas luminiscentes en el minuto 10 después de la excitación se suprimió y se midió con los mismos métodos del ensayo de rutina del polvo y el ensayo de rutina de la película. Cada uno de los ejemplos y las muestras comparativas así como también los resultados de su brillo relativo están relacionados en la tabla 2. El efecto de añadir diferentes cantidades de europio y disprosio sobre los materiales luminiscentes de larga persistencia lumínica era ya bien conocido en la técnica, lo cual proporcionaba unos polvos y películas luminiscentes de los materiales luminiscentes de larga persistencia lumínica, con diferentes brillos. En la presente invención se formó una nueva estructura de aluminato compósito mediante la adición de azufre y/o selenio o adición de azufre y/o selenio juntamente con fósforo, obteniéndose un brillo relativo mayor que el de las muestras comparativas preparadas de acuerdo con la técnica antigua.

La figura 2 muestra el brillo de luminiscencia después de la excitación como una función del tiempo de persistencia lumínica del polvo luminiscente del ejemplo 10 en comparación con su muestra comparativa correspondiente. A partir de la figura 2, puede observarse que el rendimiento de la luminiscencia sobre el tiempo prolongado de los materiales luminiscentes del ejemplo 10 fue mucho mejor que el de su muestra comparativa. Además, la más lenta atenuación de la luminiscencia fue más importante con el tiempo. El tiempo de persistencia lumínica del material del ejemplo 10 fue de hasta 70 horas antes de que la luminiscencia se redujera a un brillo de 0,3 mcd/m^2.

Tabla 2

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
8	SrO · 0,005SrS · Al_2O_3 · 0,05B_2O_3 : 0,00001Eu · 0,00001Dy	119	122
Muestra comparativa nº 8	SrO · Al_2O_3 · 0,05B_2O_3 · 0,00001Eu · 0,00001Dy	100	100
9	SrO · 0,005CaS · 0,005SrSe · Al_2O_3 · 0,05B_2O_3: 0,0001Eu · 0,0015 Dy	125	131
Muestra comparativa nº 9	SrO · Al_2O_3 · 0,05B_2O_3: 0,0001Eu · 0,0015Dy	100	100
10	SrO · 0,01SrS · Al_2O_3 · 0,05B_2O_3 · 0,1 P_2O_5 : 0,005Eu · 0,01 Dy	131	138
Muestra comparativa nº 10	SrO · Al_2O_3 · 0,05 B_2O_3 : 0,005Eu · 0,01Dy	100	100
11	SrO · 0.001CaSe · Al_2O_3 · 0.05 B_2O_3 : 0.01Eu · 0,005Dy	111	116
Muestra comparativa nº 11	SrO · Al_2O_3 · 0,05B_2O_3 : 0.01Eu · 0.005Dy	100	100
12	SrO · 0.1 SrS · 0.001SrSe · Al_2O_3 · 0,05B_2O_3 · 0.01P_2O_5 : 0,15 Eu · 0,2Dy	103	105
Muestra comparativa nº 12	SrO · Al_2O_3 · 0,05B_2O_3 : 0,15 Eu · 0,2Dy	100	100

Ejemplos 13-19

Los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica de los ejemplos 13-19 con europio como activador y diferentes cantidades (expresadas en moles) de otros elementos como por ejemplo el Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm, como coactivadores, se prepararon mediante el mismo método del ejemplo 1, las muestras

comparativas correspondientes se prepararon de acuerdo con la técnica antigua. El brillo de la luminiscencia de estos polvos y películas luminiscentes se midió en el minuto 10 después de suprimir la excitación.. Cada muestra de ejemplo y de la muestra comparativa, así como también los resultados de sus brillos correspondientes, están relacionados en la tabla 3. (en los siguientes ejemplos debe apreciarse que la combinación de activadores y coactivadores no está limitada a los de más arriba).

Tabla 3

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
13	$0,6BaO \cdot 0,02\ SrS \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 0,02\ B_2O_3 \cdot 0,01P_20_5$: 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Nd	121	121
Muestra comparativa nº 13	$0,6BaO \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 0,02B_2O_3$: 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Nd	100	100
14	$(Sr_{0,8}Ca_{0,2})O{\cdot}0,0002CaS \cdot 0,0002\ SrSe \cdot Al_20_3 \cdot 0,05\ B_2O_3$: 0,005Eu · 0,0005Ho	110	113
Muestra comparativa nº 14	$(Sr_{0,8}Ca_{0,2})O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,05B_2O_3$: 0,005Eu · 0,0005Ho	100	100
15	$(Sr_{0,9}Mg_{0,1})O \cdot 0,05SrS \cdot Al_2O_3 \cdot 0,05B_2O_3$: 0,005 Eu 0,0005Tm	120	125
Muestra comparativa nº 15	$(0,95SrO \cdot 0,1MgO) \cdot Al_2O_3 \cdot 0,05\ B_2O_3$: 0,005Eu · 0,0005 Tm	100	100
16	$1,8\ SrO \cdot 0,1\ SrS \cdot 2,0\ Al_2O_3 \cdot 0,08\ B_2O_3$: 0,005 Eu · 0,0005 La	120	122
Muestra comparativa nº16	$1,9\ SrO \cdot 2,0Al_2O_3 \cdot 0,08\ B_2O_3$: 0,005 Eu · 0,0005 La	100	100
17	$2,8SrO \cdot 0,01CaS \cdot 3,0Al_2O_3 \cdot 0,3B_2O_3 \cdot 0,2P_2O_5$: 0,005Eu · 0, 0005 Er	127	131
Muestra comparativa nº 17	$(2,8SrO \cdot 0,01CaO) \cdot 3,0Al_2O_3 \cdot 0,3\ B_2O_3$: 0,005Eu · 0,0005Er	100	100
18	$(Sr_{0,8}Ca_{0,1}\ Mg_{0,1})O \cdot 0,0015SrS \cdot 0,0015SrSe \cdot Al_2O_3$: 0,005Eu · 0,004 La · 0,0005 Sm	127	133
Muestra comparativa nº 18	$(Sr_{0,8}Ca_{0.1}\ Mg_{0,1})O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,04B_2O_3$: 0,005 Eu · 0,004 La · 0,0005Sm	100	100
19	$2SrO \cdot 0,0002CaSe \cdot 2Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5$: 0,015Eu · 0,004 Dy · 0,0005Ce	106	108
Muestra comparativa nº 19	$2SrO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 0,1B_2O_3$: 0,015Eu · 0,004 Dy · 0,0005 Ce	100	100

La presente invención comprende también un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con una luminiscencia de color azul-verde, y método de preparación del mismo. A continuación, la invención se describirá con referencia a los ejemplos 20-40.

Ejemplo 20

Materia prima	Peso (g)
$SrCO_3$	590,52
Al_20_3	713,72
H_3BO_3	12,37
SrS	0,6
$(NH_4)_2HP0_4$	1,32
Eu_20_3	1,41

Las materias primas de la composición anterior se molieron en un molino de bodas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, y se sinterizaron en atmósfera oxidante a 1000 °C durante 20 horas. El crisol se retiró después de enfriar, y el producto sinterizado en el crisol fue enfriado por sí mismo a temperatura ambiente, y a continuación se sinterizó el producto en un horno a través del cual se pasó una mezcla de gas consistente en el 54% de hidrógeno, 41% de nitrógeno y 5% de sulfuro de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó desde 400 °C hasta 1550 °C durante 18 horas, y se mantuvo a 1550 °C durante 8 horas para la sinterización. A continuación la temperatura del horno se disminuyó a 200 °C durante 6 horas, y el crisol se retiró del mismo. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo a temperatura ambiente, y a continuación se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y se tamizó con un tamiz de 325 mallas, obteniéndose un material luminiscentes de la presente invención, $4SrO \cdot 0{,}005SrS \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0{,}1B_2O_3 \cdot 0{,}01P_2O_5 : 0{,}008Eu$. El material se señalizó como ejemplo 20.

Ejemplos 20-26

Los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica con luminiscencia de color azul-verde de los ejemplos 21-26, se prepararon mediante el mismo método del ejemplo 20, y se compararon con el material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de la muestra comparativa B de la técnica antigua ($4SrO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0{,}1B_2O_3 : 0{,}008Eu$). Las composiciones de los ejemplos 20-26 están relacionadas en la tabla 4. El brillo de la luminiscencia a 10 minutos después de la excitación de los polvos y películas luminiscentes se midió empleando el mismo método de ensayo descrito anteriormente. Cada uno de los ejemplos y muestras comparativas así como también los resultados de los brillos relativos están relacionados en la tabla 4.

A partir de la tabla 4 resulta evidente que de acuerdo con esa invención puede prepararse un material luminiscente con una prolongada persistencia lumínica con luminiscencia de color azul-verde, y obteniéndose un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con un mayor brillo que el material preparado de acuerdo con la técnica antigua,

Tabla 4

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relative del polvo	Brillo relative de la película luminiscente
20	$4SrO \cdot 0.005SrS \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0{,}1B_2O_3 \cdot 0.01P_2O_5 : 0{,}008Eu$	126	131
21	$4SrO \cdot 0{,}2SrS \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0{,}1B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 : 0{,}008Eu$	102	105
22	$4SrO \cdot 0.005SrS \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0{,}1B_2O_3 \cdot 0{,}005P_2O_5 : 0{,}008Eu$	139	144
23	$4SrO \cdot 0{,}0001CaSe \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0.9P_2O_5 : 0{,}008Eu$	103	105

24	4SrO·0.005SrSe· $7Al_20_3$ ·0,1 B_20_3 : 0,008Eu	122	123
25	4SrO · 0.007SrS · 0.003SrSe · $7Al_2O_3$· 0,1B_2O_3 : 0.008Eu	113	116
26	4SrO · 0.007CaS · 0,003CaSe · $7Al_2O_3$ · 0,1B_2O_3 · 0.5P_2O_5 : 0.008Eu	119	119
Muestra comparativa B	4SrO · $7Al_2O_3$ · 0,1B_2O_3 : 0.008Eu	100	100

Ejemplo 27-35

Los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica, con diferentes cantidades (expresadas en moles) de europio y disprosio de los ejemplos 27-35, se prepararon mediante el mismo método del ejemplo 20, las muestras comparativas correspondientes se prepararon de acuerdo con la técnica antigua, y se midieron el brillo de la luminiscencia de estos polvos y películas luminiscentes 10 minutos después de que la excitación se cancelara. Cada uno de estos ejemplos y muestras comparativas así como también los resultados de sus brillos relativos están relacionados en la tabla 5.

La figura 3, muestra los espectros de emisión del polvo de luminiscencia del ejemplo 27 y su correspondiente muestra comparativa. A partir de los espectros de emisión, puede verse que solamente mediante la adición de sulfuro, la longitud de onda de emisión del espectro de emisión del material luminiscentes de color azul-verde del ejemplo 27 fue ligeramente desviada hacia el rojo comparada con la muestra comparativa, en la que no hubo ningún cambio substancial en el color de la luminiscencia. Mientras tanto puede verse claramente que la intensidad de la luminiscencia aumentó en gran manera cuando se compara el brillo relativo de los espectros de emisión y el brillo relativo de los polvos y películas.

Table 5

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
27	4SrO · 0,005SrS · $7Al_2O_3$ · 0.3B_2O_3 · 0,02P_2O_5 : 0,00001Eu · 0,00001Dy	120	123
Muestra comparativa nº 27	4SrO · $7Al_2O_3$ · 0.3B_2O_3 : 0,00001Eu · 0,00001Dy	100	100
28	5,8SrO · 0,01SrS · $9Al_2O_3$ · 0.5B_2O_3 : 0,0001Eu · 0,0015Dy	116	121
Muestra comparativa nº 28	5,8SrO · $9Al_2O_3$ · 0,5B_2O_3 : 0.000lEu · 0,0015Dy	100	100
29	4SrO · 0,0005SrSe · $7Al_2O_3$ · 0.4B_2O_3 · 0.1P_2O_5 : 0,001Eu · 0,001Dy	123	125
Muestra comparativa nº 29	4SrO · $7Al_2O_3$ · 0.4B_2O_3 : 0,001Eu · 0,001Dy	100	100

30	3.5SrO · 0,02SrS · 0,002SrSe · 5.6Al_2O_3 · 0,35B_2O_3 · 0,005P_2O_5 : 0,01Eu · 0,01Dy	117	119
Muestra comparativa nº 30	3,5SrO · 5,6Al_2O_3 · 0.35B_2O3 : 0,01Eu · 0,01Dy	100	100
31	4SrO · 0,002SrSe · 7Al_2O_3 · 0,15B_2O_3 : 0,15 Eu · 0,2Dy	107	110
Muestra comparativa nº 31	4SrO · 7Al_2O_3 · 0,15B_2O_3 · 0,15Eu · 0,2Dy	100	100

Ejemplos 32 – 40

Los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica de los ejemplos 32-40, los cuales comprenden europio como activador y diferentes cantidades (expresadas en moles) de otros elementos como por ejemplo el Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm como coactivadores, fueron preparados por el mismo método del ejemplo 20, las muestras comparativas correspondientes fueron preparadas de acuerdo con la técnica antigua, y el brillo de la luminiscencia se suprimió 10 minutos después de la excitación de estos polvos y películas luminiscentes, y se midió con el mismo método que se ha descrito anteriormente. Las composiciones de cada ejemplo y muestra comparativa así como también los resultados de su brillo relativo están relacionados en la tabla 6. A partir de estos resultados se puede ver que, la adición de diferentes cantidades de coactivadores en los aluminatos compósitos que fueron dopados con azufre y/o selenio o con azufre y/o selenio en combinación con fósforo, dieron como resultado mejoras de varios grados en el brillo de la luminiscencia de los polvos luminiscentes y las correspondientes películas de los mismos, de manera que el brillo relativo de los polvos luminiscentes y las películas de cada ejemplo fueron substancialmente potenciados (en los ejemplos siguientes, se apreciará que la combinación de los activadores y coactivadores no se limita a los anteriores).

Tabla 6

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
32	0,6SrO · 0,015SrS · 0,92Al_2O_3 · 0,01 B_20_3 : 0,005Eu · 0,0005Nd	106	107
Muestra comparativa nº 32	0,6SrO · 0,92Al_2O_3 · 0,01 B_20_3 : 0,005Eu · 0,0005Nd	100	100
33	4,2SrO · 0,05SrS · 7Al_2O_3 · 0,5B_2O_3 · 0,05P_2O_5: 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005 Nd	115	118
Muestra comparativa nº 33	4,2SrO · 7Al_2O_3 · 0,5B_2O_3 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Nd	100	100
34	(2,6SrO · 0,3CaO) · 0,001 SrSe · 0.001 SrS · 5Al_2O_3 · 0,4B_2O_3 · 0,1P_2O_5 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Ho	125	128

Muestra comparativa nº 34	(2.6SrO · 0,3CaO) · 5Al_2O3 · 0,4B_2O3 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Ho	100	100
35	(3,4SrO · 0,1MgO) · 0,04SrS · 0,02CaS · 6Al_2O_3 · 0,2B_2O_3 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Tm	110	109
Muestra comparativa nº 35	(3,44SrO · 0,1MgO · 0,02CaO) · 6Al_2O_3 · 0,2B_2O_3 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Tm	100	100
36	3,7SrO · 0,1SrS · 5,8Al_2O_3 · 0,4B_2O_3 · 0,1P_2O_5 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005La	98	103
Muestra comparativa nº 36	3,7SrO · 5,8Al_2O_3 · 0,4B_2O_3 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005La	100	100
37	4.36SrO · 0,2SrS · 8.0Al_2O_3 · 0,8B_2O_3· 0,02P_2O_5: 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Er	100	103
Muestra comparativa nº 37	4.56SrO·8.0$Al_2O_3$0,8B_2O_3: 0,005Eu·0,004Dy0,0005Er	100	100
38	(3,8SrO · 0,1CaO · 0,1 MgO)0,001SrSe · 0,02CaS · 7Al_2O_3 · 0,4B_2O_3 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Sm	115	120
Muestra comparativa nº 38	(3,8SrO · 0,1CaO · 0,1MgO) · 7Al_20_3 · 0,4B_2O_3 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Sm	100	100
39	3,7SrO · 0,07CaSe · 7Al_2O_3 · 0,5B_2O_3 · 0,5P_2O_5 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Ce	108	109
Muestra comparativa nº 39	(3,7SrO · 0,07CaO) · 7Al_2O_3 · 0,5B_2O_3 : 0,005Eu · 0,004Dy · 0,0005Ce	100	100
40	4SrO · 0,02SrS · 7.05Al_2O_3 · 0,45B_2O_3 · 0,05P_2O_5 : 0,005Eu · 0,005Nd · 0,004Pr	130	133
Muestra comparativa nº 40	4SrO · 7.05Al_2O_3 · 0,45B_2O_3 : 0,005Eu · 0,005Nd · 0,004Pr	100	100

La presente invención comprende también un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con luminiscencia de color púrpura-azul, y el método de preparación del mismo. A continuación se describe el mismo con referencia a los ejemplos 41-54.

Ejemplo 41

Materia prima	Peso (g)
$CaC0_3$	100
Al_20_3	101,96
H_3B0_3	2,47
CaS	0,36
$(NH_4)_2HP0_4$	1,32
Eu_2O_3	0,88

Las materias primas de la composición anterior se molieron en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, seguidamente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 700 °C durante 10 horas, el crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo a temperatura ambiente, y a continuación se sinterizó en un horno a través del cual pasaba una mezcla de gas que contenía un 95% de hidrógeno, un 3% de nitrógeno y 2% de sulfuro de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó de 400 °C a 1300 °C durante 10 horas y se mantuvo a 1300 °C durante 5 horas para la sinterización. A continuación, la temperatura del horno se disminuyó a 200 °C durante 6 horas, y el crisol se retiró, se sinterizó el producto en el crisol, se enfrió por sí mismo a temperatura ambiente, y a continuación se pulverizó y se molió en un molino de bolas, se tamizó en un tamiz de 250 mallas obteniéndose un material luminiscente de acuerdo con la presente invención $CaO \cdot 0.005CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 \cdot 0{,}005P_2O_5 : 0{,}005$. El material se etiquetó como ejemplo nº 41.

Ejemplos 41-43

El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con luminiscencia de color púrpura-azul de los ejemplos 42-43, se preparó por el mismo método del ejemplo 41 y el material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de la muestra comparativa C se preparó de acuerdo con la técnica antigua ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02 B_2O_3 : 0{,}005Eu$). Los polvos y películas luminiscentes de los ejemplos y de las muestras comparativas se midieron con los métodos para el ensayo de rutina de los polvos y los métodos de rutina de las películas respectivamente. Las composiciones y los resultados de los ensayos de los ejemplos y las muestras comparativas están relacionadas en la tabla 7.

A partir de la tabla 7 puede verse que de acuerdo con esta invención puede prepararse un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con luminiscencia de color púrpura-azul. Debido a la nueva estructura de aluminato compósito, el brillo de la luminiscencia del material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con luminiscencia de color púrpura-azul preparado de acuerdo con esta invención, fue substancialmente potenciado, y los productos del mismo fueron presentados por su mayor brillo, comparado con el material preparado de acuerdo con la técnica antigua.

Tabla 7

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
41	$CaO \cdot 0{,}005CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 \cdot 0{,}005P2O_5 : 0{,}005Eu$	139	143

42	$CaO \cdot 0{,}005CaS \cdot 0{,}002CaSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3$: 0,005Eu	120	122
43	$CaO \cdot 0{,}002CaSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O3 \cdot 0{,}01P_2O_5$: 0,005Eu	120	123
Muestra C comparativa	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3$: 0,005Eu	100	100

Ejemplos 44-46

Los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica con diferentes cantidades (expresadas en moles) de europio y disprosio de los ejemplos 44-46, se prepararon mediante el mismo método del ejemplo 41, las correspondientes muestras comparativas fueron preparadas de acuerdo con la técnica antigua, y el brillo de la luminiscencia se suprimió a los 10 minutos después de la excitación de estos polvos y películas luminiscentes, y se midió por el mismo método que se ha descrito anteriormente. Las composiciones de cada ejemplo y muestras comparativas así como también los resultados de su brillo relativo están relacionados en la tabla 8.

La figura 4 muestra la comparación del espectro de emisión de un producto de película luminiscente del ejemplo 44 con el ejemplo comparativo correspondiente.

Mediante la observación, se puede deducir de la figura 4, que el material luminiscente de prolongada persistencia lumínica del nuevo sistema de acuerdo con este invención podría fabricarse en productos con mayor intensidad de luminiscencia si se compara con el material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con un color púrpura de la luminiscencia, preparado de acuerdo con la técnica antigua.

Tabla 8

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
44	$CaO \cdot 0{,}01CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}05B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5$: 0,001Eu · 0,0015Nd	127	130
Muestra comparativa nº 44	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}05B_2O_3$: 0,001Eu · 0,0015Nd	100	100
45	$CaO \cdot 0{,}005CaS \cdot 0{,}002SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}001B_2O_3 \cdot 0{,}01P_2O_5$: 0,001Eu · 0,0015Nd	134	135
Muestra comparativa nº 45	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O_3$: 0,001Eu · 0,0015Nd	100	100
46	$CaO \cdot 0.001CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O_3$: 0,01Eu · 0,01Nd	118	121
Muestra comparativa nº 46	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O_3$: 0,01Eu · 0,02Nd	100	100

Ejemplos 47-54

Se prepararon los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica de los ejemplos 47-54, incluyendo el europio como activador y diferentes cantidades (expresadas en moles) de otros elementos como por ejemplo el Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm como coactivadores, por el mismo método que el ejemplo 41, las correspondientes muestras comparativas se prepararon de acuerdo con la técnica antigua, se suprimió el brillo de la luminiscencia a los 10 minutos después de la excitación de estos polvos luminiscentes y las películas, se midieron con el mismo método que se ha descrito anteriormente. Las composiciones de cada ejemplo y de la muestra comparativa así como también los resultados de sus brillos relativos están relacionados en la tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
47	$0,7CaO \cdot 0,003CaS \cdot 0.8Al_2O_3 \cdot 0,015B_2O_3 \cdot 0.000lEu \cdot 0,0015Nd \cdot 0,004Pr$	119	121
Muestra comparativa nº 47	$0,7CaO \cdot 0,8Al_2O_3 \cdot 0,015B_2O_3 \cdot 0,0001Eu \cdot 0,0015Nd \cdot 0,004Pr$	100	100
48	$(Ca_{0,9}Sr_{0,1})O \cdot 0,002CaSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0.03B_2O_3 \cdot 0.1P_2O_5 \cdot 0.001Eu \cdot 0,001Nd \cdot 0,0005Ho$	116	117
Muestra comparativa nº 48	$(Ca_{0,9}Sr_{0,1})O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,03B_2O_3 \cdot 0.00l\ Eu \cdot 0.001Nd \cdot 0,0005Ho$	100	100
49	$(Ca_{0,8}Mg_{0,2})O \cdot 0,006CaS \cdot 0,001CaSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0,05B_2O_3 \cdot 0,005Eu \cdot 0,004Nd \cdot 0,0005Tm$	116	115
Muestra comparativa nº 49	$(Ca_{0,8}Mg_{0,2})O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,05B_2O_3 \cdot 0,005Eu \cdot 0,004Nd \cdot 0,0005Tm$	100	100
50	$2,85CaO \cdot 0,02CaS \cdot 3,0Al_2O_3 \cdot 0,05B_2O_3 \cdot 0,02P_2O_5 \cdot 0,15Eu \cdot 0,2Nd \cdot 0.0001Er$	117	113
Muestra comparativa nº 50	$2.87CaO \cdot 3.0Al_2O_3 \cdot 0,05B_2O_3 \cdot 0,15Eu \cdot 0,2Nd \cdot 0,0001Er$	100	100
51	$(Ca_{0,8}Sr_{0,1}Mg_{0,1})O \cdot 0,01CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0,02B_2O_3 \cdot 0,02P_2O_5 : 0,005Eu \cdot 0,004Nd \cdot 0,0005Sm$	129	132
Muestra comparativa nº 51	$(Ca_{0,8}Sr_{0,1}Mg_{0,1})O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,02B_2O_3 : 0,005Eu \cdot 0.004Nd \cdot 0.0005Sm$	100	100
52	$0,95CaO \cdot 0,003CaS \cdot 0,003SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0,01B_2O_3 \cdot 0,07P_2O_5 \cdot 0,005Eu \cdot 0,004\ Nd \cdot 0,0005Ce$	126	124
Muestra comparativa nº 52	$0,95CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,01B_2O_3 : 0,005Eu \cdot 0,004Nd \cdot 0,0005Ce$	100	100

53	$0,98CaO \cdot 0,01SrS \cdot 1,05Al_2O_3 \cdot 0,3P_2O_5 : 0,005Eu \cdot 0,005Nd \cdot 0,004Pr \cdot 0,001La$	108	111
Muestra comparativa nº 53	$0,98CaO \cdot 1,05Al_2O_3 \cdot 0,0015B_2O_3 : 0,005Eu \cdot 0,005Nd \cdot 0,004\ Pr \cdot 0,001La$	100	100
54	$2,0CaO \cdot 0,15CaS \cdot 1.8Al_2O_3 \cdot 0,03B_2O_3 : 0,15Eu \cdot 0,1Nd \cdot 0,004Sm \cdot 0,05La$	108	113
Muestra comparativa nº 54	$2,0CaO \cdot 1.8Al_2O_3 \cdot 0,03B_2O_3 : 0,15Eu \cdot 0,1\ Nd \cdot 0,004Sm \cdot 0,05La$	100	100

La presente invención proporciona también un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con un compósito de luminiscencia de color blanco. Las composiciones, propiedades y método de preparación del material se describirá con referencia a los ejemplos 55-57.

Ejemplo 55

Materia prima	Peso (g)
$CaC0_3$	50
$SrC0_3$	73,82
Al_20_3	101,98
H_3BO_3	2,47
CaS	0,007
$(NH_4)_2HP0_4$	5,28
Eu_20_3	0,88
Nd_20_3	5,06

Las materias primas de la composición anterior se molieron en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, seguidamente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 800ºC durante 10 horas, el crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo a temperatura ambiente, y a continuación se sinterizó en un horno a través del cual se pasó una corriente de gas consistente en el 100 % de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó desde 400 °C hasta 1450 °C durante 6 horas, y se mantuvo a 1450 °C durante 2 horas para la sinterización. A continuación, la temperatura del horno se disminuyó hasta 200 °C durante 6 horas, y el crisol se retiró, y el producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta la temperatura ambiente, y se pulverizó, y se molió en un molino de bolas, y se tamizó con un tamiz de 325 mallas obteniéndose el material luminiscente de acuerdo con la presente invención $(Sr_{0,5}Ca_{0,5})O \cdot 0,0001CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0,02B_2O_3 \cdot 0,02P_2O_5 : 0,005Eu \cdot 0,03Nd$. El material se señalizó como ejemplo 55.

Ejemplo 55-57

Se prepararon los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica del ejemplo 56-57, con una luminiscencia de color blanco, mediante el mismo método del ejemplo 55. Las composiciones están referenciadas en la tabla 10. Puesto que en la técnica antigua no existía un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica con una luminiscencia de color blanco, la muestra comparativa no estuvo disponible.

Tabla 10

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos
55	$(Sr_{0,5}Ca_{o.5})O \cdot 0,0001CaS \cdot Al_20_3 \cdot 0,02B_203 \cdot 0,02P_205 : 0,005Eu \cdot 0.03Nd$
56	$3,54SrO \cdot 2.36CaO \cdot 0,01CaS \cdot 6,0Al_2O_3 \cdot 0,02B_2O_3 : 0,01Eu \cdot 0,02Nd \cdot 0,005Dy$
57	$(Sr_{0,4}Ca_{0,6})O \cdot 0,0001SrSe \cdot Al_2O_3 \cdot 0,02B_2O3 \cdot 0,002P_2O_5 : 0,01Eu \cdot 0,03Dy$

Otro nuevo descubrimiento de esta invención se describió como sigue. En el caso de introducir respectivamente azufre y/o selenio, o azufre y/o selenio en combinación con fósforo dentro de la estructura de aluminato compósito, podría obtenerse un material de prolongada persistencia lumínica con una luminiscencia de color rojo con un intenso pico de emisión a 590-620 nm, cargando la composición de la matriz, es decir, ajustando dentro de ciertos márgenes el ratio molar entre el Sr y el Al, así como también las cantidades (expresadas en moles) de los iones activadores.

Seguidamente, se describe la presente invención con referencia a los ejemplos 58-62.

Ejemplo 58

Materia prima	Peso (g)
$SrC0_3$	664,34
Al_20_3	203,92
H_3BO_3	2,47
SrS	35,9
$(NH_4)_2HP0_4$	52,82
Eu_2O_3	28,16
Tm_20_3	0,06

Las materias primas de la composición anterior se molieron en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, seguidamente se sinterizó en atmósfera oxidante a 1100 ºC durante 2 horas, el crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo a temperatura ambiente, y a continuación se sinterizó en un horno a través del cual se pasó una mezcla de gases consistente en 88% de hidrógeno, 2% de nitrógeno y 10% de sulfuro de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó desde 400 °C hasta 1100 °C durante 8 horas, y se mantuvo a 1100 °C durante 3 horas para la sinterización. A continuación, la temperatura del horno se disminuyó a 200 °C durante 6 horas, el crisol se retiró, y el producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta la temperatura ambiente, se pulverizó, y se molió en un molino de bolas, a continuación se tamizó con un tamiz de 325 mallas obteniéndose un material luminiscente de acuerdo con la presente invención ($4,5SrO \cdot 0,3SrS \cdot 2Al_2O_3 \cdot 0,02B_2O_3 \cdot 0,2P_2O_5 : 0,16Eu \cdot 0,0003Tm$). El material se señalizó como ejemplo 58.

Ejemplos 58-62

Se prepararon los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica de los ejemplos 59-62 con una luminiscencia de color rojo, mediante el mismo método que el ejemplo 58. Las composiciones están relacionadas en la tabla 11

La figura 6 muestra claramente el pico de emisión del ejemplo 58 que está localizado aproximadamente a 615 nm, y su luminiscencia persistente lumínica fue de color rojo. Comparando el material luminiscente de persistencia lumínica prolongada convencional $SrS \cdot CaS \cdot 0{,}02B_2O_3 : 0{,}004Eu$ con una luminiscencia de color rojo, con el material luminiscente de persistencia lumínica prolongada con una luminiscencia de color rojo de la invención, este último tuvo una mejor estabilidad química y una mayor resistencia a la temperatura.

Tabla 11

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos
58	$4{,}5SrO \cdot 0{,}3SrS \cdot 2Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 \cdot 0{,}2P_2O5 : 0{,}16Eu \cdot 0{,}0003Tm$
59	$0{,}6SrO \cdot 0{,}7SrS \cdot 0{,}5Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 : 0{,}008Eu \cdot 0{,}0001Dy$
60	$6{,}0SrO \cdot 1{,}5SrS \cdot 3{,}0Al_2O_3 \cdot 1{,}0P_2O_5 : 0{,}25Eu \cdot 0{,}05Tm \cdot 0{,}001\ Pr$
61	$3{,}0SrO \cdot 2{,}0SrS \cdot 2{,}5Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 : 0{,}015Eu \cdot 0{,}0001Ce$
62	$2{,}5SrO \cdot 0{,}4SrS \cdot 0{,}1SrSe \cdot 1.0Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 :$ $0{,}04Eu \cdot 0{,}005Nd$

Otro nuevo descubrimiento de esta invención está descrito como sigue. En el caso de introducir azufre y/o selenio, o azufre y/o selenio en combinación con fósforo dentro de la estructura de aluminato compósito, los materiales de larga persistencia lumínica con varios colores luminiscentes de la invención exhiben una carga rápida mediante el ajuste del ratio molar entre los metales alcalinotérreos y el aluminio, así como también los contenidos de los iones activadores de las tierras raras. Es bien conocido en la técnica que un material luminiscente que tenga un rendimiento de carga rápida, está inevitablemente acompañado de una muy rápida atenuación. Por lo tanto dichos materiales están limitados en gran manera en las aplicaciones prácticas. Sin embargo, la presente invención soluciona este problema muy bien, proporcionando materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica con ambas características, de una carga rápida y una atenuación lenta.

Seguidamente, la presente invención se describirá con referencia a los ejemplos 63-65.

Ejemplo 63

Materia prima	Peso (g)
SrCOs	147,63
Al_2O_3	96,86
H_3BO_3	2,47
SrS	0,72

$(NH_4)_2HP0_4$	5,28
Eu_20_3	8,8
Dy_20_3	5,6

Las materias primas de la composición anterior se molieron en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, seguidamente se sinterizó en una atmósfera oxidante a 800 ºC durante 8 horas. El crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo a temperatura ambiente, y a continuación se sinterizó en un horno a través del cual se pasó una mezcla de gases consistente en 90% de hidrógeno, 5% de nitrógeno y 5% de sulfuro de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó desde 400 °C hasta 1450 °C durante 4 horas, y se mantuvo a 1450 °C durante 3 horas para la sinterización. A continuación, la temperatura del horno se disminuyó a 200 °C durante 6 horas, y el crisol se retiró. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta la temperatura ambiente, se pulverizó, y se molió en un molino de bolas, a continuación se tamizó con un tamiz de 325 mallas obteniéndose un material luminiscente de acuerdo con la presente invención ($SrO \cdot 0{,}006SrS \cdot 0{,}95Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 : 0{,}05Eu \cdot 0{,}03Dy$). El material se señalizó como ejemplo 63.

Ejemplo 64

Materia prima	Peso(g)
$Sr(N0_3)_2$	952,34
$Al(OH)_3$	1076,4
H_3BO_3	61,83
SrS	0,36
$(NH_4)_2HP0_4$	2,39
Eu_20_3	26,4
Dy_20_3	37,3

Las materias primas de la composición anterior fueron molidas en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, seguidamente se sinterizaron en una atmósfera oxidante a 1000 °C durante 20 horas y el crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta temperatura ambiente y a continuación se sinterizó en un horno a través del cual se pasó una mezcla de gases consistente en 62% de nitrógeno, 33% de nitrógeno y 5% de sulfuro de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó desde los 400 °C hasta los 1550 °C durante 18 horas y se mantuvo a 1550 durante 8 horas para la sinterización. A continuación, la temperatura del horno se disminuyó hasta 200 °C durante 6 horas, y el crisol se retiró. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta la temperatura ambiente, se pulverizó, se molió en un molino de bolas, y se tamizó con un tamiz de 325 mallas, dando un material luminiscente de acuerdo con la presente invención: $4{,}5SrO \cdot 0{,}003SrS \cdot 6{,}9Al_2O_3 \cdot 0{,}5B_2O_3 \cdot 0{,}01P_2O_5 : 0{,}15Eu \cdot 0{,}20Dy$. El material se señalizó como ejemplo 64.

Ejemplo 65

Materia prima	Peso(g)
$CaCO_3$	100
Al_2O_3	99,92

H_3BO_3	1,7
CaS	0,36
$(NH_4)_2HP0_4$	1,32
Eu_20_3	8,8
Nd_20_3	3,36

Las materias primas de la composición anterior se molieron en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, seguidamente se sinterizaron en una atmósfera oxidante a 700 °C durante 10 horas y el crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo a la temperatura ambiente y a continuación se sinterizó en un horno a través del cual se hizo pasar una mezcla de gas que consistía en el 95% de hidrógeno, el 3% de nitrógeno y el 2% de sulfuro de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó desde 400 °C hasta 1300 °C durante 10 horas, y se mantuvo a 1300 °C durante 5 horas para la sinterización. A continuación, la temperatura del horno se disminuyó hasta 200 °C durante 6 horas, y el crisol se retiró, el producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo a la temperatura ambiente, y se pulverizó y se molió en un molino de bolas, a continuación se tamizó con un tamiz de 250 mallas, obteniéndose un material luminiscente de acuerdo con la presente invención: $CaO \cdot 0{,}005CaS \cdot 0{,}98\ Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O_3 \cdot 0{,}005P_2O_5 : 0{,}05Eu \cdot 0{,}02Nd_2O_3$. El material se señalizó como ejemplo 65.

La tabla 12 muestra las composiciones y mediciones del brillo de los productos en polvo y en película de los ejemplos 63-65 en comparación con las muestras comparativas correspondientes de la técnica antigua. Los polvos y películas de todas las muestras fueron ensayados respecto al brillo, con los métodos de ensayo con luz tenue, de los polvos y de las películas respectivamente.

Tabla 12

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
63	$SrO \cdot 0{,}006SrS \cdot 0{,}95Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 \cdot 0{,}02\ P_2O_5 : 0{,}05Eu \cdot 0{,}03Dy$	121	127
Muestra comparativa 63	$0{,}94SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}02B_2O_3 : 0{,}005Eu \cdot 0{,}025Dy$	100	100
64	$4{,}5SrO \cdot 0{,}003SrS \cdot 6{,}9Al_2O_3 \cdot 0{,}5B_2O_3 \cdot 0{,}01P_2O_5 : 0{,}15Eu \cdot 0{,}2Dy$	121	124
Muestra comparativa 64	$4{,}5SrO \cdot 6{,}9Al_2O_3 \cdot 0{,}5B_2O_3 : 0{,}15Eu \cdot 0{,}2Dy$	100	100
65	$CaO \cdot 0{,}005CaS \cdot 0{,}98Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O_3 \cdot 0{,}005P_2O5 : 0{,}05Eu0 \cdot 0{,}02Nd_2O_3$	114	112
Muestra comparativa 65	$CaO \cdot 0{,}98Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O_3 : 0{,}05Eu \cdot 0{,}02Nd$	100	100

La figura 7 y la figura 8 muestran el espectro de excitación y el espectro de emisión del polvo luminiscente del ejemplo 63. A partir de las dos figuras, puede verse que el polvo luminiscente del ejemplo tenía un espectro de excitación muy ancho, y que su espectro de emisión estaba dentro del margen de luz de color amarillo-verde, el polvo es muy adecuado para ser empleado para la indicación bajo condiciones de una luz tenue.

La figura 9 muestra las curvas de atenuación del brillo de la luminiscencia como una función del tiempo de luminiscencia de la película luminiscente del ejemplo 63 y del correspondiente ejemplo comparativo después de ser expuesto a 25 lux de iluminación durante 15 minutos bajo una fuente de luz D65 estándar. A partir de la comparación de las curvas, puede verse claramente que, después de la misma excitación bajo una fuente de luz tenue, el brillo inicial al cabo del 1^{er} minuto y el brillo al minuto 60 de los productos del ejemplo 63 fueron mucho mayores que los de la muestra comparativa, y el tiempo de persistencia lumínica fue de 2 veces o más largo que el de la muestra de comparación. Además, se demostró que los ejemplos de acuerdo con esta invención, tenían una fuerte capacidad de carga rápida en condiciones de luz tenue, y su atenuación fue baja.

Con referencia a la tabla 12 y a las figuras 7 - 9, el presente material luminiscente aluminato compósito, que comprende azufre y/o selenio, o azufre y/o selenio en combinación con fósforo, tiene una carga más rápida y una atenuación más lenta, comparado con los materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica de la técnica antigua.

Los inventores descubrieron que el brillo de la luminiscencia de los materiales podía mejorarse en varios grados añadiendo aditivos como por ejemplo NH_4Cl, NH_4F, $(NH_4)_2HP0_4$, glucosa, urea, Li_2C0_3, SrF_2, CaF_2, $CaS0_4$, SrS, CaS, $SrS0_4$, $SrHP0_4$, $CaHP0_4$ y similares en una cantidad desde 0 hasta el 30% basado sobre el peso total de las materias primas, lo cual se explicará mediante los ejemplos que siguen.

Ejemplo 66

Se prepara una mezcla de acuerdo con la composición química de $SrO \cdot 0.001SrS \cdot Al_2O_3 \cdot 0.02B2O_3 : 0.005Eu \cdot 0.01Dy$, con adición del 30% (en peso) de urea. El detalle del contenido fué como sigue:

Primera materia	Peso (g)
$SrCO_3$	147.63
Al_20_3	101.96
H_3BO_3	2,47
SrS	0,12
Eu_2O_3	0,88
Dy_2O_3	1,87
Urea	76,48

Las materias primas de la composición anterior fueron molidas en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, seguidamente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 1000 °C durante 2 horas, y el crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta la temperatura ambiente y se cubrió con una tapa, el producto se enterró a continuación en un crisol lleno de partículas de carbón, y se cubrió con una tapa y se colocó en un horno, la temperatura del horno se aumentó de 400 °C a 1200 °C durante 8 horas, y se mantuvo a 1200 °C durante 3 horas para la sinterización. A continuación, la temperatura del horno se disminuyó a 200 ºC durante 4 horas, y el crisol se retiró. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta la temperatura ambiente, y se pulverizó, se molió en un molino de bolas, y a continuación se tamizó con un tamiz de 325 mallas para obtener las partículas luminiscentes. El material se señalizó como ejemplo 66.

Después del análisis por rayos X, no se identificó ninguna fase cristalina nueva, pero el material obtenido mostró una mejora en ambos brillo de persistencia lumínica y una disminución de la velocidad de atenuación. La tabla 13 mostró los resultados de la comparación.

Tabla 13

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
66	SrO · 0,00l SrS · Al_2O_3 · 0,02 B_2O_3 : 0.005Eu · 0.01Dy+30% (peso) de urea	108	110
Muestra comparativa nº 66	SrO · 0.001SrS · Al_2O_3 · 0.02B_2O_3 : 0.005Eu · 0,01Dy	100	100

Se demostró mediante los correspondientes experimentos, que el NH_4Cl, el NH_4F, el $(NH_4)_2HP0_4$, la glucosa, la urea, el $SrHP0_4$ ó el $CaHPO_4$ tenían un efecto similar al de la urea.

Ejemplo 67

Se preparó una mezcla de acuerdo con la composición química del $4SrO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0.04B_2O_3 \cdot 0.02P_2O_5$: 0.005Eu · 0.001Dy, con adición de un 1% (en peso) de $CaS0_4$. El detalle del contenido fue como sigue:

Materia prima	Peso (g)
$SrC0_3$	147.63
Al_2O3	178.43
H_3BO_3	4.94
$(NH_4)_2HP0_4$	5.28
Eu_20_3	0.88
Dy_20_3	0.19
$CaS0_4$	3.37

Las materias primas de la composición anterior se molieron en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargara en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, a continuación se sinterizó en atmósfera oxidante a 1000 °C durante 15 horas, el crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta temperatura ambiente, y a continuación se sinterizó en un horno a través del cual se pasó una mezcla gaseosa consistiendo en el 100 % de amoniaco, la temperatura del horno se aumentó desde 400 °C hasta 1450 °C durante 8 horas, y se mantuvo a 1450 °C durante 10 horas para la sinterización. A continuación la temperatura del horno se disminuyó hasta 200 °C durante 8 horas, y el crisol se retiró. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí mismo hasta la temperatura ambiente se pulverizó, se molió en un molino de bolas y a continuación se tamizó con un tamiz de 325 mallas para obtener partículas luminiscentes. El material se señalizó como ejemplo 67.

Después del ensayo, el material obtenido mostró ciertas mejoras en el brillo persistente de la iluminación, y la ralentización de la velocidad de atenuación. La tabla 14 muestra los resultados de la comparación.

Tabla 14

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
67	$4SrO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0{,}04B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 \cdot 0{,}005Eu \cdot 0{,}001Dy$ + 1 % (peso) $CaS0_4$	105	107
Muestra comparativa nº 67	$4SrO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0{,}04B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 : 0{,}005Eu \cdot 0{,}001Dy$	100	100

Se comprobó experimentalmente que el SrS, CaS y $SrSO_4$ tenían todos ellos efectos similares.

Ejemplo 68

Se preparó una mezcla de acuerdo con la composición química $CaO \cdot 0{,}001CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5 : 0{,}002Eu \cdot 0{,}005Nd$, con adición del 10% (en peso) de CaF_2. El detalle del contenido fue como sigue:

Primera material	Peso(g)
$CaC0_3$	100
Al_2O_3	101 de 96
CaS	0,072
H_3B0_3	1,74
$(NH_4)_2HP0_4$	30
Eu_20_3	0,35
Nd_20_3	0,84
CaF_2	23,49

Las materias primas de la composición anterior fueron molidas en un molino de bolas y se mezclaron completamente, a continuación se cargaron en un crisol y se colocaron en un horno eléctrico, seguidamente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 700 °C durante 10 horas y el crisol se retiró después de enfriar. El producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí solo a temperatura ambiente, y a continuación se sinterizó en un horno a través del cual se pasó una mezcla de gas consistente en un 100 % de hidrógeno, la temperatura del horno se aumentó desde 400 °C hasta 1300 °C durante 10 horas, y se mantuvo a 1300 °C durante 5 horas para la sinterización. A continuación la temperatura del horno se disminuyó hasta 200 °C durante 6 horas, y el crisol se retiró, el producto sinterizado en el crisol se enfrió por sí solo hasta temperatura ambiente, y se pulverizó, se molió en un molino de bolas, y a continuación se tamizó con un tamiz de 325 mallas obteniéndose partículas luminiscentes. El material se señalizó como ejemplo 68. Después del ensayo, el material obtenido mostró mejoras en el brillo persistente lumínico y la ralentización de la velocidad de atenuación. La tabla 15 muestra los resultados de la comparación.

Tabla 15

Ejemplo nº	Composición de los ejemplos	Brillo relativo del polvo	Brillo relativo de la película luminiscente
68	$CaO \cdot 0{,}001CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O3 \cdot 0{,}02P_2O_5$: 0.002Eu · 0,005Nd+10% (en peso) de CaF_2	110	113
Muestra comparativa 68	$CaO \cdot 0{,}001CaS \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}01B_2O_3 \cdot 0{,}02P_2O_5$: 0,002Eu · 0,005Nd	100	100

Se comprobó experimentalmente que tanto el Li_2CO_3 como el SrF_2 tenían un efecto similar.

Aplicación industrial

Los productos de esta invención pueden emplearse ampliamente en todas las clases de productos de persistencia lumínica prolongada como indicadores u ornamentos en ambientes oscuros, combinados con pintura; plásticos; tinta de imprimir, caucho, etc., estos materiales luminiscentes encuentran buenas aplicaciones en campos de arquitectura, tráfico, decoración, esferas de relojes de muñeca y relojes de pié, aparejos de pesca, juguetes y otros artículos de empleo diario, y son especialmente adecuados para la producción de productos de seguridad de larga persistencia lumínica, como por ejemplo señales de aviso, señales obligatorias y señales de salida de ruta. Estos materiales pueden emplearse también para LED de color blanco.

REIVINDICACIONES

1. Un material de prolongada persistencia lumínica, **caracterizado porque**, es un material luminiscente compósito de aluminato, que comprende azufre y/o selenio, o que comprende azufre y/o selenio y fósforo así como también iones activadores, y su principal composición química viene expresada por la siguiente fórmula:

$$a\ MO \cdot b\ M'(S_\beta Se_{1-\beta}) \cdot c\ Al_2O_3 \cdot d\ B_2O_3 \cdot\ e\ P_2O_5 : x\ Eu \cdot y\ Ln$$

en donde:

M se selecciona(n) entre Sr, Ca, Ba y Mg, y cualquier combinación de los mismos;
M' se selecciona(n) entre Sr, Ca, y Ba, y cualquier combinación de los mismos;
Ln se selecciona(n) entre Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi y Sm y cualquier combinación de los mismos;
a, b, c, d, e, x e y, son ratios molares y satisfacen las condiciones: $0,5 < a < 6,0$, $0,0001 \leq b \leq 2,0$, $0,5 \leq c \leq 9,0$, $0 \leq d \leq 1,0$ $0 \leq e \leq 1,0$, $0,00001 \leq x \leq 0,25$, $0,00001 \leq y \leq 0,3$, $0 \leq \beta \leq 1,0$, $0,5 < (a+b) \leq 6,0$, $0 < (d+e) \leq 1,0$.

2. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**, en la fórmula, M se selecciona(n) entre Sr, Ca y Mg y cualesquiera combinaciones de los mismos; M' se selecciona(n) entre Sr y Ca y cualesquiera combinaciones de los mismos; Ln se selecciona(n) entre Nd, Dy, Tm, La, Pr, Sm y Ce y cualesquiera combinaciones de los mismos, en donde después de excitado mediante la luz con una longitud de onda de 500 nm o menos, el material emite un espectro entre 420-650 nm con un pico localizado dentro de los 440-620 nm, y presenta unos colores de luminiscencia de persistencia lumínica prolongada seleccionados entre los colores púrpura-azul, azul-verde, amarillo-verde, blanco y rojo, y en donde el material tiene una carga rápida.

3. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, en la fórmula, e = 0 y M' está(n) seleccionado(s) entre Sr y Ca, y cualesquiera combinaciones de los mismos.

4. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, en dicha fórmula de composición química, $e \neq 0$ y M' está(n) seleccionado(s) entre Sr, y Ca y cualesquiera combinaciones de los mismos.

5. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, dichos ratios molares satisfacen: $0,5 < a < 6,0$, $0,0001 \leq b \leq 0,1$, $0,5 \leq c \leq 6,6$, $0 \leq d \leq 1,0$ $0 \leq e \leq 1,0$, $0,001 \leq x \leq 0,1$, $0,001 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq \beta \leq 1,0$ en donde $0,5 < (a+b) \leq 6,0$, $0 < (d+e) \leq 1,0$, $(a+b)/c = 0,8 – 1,2$; la cantidad (expresada en moles) de Sr no es inferior a 3,5 veces la suma de Ca y Mg; ó la cantidad (expresada en moles) de Sr no es inferior a 3,5 veces la cantidad de Ca ó Mg; y el color de la luminiscencia es amarillo-verde después de la excitación.

6. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, dichos ratios molares satisfacen: $0,5 < a < 6,0$, $0,0001 \leq b \leq 0,1$, $0,75 \leq c \leq 9,0$, $0 \leq d \leq 1,0$ $0 \leq e \leq 1,0$, $0,001 \leq x \leq 0,1$, $0,001 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq \beta \leq 1,0$ en donde $0,5 < (a+b) \leq 6,0$, $0 < (d+e) \leq 1,0$, $c/(a+b) = 1,5 – 1,9$: y el color de la luminiscencia es azul-verde después de la excitación.

7. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, dichos ratios molares satisfacen: $0,5 < a < 6,0$, $0,0001 \leq b \leq 0,1$, $0,5 \leq c \leq 6,6$, $0 \leq d \leq 1,0$ $0 \leq e \leq 1,0$, $0,001 \leq x \leq 0,1$, $0,001 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq \beta \leq 1,0$ en donde $0,5 < (a+b) \leq 6,0$, $0 < (d+e) \leq 1,0$, $(a+b)/c = 0,8 – 1,2$: la cantidad (expresada en moles) de Ca no es inferior a 3,5 veces la suma de Sr y Mg; ó la cantidad (expresada en moles) de Ca no es inferior a 3,5 veces la cantidad de Sr ó Mg; y el color de la luminiscencia es púrpura-azul después de la excitación.

8. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, dichos ratios molares satisfacen: $0,5 < a < 6,0$, $0,0001 \leq b \leq 0,1$, $0,5 \leq c \leq 6,6$, $0 \leq d \leq 1,0$ $0 \leq e \leq 1,0$, $0,001 \leq x \leq 0,1$, $0,001 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq \beta \leq 1,0$ en donde $0,5 < (a+b) \leq 6,0$, $0 < (d+e) \leq 1,0$, $(a+b)/c = 0,9 – 1,1$: el ratio de la cantidad (expresada en moles) entre Ca y Sr es de 0,6 a 1,5; y el color de la luminiscencia es blanco después de la excitación.

9. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, dichos ratios molares satisfacen: $0,5 < a < 6,0$, $0,01 \leq b \leq 1,5$, $0,5 \leq c \leq 3,5$, $0 \leq d \leq 1,0$ $0 \leq e \leq 1,0$, $0,001 \leq x \leq 0,2$, $0,00001 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq \beta \leq 1,0$ en donde $0,5 < (a+b) \leq 6,0$, $0 < (d+e) \leq 1,0$, $(a+b)/c = 2,0 – 3,3$: y el color de la luminiscencia es rojo después de la excitación.

10. El material luminiscente de prolongada persistencia lumínica de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque,** dichos ratios molares satisfacen: $0,01 \leq x \leq 0,25$, $0,01 \leq y \leq 0,3$, y el material tiene una carga rápida.

11. Un método para la preparación de un material luminiscente de prolongada persistencia lumínica, **caracterizado porque**, las materias primas empleadas son compuestos de los siguientes elementos, o el azufre y/o el selenio es (son) empleado(s) en forma elemental, y los elementos están formulados con los ratios molares satisfaciendo la fórmula:

$$aMO\text{-}bM'(S_\beta Se_{1-\beta} \cdot c\, Al_2O_3 \cdot d\, B_2O_3 \cdot e\, P_2O_5 : x\, Eu \cdot y\, Ln$$

en donde:

M está(n) seleccionado(s) entre Sr, Ca, Ba y Mg, y cualesquiera combinaciones de los mismos;
M' está(n) seleccionado(s) entre Sr, Ca y Ba, y cualesquiera combinaciones de los mismos;
Ln está(n) seleccionado(s) entre Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, y Sm y cualesquiera combinaciones de los mismos;
a, b, c, d, e, x e y, son ratios molares, en donde $0,5 < a < 6,0$, $0,0001 \leq b \leq 2,0$, $0,5 \leq c \leq 9,0$, $0 \leq d \leq 1,0$, $0 \leq e \leq 1,0$, $0,00001 \leq x \leq 0,25$, $0,00001 \leq y \leq 0,3$, $0 \leq \beta \leq 1,0$ $0,5 < (a+b) \leq 6,0$ $0 < (d+e) \leq 1,0$
el proceso de preparación es un método de reacción a alta temperatura en estado sólido, las materias primas de los elementos se pesan y se mezclan homogéneamente para formar una mezcla, dicha mezcla se sinteriza en primer lugar a una temperatura entre 700 y 1100 °C durante 2 - 20 horas en atmósfera oxidante, a continuación se sinterizan a una temperatura entre 1100 °C y 1550 °C durante 2-30 horas en atmósfera reductora, y a continuación se enfría, se pulveriza y se tamiza.

12. El método de preparación de materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica, de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque**, dicha atmósfera reductora se selecciona entre hidrógeno, amoníaco, nitrógeno e hidrógeno o la presencia de partículas de carbón.

13. El método para la preparación de materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque,** dicha atmósfera reductora comprende no más del 10% de H_2S.

14. El método para la preparación de materiales luminiscentes de prolongada persistencia lumínica de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque**, se añade NH_4Cl, NH_4F, $(NH_4)_2HPO_4$, glucosa, urea, Li_2CO_3, SrF_2, CaF_2, $CaSO_4$, SrS, CaS, $SrSO_4$, $SrHPO_4$ ó $CaHPO_4$, en una cantidad de 0 – 30% en peso basado sobre el peso de las materias primas en las materias primas para participar en la reacción de fase sólida.

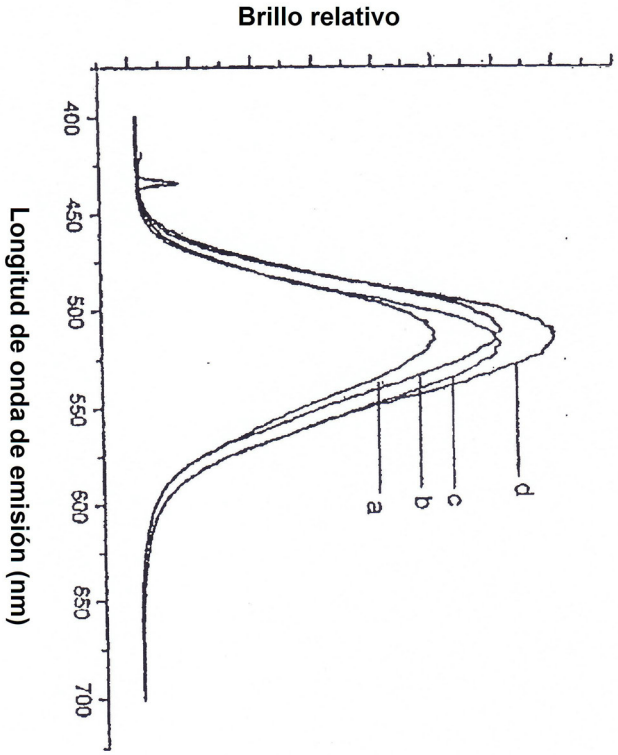
Brillo relativo
Longitud de onda de emisión (nm)
400
450
500
550
600
650
700
a
b
c
d

Figura 1

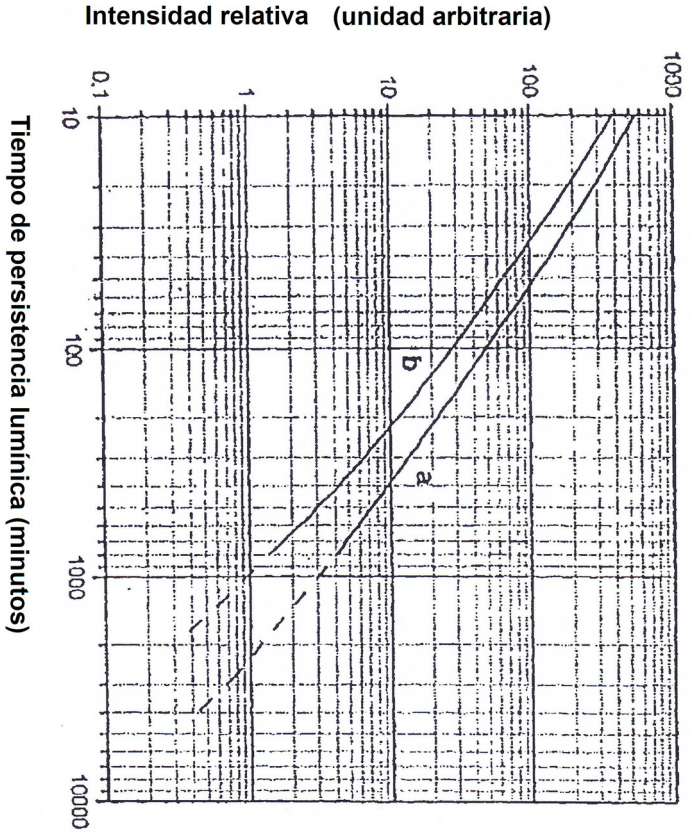
Intensidad relativa (unidad arbitraria)
0.1
1
10
100
1000
Tiempo de persistencia luminica (minutos)
10
100
1000
10000
b
a

Figura 2

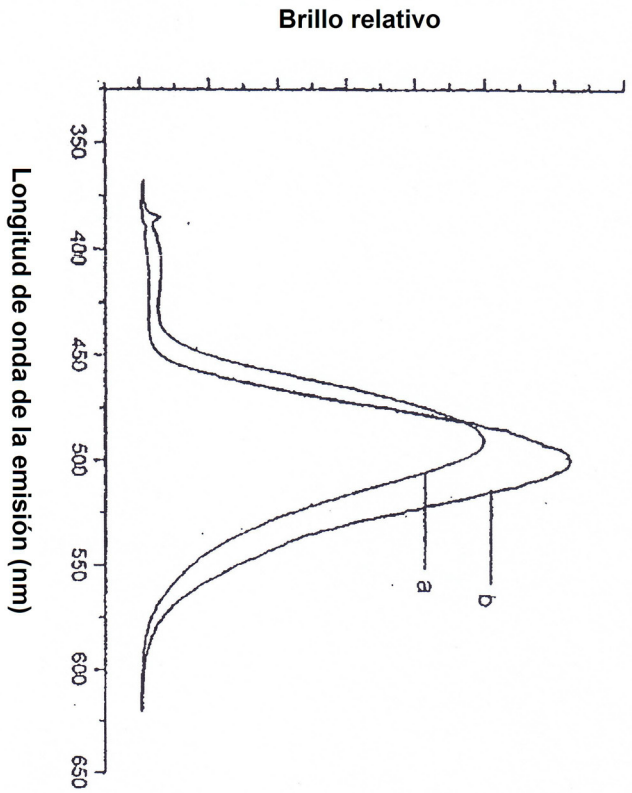
Brillo relativo
Longitud de onda de la emisión (nm)
350
400
450
500
550
600
650
a
b

Figura 3

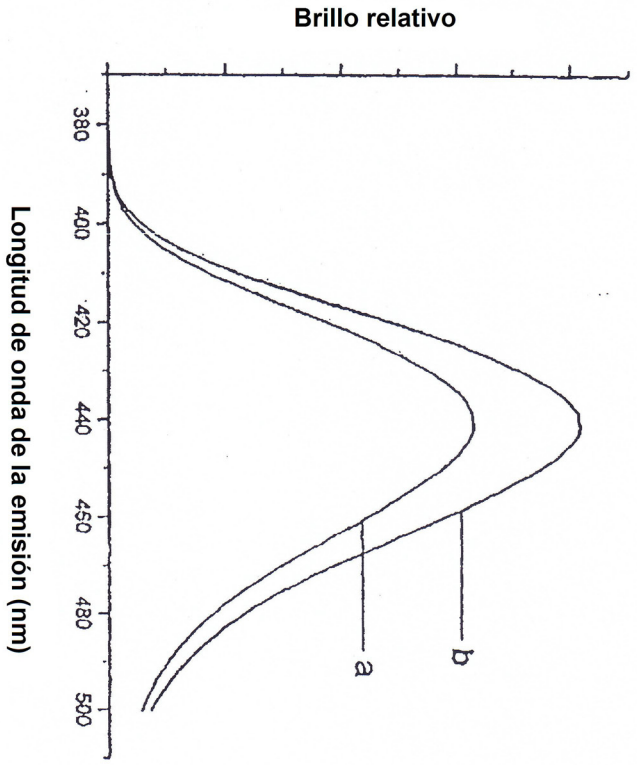
Brillo relativo
Longitud de onda de la emisión (nm)
380
400
420
440
460
480
500
a
b

Figura 4

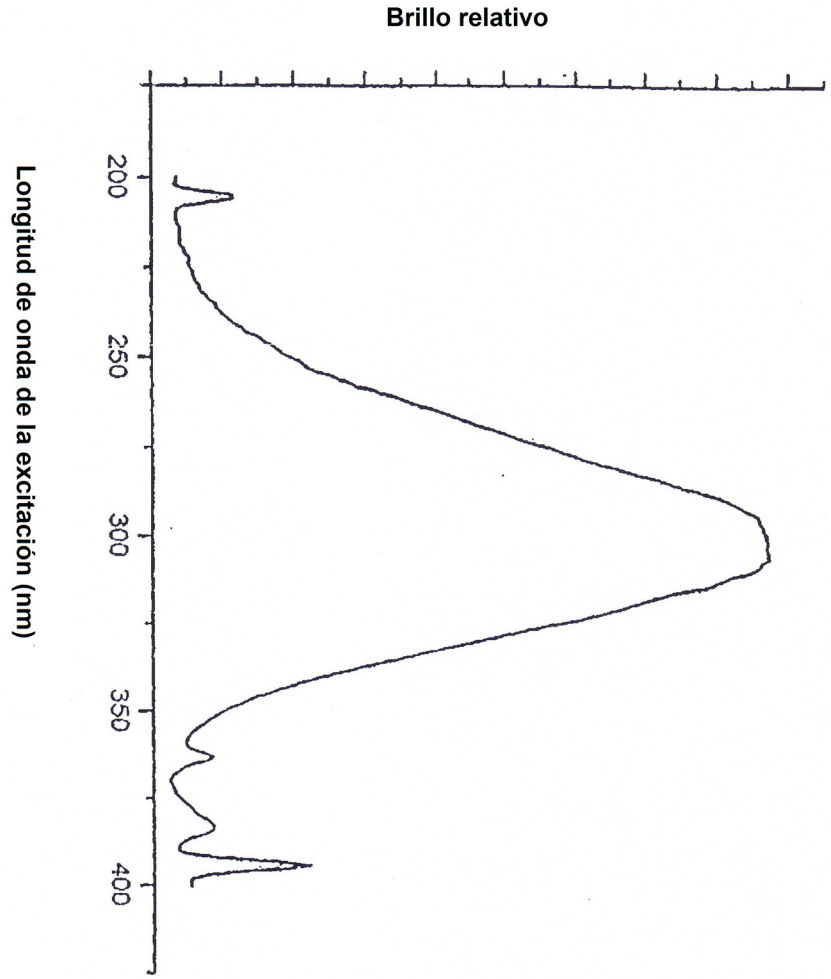
Brillo relativo
Longitud de onda de la excitación (nm)
200
250
300
350
400

Figura 5

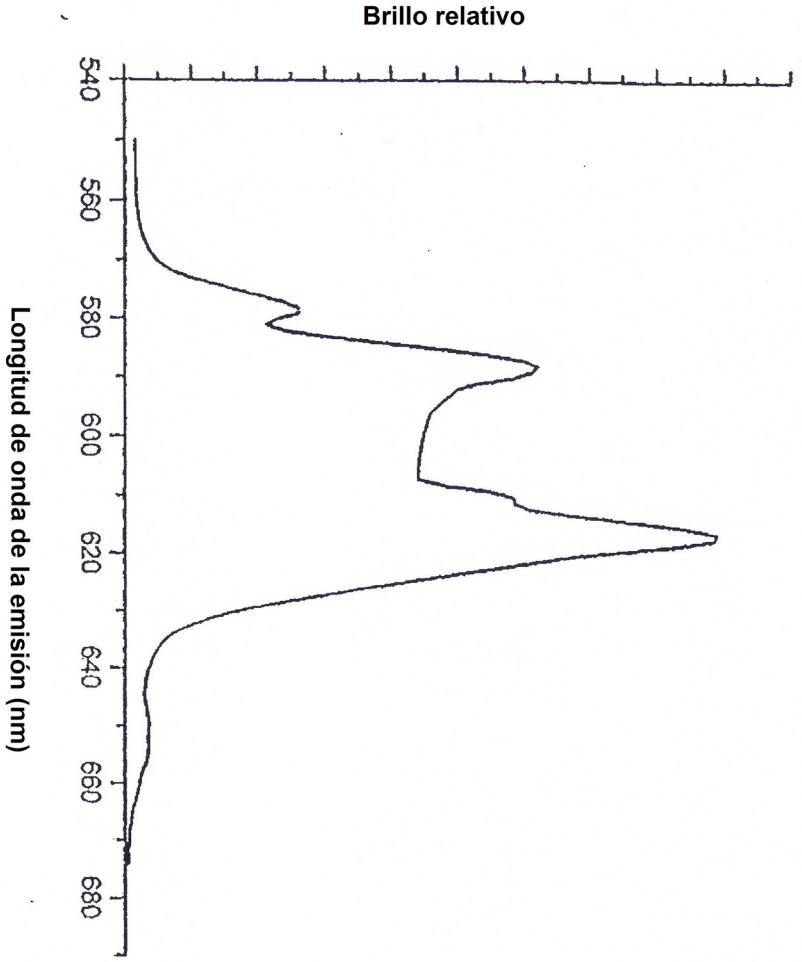
Brillo relativo
Longitud de onda de la emisión (nm)
540
560
580
600
620
640
660
680

Figura 6

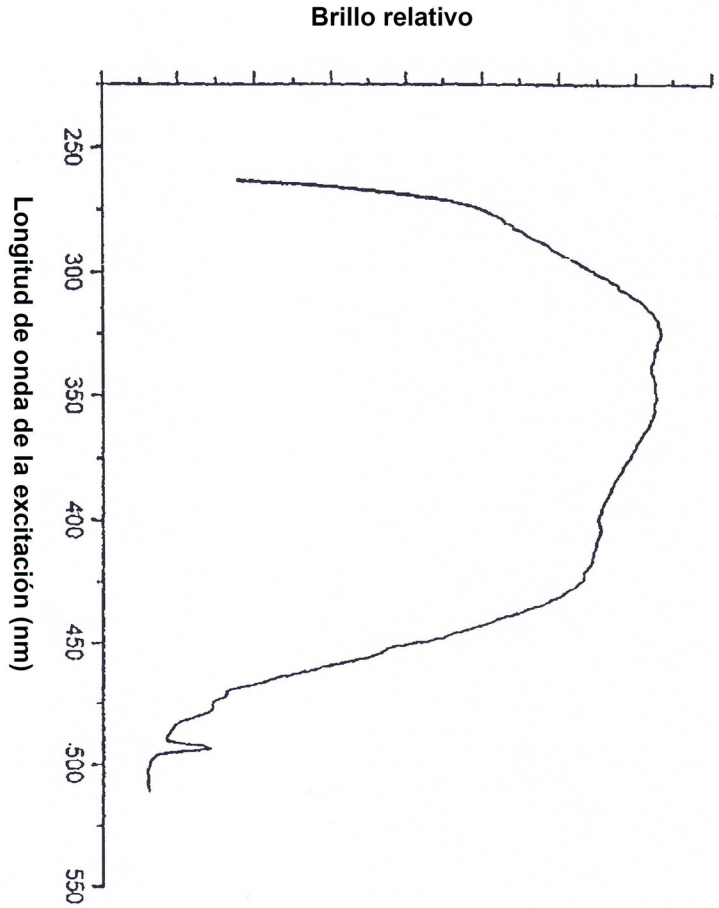
Brillo relativo
Longitud de onda de la excitación (nm)
250
300
350
400
450
500
550

Figura 7

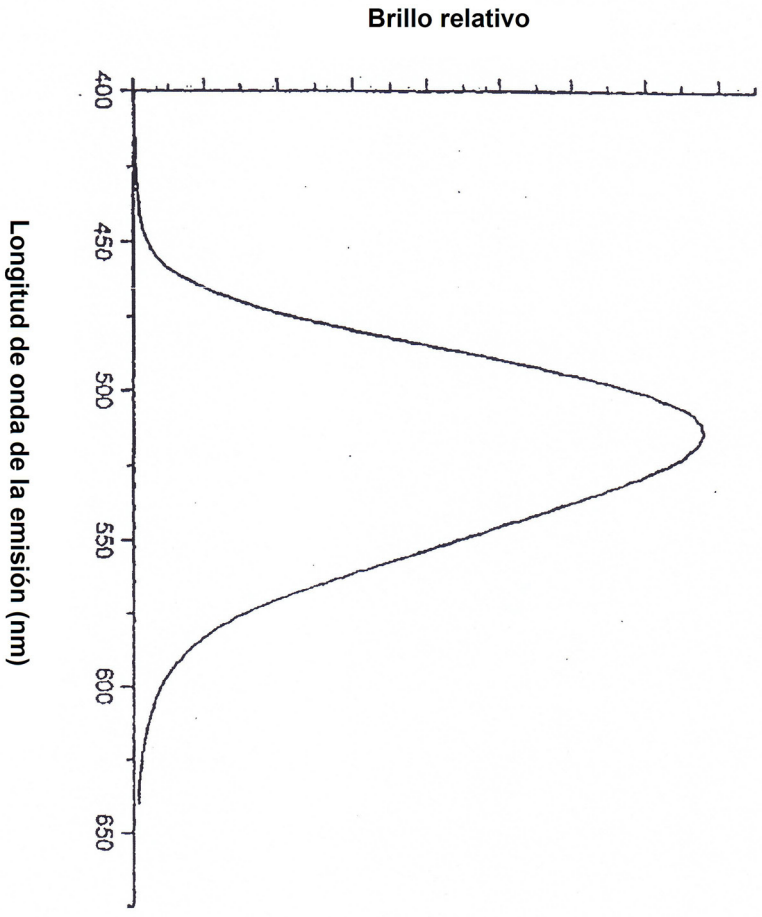
Brillo relativo
Longitud de onda de la emisión (nm)
400
450
500
550
600
650

Figura 8

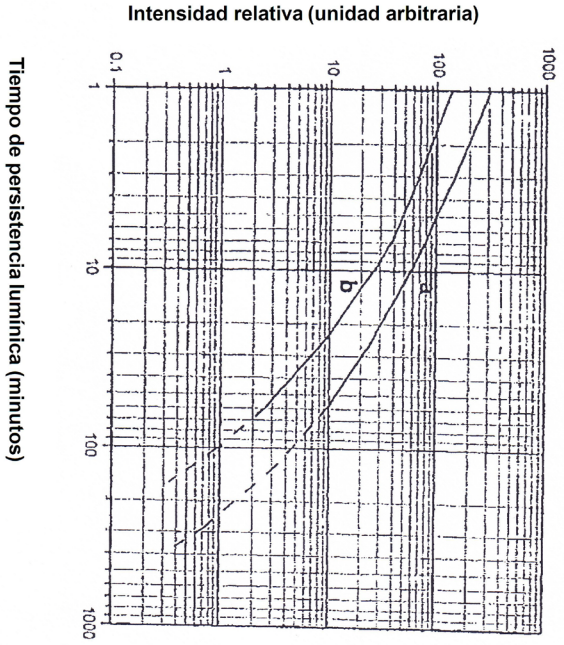
Intensidad relativa (unidad arbitraria)
Tiempo de persistencia luminica (minutos)
0.1
1
10
100
1000
1
10
100
1000
b
a

Figura 9