

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 798**

51 Int. Cl.:

**C09K 11/80** (2006.01)

**H01L 33/50** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2009 E 14189845 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2835409**

54 Título: **Material con persistencia luminosa de luz amarilla, procedimiento de fabricación del mismo y dispositivo de luminiscencia LED que usa el mismo**

30 Prioridad:

**21.09.2009 CN 200910307357**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.12.2016**

73 Titular/es:

**SICHUAN SUNFOR LIGHT CO., LTD. (50.0%)  
No.2 Xinda Road Hi-tec (West) Zone Chengdu  
Sichuan 611731, CN y  
CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED  
CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**ZHANG, HONGJIE;  
ZHANG, MING;  
LI, CHENGYU;  
ZHAO, KUN y  
ZHANG, HAO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 593 798 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 con persistencia luminosa de luz amarilla, procedimiento de fabricación del mismo y dispositivo de luminiscencia LED que usa el mismo.

**Campo de la invención**

- 5 La invención hace referencia a un material con persistencia luminosa de luz amarilla y a un procedimiento de preparación del mismo así como a un dispositivo de iluminación LED que usa el mismo, más en particular a un material con persistencia luminosa de luz amarilla que usa Ce trivalente como iones luminiscentes, y B, Na y P como centro de defectos, y a un dispositivo de CC y/o CA de iluminación LED que usa el material luminiscente con persistencia luminosa.

**Descripción de la técnica relacionada**

- 10 La causa del fenómeno de la persistencia luminosa es que los materiales tienen niveles de defectos, los niveles de defectos capturan huecos o electrones en el estado de activación, los electrones y los huecos se liberan lentamente debido al movimiento térmico a temperatura ambiente tras la activación, y se combinan para liberar energía, dando como resultado el fenómeno de la persistencia luminosa. Cuando se calientan los materiales, los electrones y/o huecos en los niveles de defectos se liberarán rápidamente, haciendo que los materiales emitan una termoluminiscencia brillante. En la actualidad se ha informado frecuentemente sobre materiales con persistencia luminosa prolongada de luz verde, mientras que son pocos los informes sobre materiales con persistencia luminosa de luz amarilla. El documento CN1324109C divulga un material  $Y_2O_3$  con persistencia luminosa de luz amarilla activado con un activador de tierras raras trivalente sin titanio y un procedimiento de preparación del mismo, y el documento CN100491497C divulga un material luminiscente con persistencia luminosa prolongada a base de silicatos de metales alcalino-térreos activado con  $Eu^{2+}$ . Sobre la base de una investigación sistemática sobre el material luminiscente con persistencia luminosa prolongada a base de tierras raras, los presentes inventores propusieron y verificaron tal enfoque de investigación y desarrollo sobre materiales luminiscentes con persistencia luminosa: se puede crear un nivel de defectos de profundidad apropiada en un material luminiscente que no tiene propiedades de persistencia luminosa pero que tiene excelentes propiedades luminiscentes introduciendo a propósito en él un centro de defectos, de modo que el nivel de defectos pueda almacenar energía luminosa externa de forma eficaz, y la energía almacenada se libere después de modo sostenible bajo la acción de una excitación térmica externa y se transfiera a los iones luminiscentes, dando como resultado el fenómeno de la persistencia luminosa. La mayor parte del polvo luminiscente con persistencia luminosa mencionado tiene buenas propiedades de persistencia luminosa mediante la adición de iones coadyuvantes a los materiales para formar los centros de defectos, tales como en las patentes chinas CN1152114C, CN1151988C y 200610172187.9.

- Se informó sobre un material luminiscente  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  en la página 53, Volumen 11 de *Appl.Phys.Lett.*, de 1967, el material presenta luminiscencia amarilla, con una longitud de onda de luminiscencia más fuerte a 550 nm, y una duración de fluorescencia inferior a 100 ns. Se informó sobre la realización de una emisión de luz LED blanca usando luminiscencia amarilla de  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  y luz azul de nitruro de galio en la página 417, N° 64 de *Appl.Phys.A* de 1997. No se informó de que el  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  tuviera luminiscencia con persistencia luminosa.

- El documento US 2009/166586 se refiere a un material fotoluminiscente que comprende una composición de:  $aL.bm.cAL.dSi.pP.O.fR$ , en la que L se selecciona de Na y/o K; M es un metal divalente seleccionado de uno o más del grupo que consiste en Sr, Ca, Mg y Ba; Al, Si, P y O representan sus elementos respectivos; R se selecciona de uno o más activadores de elementos de tierras raras; y en la que las variables a, b, c, d, p y f son:  $0,0 < a < 0,1$ ,  $0,0 \leq b \leq 0,3$ ,  $0,0 \leq c \leq 0,4$ ,  $0,0 \leq d \leq 0,3$ ,  $0,0 \leq p \leq 0,5$ ,  $0,0 < f \leq 0,25$ , al menos una de las variables d y p sea  $>$ , y al menos una de las variables a y b sea  $>0$ .

- El documento US 2008/116420 se refiere a un material luminiscente con persistencia luminosa co-activado por múltiples metales de tierras raras que tiene una composición química representada por la fórmula  $aMO.bAl_2O_3.cSiO_2.dGa_2O_3.xEu.yB.zN$ , en la que a, b, c, d, x, y y z son coeficientes con los intervalos de  $0,5 \leq a \leq 2$ ,  $0,5 \leq b \leq 3$ ,  $0,001 \leq c \leq 1$ ,  $0,0001 \leq d \leq 1$ ,  $0,0001 \leq x \leq 1$ ,  $0,0001 \leq y \leq 1$ ,  $0,0001 \leq z \leq 1$ ; M es al menos uno de los elementos Ca, Sr y N es al menos uno de los elementos Dy, Nd.

- El documento US 2009/050918 se refiere a un luminóforo que comprende metal de tierras raras, silicio, metal alcalinotérreo, halógeno y oxígeno, así como aluminio o galio, en el que el metal de tierras raras es al menos un elemento metálico seleccionado de un grupo que consiste en Sc, Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho, Yb y Sm así como al menos un elemento metálico seleccionado de un grupo que consiste en Ce, Eu y Tb; el metal alcalinotérreo es al menos un elemento metálico seleccionado de un grupo que consiste en Mg, Ca, Sr y Ba; y el halógeno es al menos un elemento seleccionado de F y Cl.

- Actualmente, los LED se usan para iluminación, pantallas, retroiluminación y otros campos, y se consideran el modelo de iluminación de nueva generación más prometedor en cuanto a conservación de energía, durabilidad, naturaleza no contaminante y otras ventajas, y está captando una amplia atención. Se han adoptado diversas soluciones para realizar LED de luz blanca, entre ellas la combinación de un chip LED de luz azul y un polvo fluorescente amarillo para la realización de la emisión de luz blanca, que es la solución técnica más madura para

preparar los LED de luz blanca en este momento. Sin embargo, en la aplicación práctica, la intensidad luminiscente del chip LED de luz azul y el polvo fluorescente disminuirá con el aumento de temperatura de los dispositivos durante su funcionamiento, y la disminución de la intensidad luminiscente del polvo fluorescente es más significativa, lo que influye en el uso de los LED. Los LED convencionales usan la CC como energía motriz. Sin embargo, la energía eléctrica doméstica, la energía eléctrica industrial/comercial o la pública se suministran generalmente en CA en la actualidad, por ello los LED deben estar provistos de un transformador rectificador para la conversión CA/CC en caso de que se usen para iluminación y otras aplicaciones con el fin de garantizar el funcionamiento normal de los LED. En el procedimiento de la conversión CA/CC, la pérdida de energía es de hasta un 15 -30 %, el coste del equipo de conversión es considerable, la instalación conlleva un tiempo y un dinero considerables, y la eficacia no es elevada. La patente china CN100464111C divulga una lámpara LED CA, que conecta chips LED de diferentes colores de emisión a la alimentación eléctrica CA en paralelo, y describe principalmente que los chips LED de diferentes colores forman luz blanca, y un circuito específico de los mismos (por ejemplo chips que emiten luz azul, verde y roja), y no está relacionada con el polvo luminiscente. La patente de Estados Unidos US 7.489.086 B2 divulga un dispositivo de transmisión LED CA y un dispositivo de iluminación que usa el mismo. Esta patente se centra también en la composición del circuito y el polvo luminiscente sigue siendo el polvo luminiscente convencional  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ . Hasta el momento no se ha informado de la realización de LED CA a partir de materiales luminiscentes.

### Sumario de la invención

Un problema técnico que ha de resolver la invención es proporcionar un nuevo material con persistencia luminosa de luz amarilla, proporcionando así una nueva posibilidad de elección para el campo de los materiales con persistencia luminosa, especialmente el campo técnico de los LED.

El material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención comprende la siguiente fórmula química:



En la que a, b, c, m, n, x e y son coeficientes, y a no es inferior a 1 pero no es superior a 2, b no es inferior a 2 pero no es superior a 3, c no es inferior a 0,001 pero no es superior a 1, m no es inferior a 0,0001 pero no es superior a 0,6, n no es inferior a 0,0001 pero no es superior a 0,5, x no es inferior a 0,0001 pero no es superior a 0,2, e y no es inferior a 0,0001 pero no es superior a 0,5.

El material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención usa Ce trivalente como iones luminiscentes, y B, Na y P como centro de defectos. Cuando es excitado con luz ultravioleta y luz visible, el material de la invención emite una luz residual amarilla brillante.

La invención proporciona también un procedimiento de preparación del material con persistencia luminosa de luz amarilla de acuerdo con la redacción de la reivindicación independiente 7, y el procedimiento comprende las siguientes etapas: mezclar homogéneamente los materiales de partida en una relación molar, sinterizar los materiales de partida a 1200-1700 °C durante 1-8 h en atmósfera reductora una o varias veces, preferiblemente a 1400-1600 °C durante 2-5 h.

La invención proporciona también un dispositivo de CC de iluminación LED que usa el material con persistencia luminosa de luz amarilla, y se hace referencia a la Figura 1 para un diagrama esquemático de un módulo básico de LED del dispositivo de iluminación. Puesto que el material de la invención tiene un efecto de termoluminiscencia, el material puede compensar la extinción térmica generada usando el polvo luminiscente convencional cuando el dispositivo está a una elevada temperatura de operación, manteniendo la luminiscencia total del dispositivo de iluminación LED en funcionamiento a un nivel relativamente estable.

La invención proporciona también un dispositivo de CA de iluminación LED que usa el material con persistencia luminosa de luz amarilla, y se hace referencia a la Figura 2 para un diagrama esquemático de un módulo básico de LED del dispositivo de iluminación. Se puede observar en la Figura que la entrada CA se puede realizar conectando dos LED inversos en paralelo. Puesto que el material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención tiene características de luminiscencia con persistencia luminosa, cuando se aplica el material al dispositivo de CA de iluminación LED, la persistencia luminosa del polvo luminiscente puede compensar una luminiscencia LED más débil debida a una caída de corriente cuando el ciclo de corriente cambia, manteniendo de este modo una salida de luz estable del dispositivo en ciclo de CA.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un módulo básico de LED de un dispositivo de CC de iluminación LED;  
 La Figura 2 es un diagrama esquemático de un módulo básico de LED de un dispositivo de CA de iluminación LED;  
 La Figura 3 es un espectro de excitación de la muestra 2;  
 La Figura 4 es un espectro de fotoluminiscencia de la muestra 2;  
 La Figura 5 es un espectro de persistencia luminosa de la muestra 2; y

La Figura 6 es un espectro de termoluminiscencia de la muestra 2.

La invención se ilustrará más extensamente con detalle por medio de realizaciones preferidas en forma de ejemplos. Sin embargo, los ejemplos siguientes no deben interpretarse como una limitación del alcance de la invención, y las tecnologías realizadas basadas en los contenidos de la invención caerán dentro del alcance de la invención.

5 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

El material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención comprende la siguiente fórmula química:



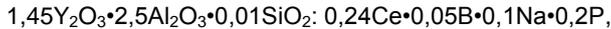
10 en la que a, b, c, m, n, x e y son coeficientes, y a no es inferior a 1 pero no es superior a 2, b no es inferior a 2 pero no es superior a 3, c no es inferior a 0,001 pero no es superior a 1, m no es inferior a 0,0001 pero no es superior a 0,6, n no es inferior a 0,0001 pero no es superior a 0,5, x no es inferior a 0,0001 pero no es superior a 0,2, e y no es inferior a 0,0001 pero no es superior a 0,5.

Preferiblemente:

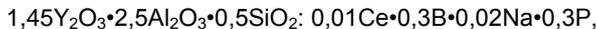
15 a no es inferior a 1,3 pero no es superior a 1,8, b no es inferior a 2,3 pero no es superior a 2,7, c no es inferior a 0,001 pero no es superior a 0,5, m no es inferior a 0,01 pero no es superior a 0,3, n no es inferior a 0,01 pero no es superior a 0,3, x no es inferior a 0,01 pero no es superior a 0,1, e y no es inferior a 0,01 pero no es superior a 0,5.

20 Más preferiblemente, a no es inferior a 1,3 pero no es superior a 1,5, b no es inferior a 2,3 pero no es superior a 2,5, c no es inferior a 0,01 pero no es superior a 0,5, m no es inferior a 0,01 pero no es superior a 0,3, n no es inferior a 0,1 pero no es superior a 0,3, x no es inferior a 0,02 pero no es superior a 0,1, e y no es inferior a 0,2 pero no es superior a 0,3.

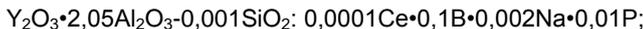
Lo más preferible:



o



25 o



o



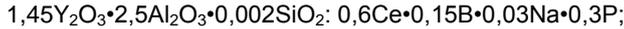
o

30 1,85Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,12SiO<sub>2</sub>: 0,008Ce•0,0065B•0,05Na•0,004P;

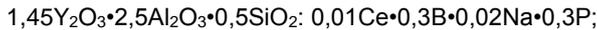
o



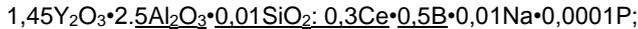
o



35 o



o



o

40 1,75Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,01SiO<sub>2</sub>: 0,34Ce•0,02B•0,06Na•0,4P;

o

1,15Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,014SiO<sub>2</sub>: 0,18Ce•0,25B•0,003Na•0,26P;

o

1,4Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,45Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,02SiO<sub>2</sub>: 0,15Ce•0,0001B•0,2Na•0,5P

5 El material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención usa Ce trivalente como iones luminiscentes, y B, Na y P como centro de defectos. Cuando es excitado con luz ultravioleta y luz visible, el material de la invención emite luz residual amarilla brillante.

El material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención usa óxidos de Y, Al, Si, Ce, Na, B y P, o compuestos y sustancias elementales que pueden generar los óxidos a alta temperatura, como materiales de partida.

10 El procedimiento de preparación del material con persistencia luminosa de luz amarilla comprende las siguientes etapas: mezclar homogéneamente los materiales de partida en una relación molar, sinterizar los materiales de partida a 1200-1700 °C durante 1-8 h en atmósfera reductora una o varias veces, preferiblemente a 1400-1600 °C durante 2-5 h.

15 Asimismo, el material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención tiene una longitud de onda de excitación de 200-500 nm y la longitud de onda de emisión más fuerte de 530-570 nm. El material puede almacenar energía de la luz ultravioleta y/o la luz visible, y emitir después una luz residual amarilla a temperatura ambiente y emitir termoluminiscencia cuando se calienta, el pico de luminiscencia con persistencia luminosa y de termoluminiscencia es 530-570 nm, y la temperatura del pico de termoluminiscencia es de 60-350 °C.

20 Se hace referencia a la Figura 1 para un diagrama esquemático de un módulo básico de un dispositivo de CC de iluminación LED que usa el material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención. Puesto que el dispositivo de iluminación LED está a 60-200 °C en uso, la luminancia del polvo luminiscente convencional YAG:Ce<sup>3+</sup> disminuirá debido a una temperatura más alta, por tanto, la luminancia del dispositivo de iluminación LED se reduce y la luminiscencia se vuelve azul. Puesto que el material de la invención puede generar termoluminiscencia cuando es calentado, y emitir fluorescencia amarilla cuando es excitado por chips LED de luz azul, la iluminación LED de luz  
25 blanca se puede realizar mediante luz azul más luz amarilla cuando el material de la invención se usa en el dispositivo de iluminación LED. Sin embargo, como el material de la invención tiene un efecto de termoluminiscencia cuando la temperatura del dispositivo aumenta, y la energía en el centro de defectos se liberará en forma de luminiscencia cuando es calentado, el material puede compensar la extinción térmica generada usando el polvo luminiscente convencional YAG:Ce<sup>3+</sup> cuando el dispositivo está a elevada temperatura de operación, manteniendo la  
30 luminiscencia total del dispositivo de iluminación LED en funcionamiento a un nivel relativamente estable.

35 Se hace referencia a la Figura 2 para un diagrama esquemático de un módulo básico de LED de un dispositivo de CA de iluminación LED que usa el material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención. Se puede observar en la figura que la entrada de CA se puede realizar conectando dos LED inversos en paralelo. La luminiscencia realizada conectando dos LED inversos en paralelo tiene también un cambio de luminancia periódico para la periodicidad de la CA, influyendo en las aplicaciones del dispositivo. Debido a que el material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención tiene características de luminiscencia con persistencia luminosa, cuando se aplica el material al dispositivo de CA de iluminación LED, la persistencia luminosa del polvo luminiscente puede compensar una luminiscencia LED más débil debido a una caída de corriente cuando el ciclo de corriente cambia, manteniendo de este modo una salida de luz estable del dispositivo en ciclo de CA.

40 La invención se describirá adicionalmente por medio de realizaciones preferidas, si bien los ejemplos siguientes no deben interpretarse como una limitación de la misma. Los expertos en la materia deberán entender que se pueden efectuar diversas modificaciones, sustituciones y cambios de acuerdo con el concepto técnico de la invención.

### Ejemplos 1-12

45 Se mezclaron completamente óxido de itrio, alúmina, sílice, dióxido de cerio, bicarbonato sódico, ácido bórico y fosfato monoamónico de acuerdo con la proporción de mezcla de la Tabla 1, y se sinterizaron a 1550 °C durante 4 h en una atmósfera mixta de hidrógeno y nitrógeno para obtener un producto terminado después de la molienda, el tamizado, el decapado y el lavado con agua y alcohol. A continuación el fósforo se encapsuló en una unidad básica tal como el dispositivo de CC y/o CA de iluminación LED tal y como se muestra en la Figura 1 y la Figura 2 para obtener un dispositivo de iluminación LED.

50 Se preparó Y<sub>2,94</sub> Ce<sub>0,06</sub> Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> mediante la misma ruta de procedimiento como muestra de referencia.

Tabla 1

Muestra	Proporción de mezcla de los materiales de la muestra (mol)						
	Óxido de itrio	Alúmina	Sílice	Dióxido de cerio	Ácido bórico	Bicarbonato sódico	Fosfato monoamónico
Muestra de referencia	1,47	2,5	0	0,06	0	0	0
1	1,5	2,6	0,01	0,1	0,05	0,1	0,2
2	1,45	2,5	0,01	0,24	0,05	0,1	0,2
3	1	2,05	0,001	0,0001	0,1	0,002	0,01
4	1,2	2,2	0,005	0,05	0,06	0,0001	0,08
5	1,85	2,7	0,12	0,008	0,0065	0,05	0,004
6	2	2,95	1	0,2	0,3	0,04	0,04
7	1,45	2,5	0,002	0,6	0,15	0,03	0,3
8	1,45	2,5	0,5	0,01	0,3	0,02	0,3
9	1,45	2,5	0,01	0,3	0,5	0,01	0,0001
10	1,75	3	0,01	0,34	0,02	0,06	0,4
11	1,15	2	0,014	0,18	0,25	0,003	0,26
12	1,4	2,45	0,02	0,15	0,0001	0,2	0,5

**Ejemplo de ensayo 1 - Características de luminiscencia y temperatura del material de la invención**

Todas las muestras y la muestra de referencia de la Tabla 1 se dispusieron en un dispositivo de calentamiento con control de temperatura, y se excitaron mediante un LED con una longitud de onda de emisión de 460 nm. La luminancia se leyó mediante un medidor de luminancia a diferentes temperaturas. Se hace referencia a la Tabla 2 para los resultados.

5

Tabla 2				
Muestra	25 °C	80 °C	150 °C	200 °C
Muestra de referencia	100	100	100	100
1	99	105	110	110
2	105	110	115	110
3	94	103	110	115
4	93	108	105	108
5	93	103	106	106
6	95	105	105	108
7	90	102	106	105
8	102	106	110	111
9	106	108	110	109
10	99	110	105	106
11	90	102	103	105
12	98	105	110	110

Se puede observar a partir de la Tabla 2 que la luminancia del material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención es mayor que la del actual polvo luminiscente  $Y_{2,94} Ce_{0,06} Al_5O_{12}$  a la temperatura de operación del dispositivo de iluminación LED ( $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), siendo capaz, por tanto de resolver los problemas de extinción térmica de la luminancia de los dispositivos de CC de iluminación LED existentes.

5 **Ejemplo de ensayo 2- Características de persistencia luminosa del material de la invención**

Todas las muestras y la muestra de referencia de la Tabla 1 se excitaron mediante un LED con longitud de onda de emisión dominante de 460 nm durante 15 minutos, y después de esto se ensayó la luz residual (persistencia luminosa) mediante un medidor de luminiscencia equipado con un fotomultiplicador. Se hace referencia a la Tabla 3 para los resultados.

10

Tabla 3

Muestra	Luminancia a 0 segundos	Luminancia a 30 segundos	Luminancia a 1 minuto
Muestra de referencia	0	0	0
1	100	100	100
2	120	118	116
3	86	80	81
4	90	91	90
5	70	74	70
6	65	63	63
7	104	105	106
8	110	112	110
9	88	80	81
10	80	85	81
11	75	71	70
12	65	60	65

Los valores de luminancia de la Tabla 3 toman la muestra 1 como referencia. El valor de la luminiscencia con persistencia luminosa de la muestra de referencia estaba por debajo del límite inferior de  $1\text{ mcd/m}^2$  del instrumento de ensayo, y no se puede leer, registrándose, por tanto, como 0.

15 La Figura 3 es un espectro de excitación de la muestra 2. La Figura 4 es un espectro de fotoluminiscencia de la muestra 2. La Figura 3 y la Figura 4 muestran que el material de la invención emite fluorescencia amarilla cuando es excitado con luz del ultravioleta al visible. La Figura 5 es un espectro de persistencia luminosa de la muestra 2, mostrando que la luminiscencia con persistencia luminosa del material de la invención es amarilla. La Figura 6 es un espectro de termoluminiscencia de la muestra 2, mostrando que el material de la invención presenta el fenómeno de la termoluminiscencia cuando se calienta por encima de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

20

Puesto que la frecuencia de la CA común es de 50 Hz, es decir, el periodo es de 20 ms, la dirección no cambia, y el cambio de corriente es de 10 ms por semi-periodo. La Tabla 5 proporciona la luminancia de la persistencia luminosa durante 10 ms ensayada mediante un CCD de alta velocidad capaz de tomar 300 imágenes por segundo cuando la muestra 2 se excita mediante un LED con longitud de onda de emisión dominante de 460 nm durante 15 minutos y la excitación finaliza. Se hace referencia a la Tabla 4 para los resultados.

25

Tabla 4

	3,33 ms	6,66 ms	9,99 ms
Muestra de referencia	2	1	1
Muestra 2	1527	1510	1505

5 Se puede observar a partir de la Tabla 4 que el material de la invención tiene luminiscencia con persistencia luminosa, mientras que el polvo luminiscente  $Y_{2,94} Ce_{0,06} Al_5O_{12}$  existente no tiene luminiscencia con persistencia luminosa. Los valores de la Tabla 4 muestran que el material luminiscente de la invención tiene una luminiscencia con persistencia luminosa más fuerte en el ciclo de CA, y puede compensar eficazmente la pérdida de intensidad de la luminiscencia debido a la caída de corriente. El valor de la persistencia luminosa de la muestra de referencia es causado por el ruido del instrumento, y se puede ignorar.

10 Los valores de las Tablas 2 a 4 muestran que el material de la invención tiene características de luminiscencia con persistencia luminosa comparado con el material  $Y_{2,94} Ce_{0,06} Al_5O_{12}$  divulgado por los documentos, y el dispositivo de CC y/o CA de iluminación LED de la unidad básica (tal y como se muestra en la Figura 1 y la Figura 2) que usa el material con persistencia luminosa de luz amarilla de la invención tiene novedad e inventividad obvias.

## REIVINDICACIONES

1. Un material con persistencia luminosa amarilla, **caracterizado porque** dicho material con persistencia luminosa amarilla usa Ce trivalente como iones luminiscentes, y B, Na, P como un centro de defectos, en el que un efecto de enfriamiento de la temperatura que aparece en un dispositivo LED activado directamente por CC a una elevada temperatura de operación puede compensarse mediante un efecto termoluminiscente, produciéndose dicho efecto termoluminiscente por dicho material con persistencia luminosa amarilla usado en dicho dispositivo LED activado directamente por CC, en el que dicho material con persistencia luminosa amarilla comprende la siguiente fórmula química:



en la que a, b, c, m, n, x, y son coeficientes, y en la que  $1 \leq a \leq 2$ ,  $2 \leq b \leq 3$ ,  $0,001 \leq c \leq 1$ ,  $0,0001 \leq m \leq 0,6$ ,  $0,0001 \leq n \leq 0,5$ ,  $0,0001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0,0001 \leq y \leq 0,5$ .

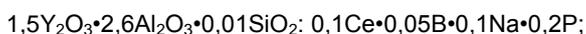
2. El material con persistencia luminosa amarilla de la reivindicación 1, **caracterizado porque** los elementos de dicho material con persistencia luminosa amarilla consisten en Y, Al, Si, Ce, Na, B, P y O.

3. El material con persistencia luminosa amarilla de la reivindicación 2, **caracterizado porque** las materias primas de dicho material con persistencia luminosa amarilla consisten en óxidos de Y, Al, Si, Ce, Na, B y P.

4. El material con persistencia luminosa amarilla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las materias primas de dicho material con persistencia luminosa amarilla consisten en materiales que pueden generar óxidos de Y, Al, Si, Ce, Na, B y P por calentamiento a una temperatura elevada.

5. El material con persistencia luminosa amarilla de la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura de operación del dispositivo LED es de 60 °C-200 °C.

6. El material con persistencia luminosa amarilla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** dicho material con persistencia luminosa amarilla tiene una de las siguientes fórmulas químicas:



o

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,01SiO<sub>2</sub>: 0,24Ce·0,05B·0,1Na·0,2P;

o



o



o



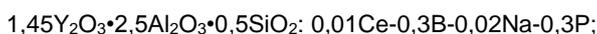
o



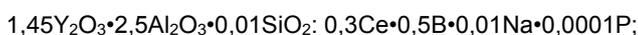
o

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,002SiO<sub>2</sub>: 0,6Ce·0,15B·0,03Na·0,3P;

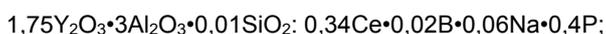
o



o



o



o

## ES 2 593 798 T3

1,15Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,014SiO<sub>2</sub>: 0,18Ce•0,25B•0,003Na•0,26P;

o

1,4Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,45Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,02SiO<sub>2</sub>: 0,15Ce•0,0001B•0,2Na•0,5P.

- 5 7. Un procedimiento de preparación de un material con persistencia luminosa amarilla de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

mezclar uniformemente los óxidos de Y, Al, Si, Ce, Na, B y P y/o materiales que pueden generar los óxidos de Y, Al, Si, Ce, Na, B y P por calentamiento a una temperatura elevada, con una relación molar;  
10 sinterizar los materiales mezclados a 1200 °C-1700 °C durante 1 h-8 h en una atmósfera reductora, o sinterizar los materiales mezclados a 1400 °C-1600 °C durante 2 h-5 h en una atmósfera reductora; y  
obtener los materiales acabados por molienda, tamizado, decapado, lavado con agua y lavado con alcohol,  
15 en el que el material con persistencia luminosa amarilla preparado usa Ce trivalente como iones luminiscentes, y B, Na, P como un centro de defectos, en el que un efecto de enfriamiento de la temperatura que aparece en un dispositivo LED activado directamente por CC a una elevada temperatura de operación de 60 °C-200 °C puede compensarse mediante un efecto termoluminiscente, produciéndose dicho efecto termoluminiscente por dicho material con persistencia luminosa amarilla usado en dicho dispositivo LED activado directamente por CC, en el que dicho material con persistencia luminosa amarilla comprende la siguiente fórmula química



20 en la que a, b, c, m, n, x, y son coeficientes, y en la que  $1 < a < 2$ ,  $2 < b < 3$ ,  $0,001 < c < 1$ ,  $0,0001 < m < 0,6$ ,  $0,0001 < n < 0,5$ ,  $0,0001 < x < 0,2$ ,  $0,0001 < y < 0,5$ .

8. El procedimiento de preparación del material con persistencia luminosa amarilla de la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho material con persistencia luminosa amarilla tiene una de las siguientes fórmulas químicas:

25 1,5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,01SiO<sub>2</sub>: 0,1Ce•0,05B•0,1Na•0,2P;

o

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,01SiO<sub>2</sub>: 0,24Ce•0,05B•0,1Na•0,2P;

o

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,05Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,001SiO<sub>2</sub>: 0,0001Ce•0,1B•0,002•Na•0,01P;

30 o

1,2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,005SiO<sub>2</sub>: 0,05Ce•0,06B•0,0001Na•0,08P;

o

1,85Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,12SiO<sub>2</sub>: 0,008Ce•0,0065B•0,05Na•0,004P;

o

35 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,95Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•SiO<sub>2</sub>: 0,2Ce•0,3B•0,04Na•0,04P;

o

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,002SiO<sub>2</sub>: 0,6Ce•0,15B•0,03Na•0,3P;

o

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,5SiO<sub>2</sub>: 0,01 Ce•0,3B•0,02Na•0,3P;

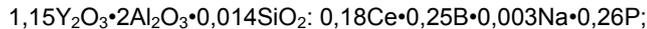
40 o

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,01SiO<sub>2</sub>: 0,3Ce•0,5B•0,01Na•0,0001P;

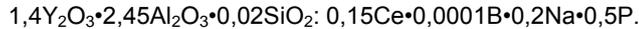
o

1,75Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,01SiO<sub>2</sub>: 0,34Ce•0,02B•0,06Na•0,4P;

o



o



5 9. Un dispositivo de iluminación LED que comprende un chip LED y un material con persistencia luminosa amarilla **caracterizado porque** dicho material con persistencia luminosa amarilla es un material con persistencia luminosa amarilla de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 6, o un material con persistencia luminosa amarilla preparado de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 7-8, en el que una longitud de onda de emisión del chip LED es 240-500 nm.

10 10. Un material con persistencia luminosa amarilla, **caracterizado porque** dicho material con persistencia luminosa amarilla usa Ce trivalente como iones luminiscentes, y B, Na, P como un centro de defectos, en el que un debilitamiento en la luminiscencia provocado por una caída de corriente, cuando cambia el ciclo de corriente en un circuito accionado por CA, puede compensarse por las características de luminiscencia con persistencia luminosa, características de luminiscencia con persistencia luminosa que pueden ocurrir cuando dicho material con persistencia luminosa amarilla se usa en un dispositivo LED accionado por CA, en el que dicho material con persistencia luminosa amarilla comprende la siguiente fórmula química:



en la que a, b, c, m, n, x, y son coeficientes, y en la que  $1 \leq a \leq 2$ ,  $2 \leq b \leq 3$ ,  $0,001 \leq c \leq 1$ ,  $0,0001 \leq m \leq 0,6$ ,  $0,0001 \leq n \leq 0,5$ ,  $0,0001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0,0001 \leq y \leq 0,5$ .

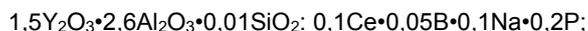
20 11. El material con persistencia luminosa amarilla de la reivindicación 10, **caracterizado porque** la frecuencia de CA para activar el dispositivo LED es de 50 Hz.

12. El material con persistencia luminosa amarilla de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 10-11, **caracterizado porque** en dicho circuito de activación de CA, la entrada de CA se realiza conectando dos LED inversos en paralelo.

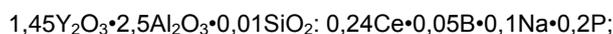
25 13. El material con persistencia luminosa amarilla de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 10-12, **caracterizado porque** los elementos de dicho material con persistencia luminosa amarilla consisten en Y, Al, Si, Ce, Na, B, P y O.

30 14. El material con persistencia luminosa amarilla de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 10-13, **caracterizado porque** las materias primas de dicho material con persistencia luminosa amarilla consisten en óxidos de Y, Al, Si, Ce, Na, B y P y/o materiales que pueden generar óxidos de Y, Al, Si, Ce, Na, B y P por calentamiento a una temperatura elevada.

15. El material con persistencia luminosa amarilla de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** dicho material con persistencia luminosa amarilla tiene una de las siguientes fórmulas químicas:



35 o



o



o

40 1,2 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,005\text{SiO}_2 : 0,05\text{Ce} \cdot 0,06\text{B} \cdot 0,0001\text{Na} \cdot 0,08\text{P};$

o



o



45 o

# ES 2 593 798 T3

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,002SiO<sub>2</sub>: 0,6Ce•0,15B•0,03Na•0,3P;

o

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,5SiO<sub>2</sub>: 0,01Ce•0,3B•0,02Na•0,3P;

o

5

1,45Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,01SiO<sub>2</sub>: 0,3Ce•0,5B•0,01Na•0,0001P;

o

1,75Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,01SiO<sub>2</sub>: 0,34Ce•0,02B•0,06Na•0,4P;

o

1,15Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,014SiO<sub>2</sub>: 0,18Ce•0,25B•0,003Na•0,26P;

10 o

1,4Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2,45Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•0,02SiO<sub>2</sub>: 0,15Ce•0,0001B•0,2Na•0,5P.

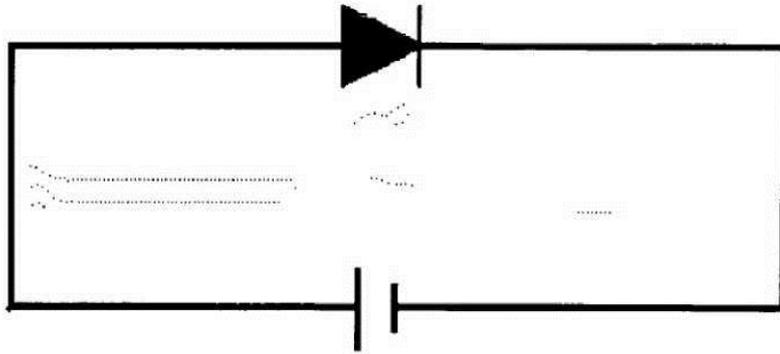


Figura 1

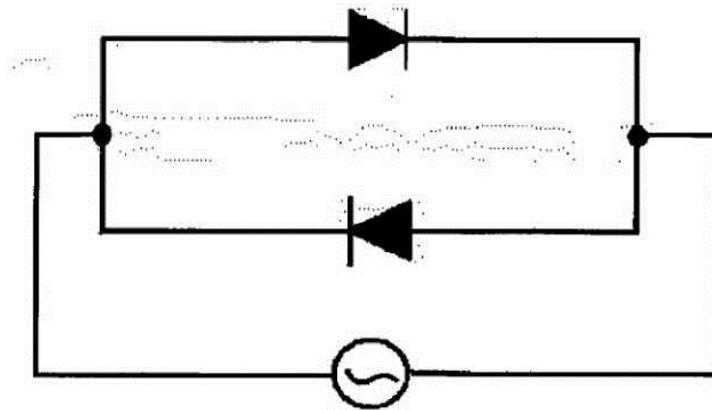


Figura 2

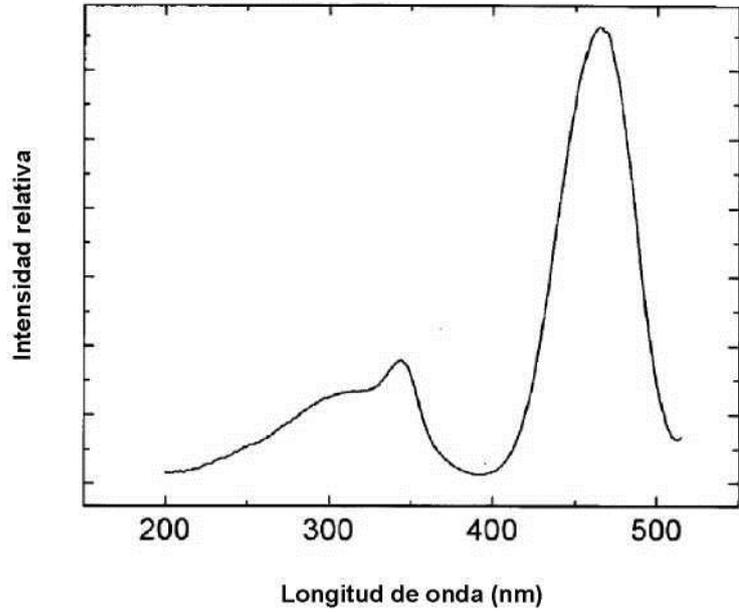


Figura 3

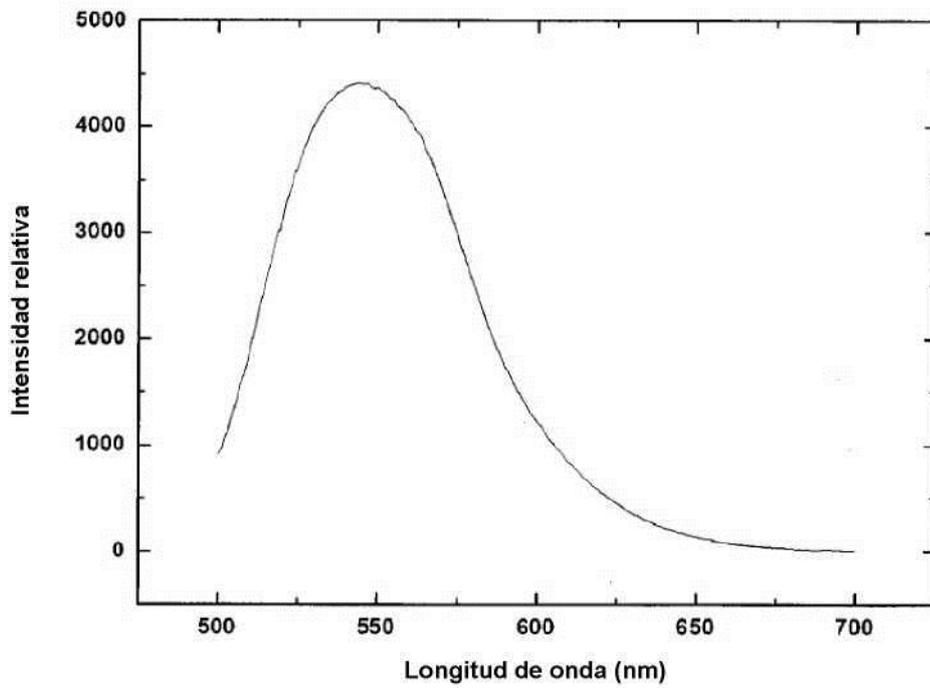


Figura 4

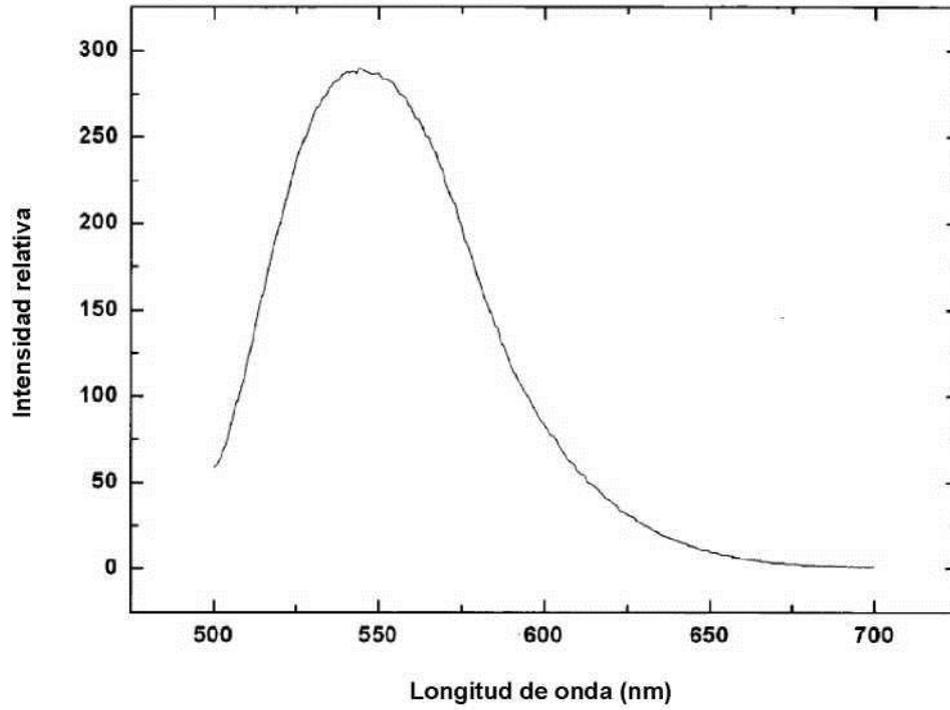


Figura 5

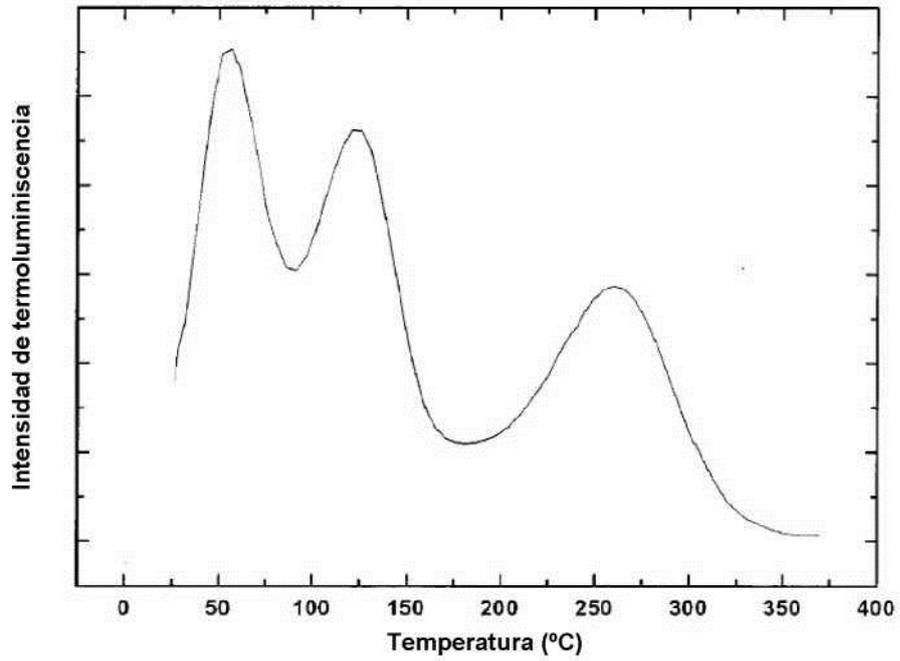


Figura 6