



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **97-00005**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **06.01.1997**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.10.2000 BOPI nr. **10/2000**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0199409; 0709345

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **PAVEL EUGEN, BUCUREȘTI, RO;**

(73) Titular: **PAVEL EUGEN, BUCUREȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **PAVEL EUGEN, BUCUREȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **STICLĂ FLUORESCENTĂ, FOTOSENSIBILĂ**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la o sticlă fluorescentă, fotosensibilă, cu aplicații în domeniul afișajelor fluorescente, constituită dintr-o sticlă silicatică sau fosfatică, având o compoziție exprimată în procente molare, cu conținuturi de: 10...80 SiO₂ sau 20...80 P₂O₅, și maximum, respectiv 54 K₂O, 60 Na₂O, 60 Li₂O, 57 BaO, 56 SrO, 56 CaO, 60 MgO și, eventual 64 ZnO, compoziție dopată

cu 5 procente molare din cel puțin două elemente constând concomitent din agenți fluorescenți și fotosensibili, aleși din grupa pământurilor rare. Pământurile rare sunt elemente alese din grupa aparținând agenților fluorescenți, constând din Yb, Sm și Eu și din grupa agenților fotosensibili constând din Er, Tm, Pr, Yb, Ho, Sm, Ce, Dy, Tb și Nd.

Revendicări: 2

RO 113137 B1



Invenția se referă la sticle fluorescente fotosensibile cu aplicații în domeniul afișajelor fluorescente.

Este cunoscut faptul că sticlele fluorescente convertesc radiațiile ultraviolete în radiații vizibile, iar sticlele fotosensibile își modifică proprietățile optice în funcție de expunerea la radiațiile ultraviolete. Sticlele convenționale se obțin prin răcirea unor topituri fără cristalizare. Rezultate similare se obțin și prin metode sol-gel. Structura acestor sticle constă dintr-o rețea continuă în care lipsește ordinea la distanță mare. Cele mai folosite sticle sunt sticlele oxidice. Aceste sticle conțin oxizi formatori de rețea aleși dintre SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 și Ga_2O_3 având caracteristici avantajoase pentru diverse aplicații (izotropie, ușurință în obținerea formei și a dimensiunii dorite, dopare uniformă, posibilitatea de a modifica unele proprietăți fizice în domenii largi). Se cunosc sticle fluorescente conținând pământuri rare (W.A.Weyl, "The Fluorescence of Glasses", "Coloured Glasses", Society of Glass Technology, Sheffield, England, 1951). Studiul fluorescenței sticlelor dopate cu pământuri rare a cunoscut o dezvoltare considerabilă după descoperirea laserului. Cîteva aspecte referitoare la aceste sticle sunt prezentate în brevete **US 3549554**, **3846142**, **4075120**, **4076541**. Sticlele fotosensibile își modifică proprietățile optice în zonele expuse la radiații ultraviolete sau raze X. Fenomenul a fost observat inițial de Dalton și descris în brevetele **US 2326012** și **2422472**. Perfecționări ulterioare au fost aduse de Armistead în brevet **US 2515936** și de Stookey în brevet **US 2515937**. Sticlele fotosensibile conțin elemente fotosensibile: Cu, Ag sau Au. În urma expunerii la radiații ultraviolete are loc o precipitare de particule metalice submicronice care modifică culoarea sticlei.

O sticlă fluorescentă fotosensibilă îmbină caracteristicile a două tipuri de sticle: sticle fluorescente și sticle fotosensibile.

Sticla fluorescentă fotosensibilă, conform invenției, este constituită dintr-o sticlă silicatică sau fosfatică avînd o compoziție exprimată în procente molare cu conținuturi de 10...80 SiO_2 sau 20...80 P_2O_5 , și maximum, respectiv 54 K_2O , 60 Na_2O , 60 Li_2O , 57 BaO , 56 SrO , 56 CaO , 60 MgO și, eventual 64 ZnO , compoziția de sticlă fiind dopată cu 5 procente molare din cel puțin două elemente constînd concomitent din agenți fluorescenți și fotosensibili aleși din grupa pământurilor rare.

Pământurile rare sunt elemente alese din grupa aparținînd agenților fluorescenți constînd din Yb, Sm și Eu și din grupa agenților fotosensibili constînd din Er, Tm, Pr, Yb, Ho, Sm, Ce, Dy, Tb și Nd.

În vederea obținerii sticlei fluorescente fotosensibile se combină caracteristicile sticlelor fluorescente cu cele ale sticlelor fotosensibile, obținîndu-se o sticlă aptă pentru noi aplicații. Doparea unor sticle silicatică sau fosfatice se realizează cu două tipuri de pământuri rare, cu roluri diferite: agenți fluorescenți (Yb, Sm, Eu) și agenți fotosensibili (Er, Tm, Pr, Yb, Ho, Sm, Ce, Dy, Tb, Nd). Prezența agenților fotosensibili inhibă fluorescența în zonele iradiate. Iluminarea cu o radiație din domeniul vizibil va determina fluorescența selectivă numai a zonelor neiradiate cu ultraviolete. Procedeele de obținere a sticlelor fluorescente fotosensibile constă din doparea unor sticle silicatică sau fosfatice cu pământuri rare, într-o combinație formată din elemente care aparțin atît grupei agenților fluorescenți (Yb, Sm, Eu) cît și grupei agenților fotosensibili (Er, Tm, Pr, Yb, Ho, Sm, Ce, Dy, Tb, Nd).

Invenția prezintă avantajul obținerii unui nou mediu fluorescent fotosensibil cu aplicații în domeniul afișajelor fluorescente.

Se dau, în continuare, trei exemple de realizare a sticlei fluorescente fotosensibile conform invenției.

Exemplul 1. Substanțele folosite sunt de puritate p.a., iar oxizii pământurilor rare au o puritate de 99%. Se prepară o sticlă silicatică din Na_2CO_3 , SiO_2 , CeO_2 și Eu_2O_3 . După omogenizare, amestecul se topește, la temperatura de 1500°C , fiind menținut la această temperatură, timp de 1 h. Pentru topirea sticlei se utilizează un creuzet de platină. Compoziția obținută, exprimată în procente masice este următoarea: 74% SiO_2 , 25% Na_2O , 1% Eu_2O_3 și 0,06% CeO_2 . Drept sursă de radiații ultraviolete se folosește o lampă cu plasmă de mercur. Iluminarea probei se efectuează la o lungime de undă $\lambda=314\text{nm}$ cu o intensitate a radiației fluorescente de $200\text{mJ}/\text{cm}^2$. Măsurătorile de fluorescență se realizează la excitare cu o lungime de undă $\lambda=535\text{nm}$. Probele iradiate cu radiații ultraviolete au intensitatea radiației fluorescente la o lungime de undă $\lambda=615\text{nm}$ mai mică de 5% din intensitatea radiației fluorescente a probelor neiradiate. 50 55 60

Exemplul 2. Substanțele folosite sunt de puritate p.a., iar oxizii pământurilor rare au o puritate de 99%. Pentru prepararea unei sticle fosfatice se utilizează $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 și CeO_2 . Amestecul se omogenizează și se topește la temperatura de 1000°C într-un creuzet de alumină. Sticla conține 50% Na_2O , 49% P_2O_5 , 0,5% Eu_2O_3 și 0,5% CeO_2 . După iluminare cu radiații ultraviolete la o lungime de undă $\lambda=314\text{nm}$ cu o intensitate a radiației fluorescente de $200\text{mJ}/\text{cm}^2$, fluorescența liniei $\lambda=612\text{nm}$ la excitație cu $\lambda=535\text{nm}$ este mai mică de 1% din intensitatea liniei fluorescente a probei neiradiate. 65

Exemplul 3. Substanțele folosite sunt de puritate p.a., iar oxizii pământurilor rare au o puritate de 99%. Cantități stoichiometrice de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Y_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Pr_6O_{11} și Eu_2O_3 se utilizează într-un amestec care se omogenizează pentru a se obține o sticlă cu compoziția chimică $2\text{Na}_2 \cdot (\text{Y}_{0,94}\text{Eu}_{0,05}\text{Pr}_{0,01})_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$. Amestecul se încălzește încet, pînă la o temperatură de 600°C . După degajarea gazelor se încălzește rapid, la temperatura de 1300°C . După 3 h de tratament la această temperatură, topitura se toarnă într-o formă de grafit. Tratamentul de detensionare se realizează la temperatura de 500°C . Iluminarea cu ultraviolete se efectuează la o lungime de undă $\lambda=365\text{nm}$ cu o intensitate a radiației fluorescente de $200\text{mJ}/\text{cm}^2$. Intensitatea liniei de fluorescență de la o lungime de undă $\lambda=612\text{nm}$ la excitație cu o lungime de undă $\lambda=535\text{nm}$ este mai mică de 1% din intensitatea liniei de fluorescență a probei neiradiate cu ultraviolete. 70 75 80

Revendicări

1. Sticlă fluorescentă fotosensibilă, pe bază, în principal, de SiO_2 sau P_2O_5 , oxizi alcalini și alcalino-pământoși, dopată cu elemente din grupa pământurilor rare, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-o sticlă silicatică sau fosfatică avînd o compoziție exprimată în procente molare cu conținuturi de 10...80 SiO_2 sau 20...80 P_2O_5 , și maximum, respectiv 54 K_2O , 60 Na_2O , 60 Li_2O , 57 BaO , 56 SrO , 85

RO 113137 B1

90 56 CaO, 60 MgO și, eventual 64 ZnO, compoziția de sticlă fiind dopată cu 5 procente molare din cel puțin două elemente constând concomitent din agenți fluorescenți și fotosensibili aleși din grupa pământurilor rare.

95 2. Sticlă fluorescentă fotosensibilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** pământurile rare sunt elemente alese din grupa aparținând agenților fluorescenți constând din Yb, Sm și Eu și din grupa agenților fotosensibili constând din Er, Tm, Pr, Yb, Ho, Sm, Ce, Dy, Tb și Nd.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Hăulică Mariela**

Examinator: **ing. Florea Stela**

