



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 055**

51 Int. Cl.:
C09K 11/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01111519 .3**
86 Fecha de presentación : **04.12.1998**
87 Número de publicación de la solicitud: **1142975**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2001**

54 Título: **Producción de partículas de fósforo sustancialmente monodispersas.**

30 Prioridad: **05.12.1997 US 986196**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **SRI International
330 Ravenswood Avenue
Menlo Park, California 94025, US
OraSure Technologies, Inc.**

72 Inventor/es: **Sanjurjo, Angel;
Lau, Kai-Hung;
Lowe, David;
Canizales, Anastasia;
Jiang, Naixiong;
Wong, Victor;
Jiang, Liqiang;
Schneider, Luke V.;
Mufti, Naheed;
Rewick, Robert, T.;
Johansson, Marie y
Kardos, Keith**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 287 055 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

Producción de partículas de fósforo sustancialmente monodispersas.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la producción de partículas fosforescentes. Más particularmente, la invención se refiere a la producción de partículas fosforescentes sustancialmente monodispersas, incluso partículas fosforescentes inferiores a una micra de tamaño.

10 Antecedentes de la invención

Los materiales electromagnéticamente activos o luminiscentes inorgánicos son compuestos cristalinos que absorben la energía que actúa sobre ellos y posteriormente emiten la energía absorbida. La emisión de luz se conoce como luminiscencia. Un material que continúa emitiendo luz durante más de 10^{-8} segundos tras la eliminación de la energía de excitación se dice que es fosforescente. Las sustancias fosforescentes también se conocen como fósforos y como luminóforos. A diferencia de las sustancias fosforescentes, las sustancias en las que la emisión de luz cesa inmediatamente o en el plazo de 10^{-8} segundos tras la excitación se dice que son sustancias fluorescentes. La semivida de la posluminiscencia de un fósforo variará con la sustancia y normalmente está comprendida entre 10^{-6} segundos y días.

Los fósforos pueden clasificarse generalmente como fósforos stokes (conversión reductora) o fósforos anti-stokes (conversión elevadora). Los fósforos que absorben energía en forma de un fotón y transmiten un fotón de banda de frecuencias inferior son fósforos de conversión reductora. Por el contrario, los fósforos que absorben energía en forma de dos o más fotones en una baja frecuencia y emiten en una banda de frecuencia superior son fósforos de conversión elevadora. Los fósforos también pueden clasificarse según la naturaleza de la energía que excita al fósforo. Por ejemplo, los fósforos que se excitan mediante fotones de baja energía se denominan fotoluminiscentes y los fósforos que se excitan mediante rayos catódicos se denominan catodoluminiscentes. Otras partículas electromagnéticamente activas incluyen pigmentos y absorbedores de radiofrecuencia.

Los fósforos se emplean en una amplia variedad de aplicaciones. Tales aplicaciones incluyen, pero no se limitan a, codificación de mercancías producidas en masa o artículos con marca registrada de alto valor, tintas de imprenta, ensayos biológicos, iluminación general, iluminación de seguridad, máquinas de rayos X, odontología cosmética y en tubos de rayos catódicos, tales como en pantallas de televisión y de monitores de ordenador. Estas y otras aplicaciones se describen en más detalle en Luminescent Materials, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Volumen A15, páginas 519-557.

Los requisitos para los fósforos son cada vez más estrictos requiriéndose partículas de fósforo cada vez más pequeñas. Por ejemplo, las partículas de fósforo pueden utilizarse en composiciones de tinta para su utilización en impresoras de chorro de tinta lo que requiere el recubrimiento o la encapsulación de las partículas de fósforo de manera que puedan suspenderse en una formulación de tinta. Se requiere que las partículas de fósforo tengan un diámetro en el intervalo de una micra o menos con el fin de que se suspendan en una formulación de tinta. Los monitores de ordenador son otro ejemplo de la necesidad de partículas de fósforo más pequeñas. Los monitores de ordenador requieren una resolución mayor que las pantallas de televisión convencionales. Con el fin de lograr resoluciones mayores, a menudo se necesitan partículas de fósforo más pequeñas. Los ensayos biológicos son otro ejemplo de una aplicación que requiere monodispersibilidad, así como un tamaño pequeño de partículas de fósforo. Los procedimientos actuales de producir partículas de fósforo necesitan una mejora significativa para cumplir con los retos presentados en la producción de partículas de fósforo pequeñas.

Normalmente, las partículas de fósforo se producen precipitando en primer lugar partículas de fósforo amorfas, generalmente esféricas, inactivadas, a partir de una disolución. Estas partículas precipitadas son fósforos inactivados en el sentido de que muestran poca o ninguna fosforescencia. Para mejorar la fosforescencia de las partículas precipitadas, las partículas precipitadas se han quemado en hornos de lecho fijo, opcionalmente en presencia de flujos reactivos.

Las partículas de fósforo inactivadas se queman en un horno de lecho fijo a temperaturas comprendidas entre 900 y 1600°C, con el fin de cambiar la estructura reticular cristalina de la partícula. El horno de lecho fijo comprende normalmente unos medios de calentamiento de un crisol o bote en un entorno cerrado, tales como un tubo de cuarzo forrado de alúmina, un reactor de cuarzo de paredes frías o un reactor forrado de cuarzo. Los tipos de materiales utilizados para los crisoles y botes tienen un efecto importante sobre la formación del fósforo activado. Por ejemplo, se han probado botes tapados con nitruro de boro, molibdeno y nylon, pero producen contaminación por impurezas metálicas. Por el contrario, los botes de cuarzo y alúmina y los crisoles de platino generalmente han demostrado ser satisfactorios para evitar tal contaminación. Desgraciadamente, quemar las partículas de fósforo inactivadas en un lecho fijo hace que las partículas se aglomeren, aumentando el tamaño global de la partícula.

Opcionalmente, puede estar presente un flujo reactivo en el horno de lecho fijo. Un material de flujo reactivo es una sustancia que potencia la fusión de los fósforos y el material reactivo contenido en el flujo. Un flujo reactivo también puede potenciar la activación de las partículas de fósforo inactivadas a temperaturas inferiores. El material de flujo reactivo puede ser un gas, líquido o sólido. Sin embargo, la presencia de un flujo reactivo en un procedimiento

de lecho fijo requiere una etapa adicional del procedimiento para eliminar el flujo de la partícula de fósforo final. La eliminación del flujo reactivo deteriora a menudo la superficie de las partículas de fósforo y afecta a la eficacia del fósforo. Además, los flujos reactivos hacen a menudo que las partículas de fósforo se fundan entre sí produciendo partículas de fósforo aglomeradas en lugar de partículas de fósforo monodispersas.

5 Tal como se mencionó anteriormente, las partículas de fósforo que se han quemado en un lecho fijo, especialmente las quemadas en presencia de un flujo reactivo, tienden a formar aglomerados duros. Normalmente, los procedimientos de producción de fósforo en lecho fijo producen menos de aproximadamente el 0,1% de partículas de fósforo monodispersas de tamaño de submicra. La aglomeración aumenta sustancialmente el tamaño de partícula global. Con el fin
10 de lograr los tamaños de partícula menores deseados, las partículas de fósforo formadas mediante el procedimiento de lecho fijo se muelen o trituran. Estas partículas trituradas se tamizan entonces de manera que puede obtenerse un tamaño de partícula de fósforo. Sin embargo, la molienda o triturado de las partículas de fósforo en tamaños más pequeños a menudo da como resultado una disminución en sus propiedades fosforescentes.

15 Cuando las partículas de fósforo se muelen o trituran, la estructura reticular cristalina de la partícula de fósforo puede fracturarse y mostrar menor eficacia de conversión de la emisión. Por ejemplo, triturar una partícula de fósforo para reducir el tamaño puede disminuir la eficacia del fósforo en un 75% en comparación con la partícula de fósforo no triturada. De hecho, el rendimiento del material de fósforo utilizable de tamaño de submicra puede ser inferior al 1% tras quemar las partículas de fósforo inactivadas en un lecho fijo seguido por la molienda de los fósforos activados
20 resultantes. Por tanto, existe una necesidad en la técnica de un procedimiento que pueda producir partículas de fósforo activadas que no formen aglomerados que requieran molienda o triturado.

Sumario de la invención

25 La invención responde a la necesidad de producir partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas. El procedimiento de la invención suspende partículas precursoras de fósforo, sustancialmente monodispersas, en un gas de fluidización y después introduce un gas reactivo para ponerse en contacto con las partículas precursoras de fósforo suspendidas. El calentamiento de las partículas precursoras de fósforo suspendidas hasta una temperatura de reacción forma entonces las partículas fosforescentes inactivadas. Entonces se interrumpe la introducción del gas
30 reactivo. Las partículas fosforescentes inactivadas suspendidas dentro del gas de fluidización se activan mediante el calentamiento de las partículas fosforescentes inactivadas hasta una temperatura de activación que forma las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas.

35 Las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas formadas mediante el procedimiento de la invención pueden emplearse en una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas pueden utilizarse en composiciones de tinta, ensayos biológicos, codificación de mercancías producidas en masa o artículos con marca registrada de alto valor, iluminación general, iluminación de seguridad, máquinas de rayos X, odontología cosmética y en tubos de rayos catódicos, tales como en pantallas de
40 televisión y de monitores de ordenador.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático que representa la estructura general de un reactor de lecho fluidizado cónico típico montado verticalmente.

45 La figura 2 es un diagrama esquemático que representa la estructura básica de un reactor de lecho fluidizado típico montado verticalmente.

50 La figura 3 es un diagrama esquemático que representa la estructura básica de un reactor de lecho fluidizado típico calentado por radiofrecuencia.

La figura 4 es un gráfico que representa los resultados de la centrifugación en gradiente de viscosidad de partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas en una disolución de sacarosa al 60% en peso.

55 La figura 5 es un gráfico que representa los resultados de un procedimiento de separación por fraccionamiento por flujo y campo que emplea partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas.

Descripción detallada de la invención

60 La invención se refiere a un procedimiento para producir partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas y partículas formadas a partir de ellas. El procedimiento suspende partículas precursoras de fósforo, sustancialmente monodispersas, en un gas de fluidización y después introduce un gas reactivo para ponerse en contacto con las partículas precursoras de fósforo suspendidas. El calentamiento de las partículas precursoras de fósforo suspendidas hasta una temperatura de reacción forma entonces las partículas fosforescentes inactivadas. Dependiendo
65 de la partícula fosforescente activada deseada, puede interrumpirse entonces la introducción del gas reactivo. Las partículas fosforescentes inactivadas suspendidas dentro del gas de fluidización se activan mediante el calentamiento de las partículas fosforescentes inactivadas hasta una temperatura de activación que forma las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas. En el procedimiento, la temperatura de activación es mayor que o igual a

la temperatura de reacción. Las etapas del procedimiento pueden llevarse a cabo como un procedimiento continuo o como un procedimiento discontinuo.

El procedimiento de esta invención puede utilizarse para producir cualquier tipo de partículas fosforescentes activadas, especialmente las producidas normalmente utilizando un procedimiento de lecho fijo. Las partículas fosforescentes que pueden producirse mediante el procedimiento de la invención incluyen, pero no se limitan a, las descritas en Luminescent Materials, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Volumen A15, páginas 519-557, y en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tercera edición, Volumen 14, página 527 y siguientes.

Ventajosamente, el procedimiento de la invención mantiene la naturaleza sustancialmente monodispersa de las partículas fosforescentes desde las partículas precursoras de fósforo iniciales a través de la formación de partículas fosforescentes activadas. Por tanto, el procedimiento de la invención elimina la necesidad de etapas de triturado o molienda que son necesarias en los procedimientos de lecho fijo. "Partículas sustancialmente monodispersas" son partículas que están sustancialmente no aglomeradas y, en general, tienen forma predominantemente esférica. En otras palabras, la mayoría de las partículas fosforescentes existe como partículas individuales, a diferencia de grupos de dos o más partículas fosforescentes. Generalmente, el procedimiento de la invención produce rendimientos de más del 50% de partículas fosforescentes, monodispersas, de tamaño de submicra, activadas.

En el procedimiento de la invención, las partículas fosforescentes se mantienen en constante movimiento las unas con respecto a las otras (en otras palabras, fluidizadas) de manera que las colisiones intermitentes no ofrecen tiempo suficiente para formar uniones permanentes entre las partículas. Las partículas precursoras de fósforo se suspenden en un gas de fluidización y se suspenden mientras se convierten las partículas precursoras de fósforo en partículas fosforescentes inactivadas y finalmente en partículas fosforescentes activadas. El gas de fluidización puede ser cualquier gas inerte, o mezcla de gases inertes, que no reacciona con las partículas fosforescentes, ya sean partículas fosforescentes inactivadas, precursores de fósforo, o partículas fosforescentes activadas. Preferentemente, el gas de fluidización también es inerte con cualesquiera gases reactivos utilizados o subproductos formados en cualquier etapa del procedimiento, así como con los materiales que constituyen el aparato de lecho fluidizado. Los gases de fluidización adecuados incluyen, por ejemplo, nitrógeno, argón, neón y helio. Generalmente, se prefieren el nitrógeno y el argón. Sin embargo, la elección del gas de fluidización depende normalmente del tipo de partícula fosforescente que se está produciendo, de los precursores de fósforo, los gases reactivos, y cualquier subproducto. Pueden utilizarse diferentes gases de fluidización en diferentes etapas del procedimiento. Para introducir un gas de fluidización diferente, puede detenerse la suspensión y suspenderse las partículas en el nuevo gas de fluidización. O, el segundo gas de fluidización puede introducirse gradualmente mientras se interrumpe el flujo del gas de fluidización anterior y, de esta manera, mantener las partículas suspendidas.

Las partículas fosforescentes pueden suspenderse en el gas de fluidización utilizando cualquier medio utilizado normalmente para suspender partículas en un aparato de reactor de fluidización, tal como un lecho fluidizado u otro reactor de lecho móvil. Por ejemplo, las partículas fosforescentes pueden suspenderse por medios vibratorios, medios magnéticos, medios sónicos o ultrasónicos, volteo mecánico, tal como en un horno rotatorio horizontal, o el flujo del gas de fluidización a través del reactor. Los reactores de lecho móvil típicos incluyen, pero no se limitan a, hornos rotatorios, lechos vibradores, reactores en cascada, molinos de chorro, hornos de lecho móvil y combinaciones de los mismos. Pueden utilizarse partículas inertes, tales como sílice, alúmina, nitruros y carburos de alúmina o sílice, carbono o ferrita para mejorar la suspensión de las partículas fosforescentes y minimizar las colisiones entre las partículas fosforescentes. Las partículas inertes deben separarse fácilmente de las partículas fosforescentes activadas producidas en el procedimiento. Por ejemplo, las partículas inertes pueden separarse de las partículas fosforescentes utilizando un tamiz, mediante disolución selectiva en un disolvente apropiado, mediante elutriación o mediante medios magnéticos si se utilizan partículas inertes magnéticas.

En una forma de realización preferida, en cada etapa del procedimiento, las partículas fosforescentes se suspenden mediante el flujo del gas de fluidización dentro de un reactor de lecho fluidizado (descrito más adelante). La suspensión de las partículas fosforescentes puede realizarse aumentando el flujo del gas de fluidización hasta que la mayoría de las partículas fosforescentes estén suspendidas en el lecho fluidizado. La velocidad de flujo del gas de fluidización puede variar dependiendo de la densidad, el tamaño y la forma de las partículas fosforescentes, el volumen de la zona en la que se suspenden las partículas fosforescentes, así como de la temperatura y la presión del gas de fluidización. Normalmente, la velocidad de flujo del gas de fluidización puede estar comprendida entre 10 cc/min y 750 cc/min. En algunos casos, velocidades de flujo suficientemente altas pueden arrastrar a las partículas fosforescentes en el gas de fluidización. La velocidad de flujo del gas de fluidización puede ajustarse para compensar la velocidad de flujo del gas de reacción, que generalmente es una velocidad de flujo mucho menor.

En el procedimiento de la invención, las partículas precursoras de fósforo, sustancialmente monodispersas, se suspenden en el gas de fluidización y se convierten en partículas fosforescentes inactivadas, sustancialmente monodispersas. Un precursor de fósforo es cualquier material que pueda convertirse en una partícula fosforescente inactivada. Las partículas fosforescentes inactivadas tienen la composición fosforescente química correcta, pero generalmente no muestran suficiente fosforescencia, ya que carecen de la estructura reticular correcta.

Los precursores de fósforo pueden prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como precipitación a partir de disoluciones de sal purificadas y calentamiento de mezclas íntimas de reactivos. Los precursores de fósforo, sustancialmente monodispersos producidos a partir de estos procedimientos son adecuados para su utilización

en el procedimiento de la invención. Tales procedimientos se describen en J. Colloid and Interface Sci., D. Sordelet y M. Akinc, 122 (6), 47 (1988), Luminescent Materials, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Volumen A15, páginas 519-557 y Zinc and Cadmium Sulphides, Inorganic and Theoretical Chemistry, páginas 586-612. Por ejemplo, la preparación de precursores de hidroxicarbonato sustancialmente monodispersos implica generalmente la utilización de una disolución diluida de una sal de lantánido soluble en agua, tal como un nitrato, mezclada junto con óxidos o sales solubles en agua del par activador/emisor en las proporciones molares de la partícula fosforescente que va a producirse. A la disolución de lantánido se añade un compuesto que libera iones hidroxilo mediante hidrólisis, tal como urea. La mezcla se digiere entonces hasta que precipitan las partículas de hidroxicarbonato de lantánido. La precipitación de las partículas de hidroxicarbonato de lantánido continúa hasta que se ha agotado el suministro de sales de lantánido. Pueden utilizarse iones actínido o iones itrio en lugar de los iones lantánido para formar las partículas correspondientes de hidroxicarbonato de actínido o hidroxicarbonato de itrio. Debe tenerse cuidado de que no se introduzcan impurezas en el precursor de fósforo durante su preparación. La presencia de impurezas puede disminuir el nivel de fosforescencia de las partículas fosforescentes activadas finales.

Se introduce un gas reactivo para convertir las partículas precursoras de fósforo en partículas fosforescentes inactivadas. Esta es una conversión química en la que la estequiometría de la partícula fosforescente cambia hasta su estequiometría final. El gas reactivo entra en contacto con las partículas precursoras de fósforo suspendidas, que se calientan hasta una temperatura de reacción para formar las partículas de fósforo inactivadas. El gas reactivo puede introducirse como un gas o puede generarse dentro de la zona de reacción mediante la descomposición de un material fuente de gas reactivo apropiado. Preferentemente, el gas reactivo se introduce con el gas de fluidización. Opcionalmente, la introducción del gas reactivo puede interrumpirse tras la formación de las partículas fosforescentes inactivadas.

Los gases reactivos incluyen, pero no se limitan a, gases que contienen oxígeno para formar fósforos de óxido, gases que contienen azufre para formar fósforos de sulfuro, gases que contienen flúor para formar fósforos de fluoruro, y gases que contienen cloro para formar fósforos de cloruro. Los gases que contienen oxígeno adecuados incluyen, pero no se limitan a, oxígeno y agua (vapor). Los gases que contienen azufre adecuados incluyen, pero no se limitan a H₂S y SO₂. También pueden utilizarse mezclas de gases que contienen azufre y gases oxidantes, que incluyen, pero no se limitan a, O₂, H₂O, NO y N₂O. Los gases que contienen flúor adecuados incluyen, pero no se limitan a, F₂, SF₄, SF₆, HF, SiF₄, TiF₄, ZrF₄, BF₃ y CF₄ o mezclas tales como SiF₄-H₂, BF₃-H₂O, SiCl₄-H₂O, InCl₃-SnCl₄-H₂O, ZnCl₂-AlCl₃-H₂O, ZnCl₂-H₂O, SnCl₄-GaCl₃-H₂O. Los gases que contienen cloro adecuados incluyen, pero no se limitan a, CCl₄, SCl₂, HCl y Cl₂. Cuando se utilizan mezclas de gases de reacción, los gases pueden añadirse por separado al aparato de lecho móvil. El gas reactivo específico depende del precursor de fósforo y de las partículas fosforescentes activadas finales que van a formarse. La tabla 1 enumera composiciones fosforescentes activas a modo de ejemplo, sus composiciones de precursor de fósforo y el gas reactivo utilizado en la conversión del precursor de fósforo. La tabla 1 también enumera el tipo y/o la utilización de la composición fosforescente final.

Tal como se muestra en la tabla 1 a continuación, algunas partículas precursoras de fósforo no requieren un gas reactivo, sino que experimentan una descomposición química para formar las partículas de fósforo inactivadas. En consecuencia, otra forma de realización de la invención se refiere a un procedimiento para producir partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas que comprende las etapas de: suspender partículas precursoras de fósforo, sustancialmente monodispersas en un gas de fluidización; calentar las partículas precursoras de fósforo suspendidas hasta una temperatura de reacción suficiente para descomponer las partículas precursoras de fósforo y formar las partículas fosforescentes inactivadas; y activar las partículas fosforescentes inactivadas suspendidas dentro del gas de fluidización mediante el calentamiento de las partículas fosforescentes inactivadas hasta una temperatura de activación para formar partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas. La temperatura de activación es mayor que o igual a la temperatura de reacción (descomposición).

TABLA 1

	Fósforo	Tipo	Precursor	Gas reactivo
	Aluminatos			
	BaOY ₆ Al ₂ O ₃ :Mn	PDP	BaCl ₂ /YCl ₂ /AlCl ₂ :Mn	H ₂ O
55	BaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ :Eu	SN	BaCl ₂ /MgCl ₂ /AlCl ₂ :Eu	H ₂ O
	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	CRT, SN	YCl ₃ /AlCl ₃ :Ce	H ₂ O
	Y ₃ (Al, Ga) ₅ O ₁₂ :Ce	CRT	YCl ₃ /AlCl ₃ /GaCl ₃ :Ce	H ₂ O
	Y ₃ (Al, Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	CRT/FED	YCl ₃ /AlCl ₃ /GaCl ₃ :Tb	H ₂ O
60	GdAlO ₃ :Ce	SN	GdCl ₃ /AlCl ₃ :Ce	H ₂ O
	YAIO ₃ :Ce	SN	YCl ₃ /AlCl ₃ :Ce	H ₂ O
	Boratos			
65	(Y, Gd)BO ₃ :Eu	PDP	Y(OH) ₃ /Gd(OH) ₃ :Eu	BCl ₃
	InBO ₃ :Eu	CRT	In(OH) ₃ :Eu	BCl ₃
	InBO ₃ :Tb	CRT	In(OH) ₃ :Tb	BCl ₃

ES 2 287 055 T3

	Fluoruros			
5	KMgF ₃ :Mn	CRT	K ₂ O/MgO:Mn	HF, CF ₄ , SF ₆
	MgF ₂ :Mn	CRT	MgO:Mn	HF, CF ₄ , SF ₆
	(Zn, Mg)F ₂ :Mn	CRT	ZnO/MgO:Mn	HF, CF ₄ , SF ₆
	YF ₃ :(Yb, Er)	UCP	Y ₂ O ₃ :(Yb, Er)	HF, CF ₄ , SF ₆
	GdF ₃ :(Yb, Er)	UCP	Gd ₂ O ₃ :(Yb, Er)	HF, CF ₄ , SF ₆
10	LaF ₃ :(Yb, Ho)	UCP	La ₂ O ₃ :(Yb, Ho)	HF, CF ₄ , SF ₆
	NaYF ₃ :(Yb, Tm)	UCP	Y ₂ O ₃ NaF:(Yb, Tm)	HF, CF ₄ , SF ₆
	BaYF ₅ :(Yb, Tm)	UCP	Y ₂ O ₃ /BaF ₂ :(Yb, Tm)	HF, CF ₄ , SF ₆
	BaY ₂ F ₈ :(Yb, Tb)	UCP	Y ₂ O ₃ /BaF ₂ :(Yb, Tb)	HF, CF ₄ , SF ₆
15	Óxidos			
	ZnO:Zn	CRT, FED	ZnCl ₂ :Zn	H ₂ O, O ₂
		CRT	ZnS:Zn	H ₂ O, O ₂
20	Y ₂ O ₃ :Eu	CRT, PDP, FED, UCP	YCl ₃ :Eu	H ₂ O, O ₂
			Y(OH) ₂ CO ₃ :Eu	H ₂ O, O ₂ , Descomposición en gas inerte
25	Oxisulfuros			
	Gd ₂ O ₂ S:Tb	CRT, FED, XI	Gd ₂ O ₃ :Tb	H ₂ S/ H ₂ O
	La ₂ O ₂ S:Tb	CRT, XI	La ₂ O ₃ :Tb	H ₂ S/ H ₂ O
	La ₂ O ₂ S:Eu	XI	La ₂ O ₃ :Eu	H ₂ S/ H ₂ O
	La ₂ O ₂ S:(Yb, Ho)	UCP	La ₂ O ₃ :(Yb, Ho)	H ₂ S/ H ₂ O
	Y ₂ O ₂ S:Tb	CRT, XI	Y ₂ O ₃ :Tb	H ₂ S/ H ₂ O
30	Y ₂ O ₂ S:(Tb, Eu)	CRT	Y ₂ O ₃ :(Tb, Eu)	H ₂ S/ H ₂ O
	Y ₂ O ₂ S:Eu	CRT	Y ₂ O ₃ :Eu	H ₂ S/ H ₂ O
	Y ₂ O ₂ S:(Yb, Er)	UCP	Y ₂ O ₃ :(Yb, Er)	H ₂ S/ H ₂ O
			Y ₂ (OH) ₂ CO ₃ :(Yb, Er)	H ₂ S/ H ₂ O
35	Gd ₂ O ₂ S:Eu	XI	Gd ₂ O ₃ :Eu	H ₂ S/ H ₂ O
	Gd ₂ O ₂ S:Pr	XI	Gd ₂ O ₃ :Pr	H ₂ S/ H ₂ O
	Gd ₁ O ₂ S:(Yb, Er)	UCP	Gd ₂ O ₃ :(Yb, Er)	H ₂ S/ H ₂ O
40	Oxihaluros			
	YOF:(Yb, Tm)	UCP	YOCl:(Yb, Tm)	HF/H ₂ O
			Y(OH) ₂ CO ₃ :(Yb, Tm)	HF/H ₂ O
	Y ₃ OCl ₇ :(Yb, Tb)	UCP	Y(OH) ₂ CO ₃ :(Yb, Tm)	HCl/H ₂ O
45	Fosfatos			
	Cd ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Mn	CRT	CdCl ₂ :Mn	PCl ₃ /H ₂ O
50	Silicatos			
	YSi ₂ O ₅ :(Yb, Ho)	UCP	Y ₂ Si ₃ :(Yb, Ho)	H ₂ O, O ₂
	YSi ₃ O ₇ :(Yb, Tm)	UCP	Y ₂ Si ₃ :(Yb, Tm)	H ₂ O, O ₂
	YSi ₂ O ₅ :Ce	CRT, FED	Y ₂ Si ₃ :Ce	H ₂ O, O ₂
	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	CRT, PDP	ZnSi:Mn	H ₂ O, O ₂
	Zn ₂ SiO ₄ :(Mn, As)	CRT	ZnSi:(Mn, As)	H ₂ O, O ₂
	Zn ₂ SiO ₄ :(Mn, In)	CRT	ZnSi:(Mn, In)	H ₂ O, O ₂
55			ZnC:(Mn, In)	Si(OC ₂ H ₅) ₄ /O ₂
	CaSiO ₃ :(Mn, Pb)	CRT	CaSi:(Mn, Pb)	H ₂ O, O ₂
	Lu ₂ SiO ₅ :Ce	SN	Lu ₂ Si ₃ :Ce	H ₂ O, O ₂

60

65

	Sulfuros			
	ZnS:Ag	CRT, FED	ZnO:Ag	H ₂ S
5	(Zn, Cd)S:Ag	CRT, XI	ZnS:Ag (Zn, Cd)O:Ag	NH ₃ /HCl, S ₂ Cl ₂ H ₂ S
	ZnS:(Cu, Pb)	LDA	ZnS/CdS:Ag	NH ₃ /HCl, S ₂ Cl ₂
10	ZnS:Cu	CRT	ZnO:Ag ZnS:Ag	H ₂ S NH ₃ /HCl, S ₂ Cl ₂
	CaS:(Eu, Sm)	LDA	ZnO:Ag ZnS:Ag	H ₂ S NH ₃ /HCl, S ₂ Cl ₂
15	CaS:(Ce, Sm)	LDA	CaO:(Eu, Sm) Ca(OH) ₂ :(Eu, Sm)	H ₂ S H ₂ S
	SrS:(Eu, Sm)	LDA	CaO:(Ce, Sm) Ca(OH) ₂ :(Ce, Sm)	H ₂ S H ₂ S
20	Varios			
	YGaO ₃ :(Yb, Er)	UCP	Y(OH) ₃ /Ga(OH) ₃ :(Yb,Er)	Descomposición en gas inerte
25	Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ : (Yb, Er)	UCP	Y(OH) ₃ /Ga(OH) ₃ :(Yb,Er)	Descomposición en gas inerte
	CsI:Na	XI, SN	Cs ₂ O:Na	All ₃
	CsI:TI	XI, SN	CS ₂ O:TI	All ₃
30	UCP = Fósforo de conversión elevadora (anti-stokes)			
	CRT = Fósforo catodoluminiscente para tubos de rayos catódicos			
	PDP = Fósforo para paneles de pantalla de plasma			
35	FED = Fósforo catodoluminiscente para pantallas de emisión de campo			
	XI = Fósforo para obtención de imágenes por rayos X			
	SN = Fósforo para centelleo			
40	LDA = Fósforo para detección por láser y alineación			

Puede utilizarse cualquier medio convencional para calentar las partículas precursoras de fósforo en la etapa de reacción y para calentar las partículas fosforescentes inactivadas en la etapa de activación posterior. Por ejemplo, el gas de fluidización puede precalentarse antes de suspender las partículas fosforescentes. Alternativamente, las partículas fosforescentes pueden calentarse mediante serpentines calentadores internos dentro del tubo de reactor fluidizado, serpentines calentadores externos alrededor del reactor, o mediante medios electromagnéticos, tales como RF, microondas, etc.

La temperatura de reacción y los tiempos de reacción variarán con el tipo de fósforo que se esté preparando y la reacción utilizada para convertir el precursor de fósforo en la partícula fosforescente inactivada deseada. Las temperaturas de reacción preferidas son las temperaturas de reacción más bajas necesarias para llevar a cabo la reacción. La utilización de temperaturas de reacción inferiores ayuda a evitar la aglomeración de las partículas fosforescentes inactivadas. La temperatura de reacción generalmente está comprendida entre 500°C y 900°C y es inferior que la temperatura de activación. Más preferentemente, la temperatura de reacción está comprendida entre 700°C y 900°C. La conversión de las partículas precursoras de fósforo en las partículas fosforescentes inactivadas puede realizarse utilizando tiempos de reacción relativamente cortos, por ejemplo desde aproximadamente una hasta seis horas. Preferentemente, el tiempo de reacción es del orden de una a tres horas, mientras que el gas reactivo y el calentamiento continúan durante de una a dos horas adicionales para garantizar la conversión completa del precursor de fósforo en la partícula fosforescente inactivada. Por ejemplo, un precursor de fósforo de hidroxicarbonato de lantánido puede convertirse en una partícula fosforescente inactivada de óxido de lantánido poniendo en contacto el precursor de fósforo de hidroxicarbonato con oxígeno a 750°C durante aproximadamente una hora. Un precursor de fósforo de óxido de lantánido puede convertirse en una partícula fosforescente inactivada de oxisulfuro de lantánido poniendo en contacto el precursor de fósforo de óxido con una mezcla de sulfuro de hidrógeno/agua a 850°C durante seis horas.

Opcionalmente, tras convertir las partículas precursoras de fósforo en las partículas fosforescentes inactivadas, puede interrumpirse la introducción del gas reactivo. Aunque las partículas fosforescentes inactivadas de la invención pueden dar lugar a cantidades menores de fosforescencia, una etapa de activación posterior produce una partícula fosforescente activada. Una partícula fosforescente activada tiene una eficacia fosforescente de aproximadamente al

menos dos veces y preferentemente al menos un orden de magnitud mayor que su partícula fosforescente inactivada correspondiente. Tal como se trató anteriormente, puede introducirse un segundo gas de fluidización antes de la etapa de activación. Preferentemente, las partículas fosforescentes inactivadas permanecen suspendidas mientras se introduce un segundo gas de fluidización.

En el procedimiento de la invención, la etapa de activación calienta las partículas fosforescentes inactivadas hasta una temperatura de activación para formar partículas fosforescentes activadas. En esta etapa, se especula que las partículas fosforescentes inactivadas suspendidas en el gas de fluidización experimentan una reorganización de su estructura reticular para dar partículas fosforescentes activadas. La reorganización puede reducir los defectos de la red de partículas y las interferencias dentro de la partícula y permitir que los iones contenidos en la red de partículas se muevan hacia posiciones más estables, mostrando así la fosforescencia deseada. Las partículas fosforescentes resultantes se denominan partículas fosforescentes activadas.

La temperatura necesaria para activar las partículas fosforescentes inactivadas variará con el tipo de partícula fosforescente inactivada utilizada. La temperatura de activación generalmente está comprendida entre 800°C y 1600°C. Preferentemente, la temperatura de activación está comprendida entre 900°C y 1500°C. En el procedimiento, la temperatura de activación generalmente es superior a la temperatura de reacción. Sin embargo, la temperatura de activación debe estar por debajo del punto de fusión de la composición fosforescente. Si la temperatura de reacción es suficientemente alta, algunas partículas fosforescentes inactivadas también se activarán a la temperatura de reacción tras la conversión desde el precursor de fósforo. Por ejemplo, con algunas partículas fosforescentes de fluoruro de la temperatura de reacción está comprendida entre 500°C y 900°C y la temperatura de activación está comprendida entre 800°C y 1000°C. Tal como se muestra en los ejemplos más adelante, una partícula fosforescente inactivada de fluoruro de lantánido convertida desde su precursor de fósforo a 900°C, puede activarse entonces a 1000°C. Las partículas fosforescentes de oxisulfuro de lantánido pueden activarse a temperaturas de aproximadamente 1450°C tras la conversión de los precursores de fósforo a una temperatura de reacción de aproximadamente 850°C.

En el procedimiento de la invención, las partículas fosforescentes no sólo mantienen su monodispersibilidad, sino que también, en general, mantienen su tamaño de partícula. Por tanto, el tamaño de partícula de las partículas fosforescentes activadas es sustancialmente el mismo que el tamaño de partícula de las partículas precursoras de fósforo tras considerar la densificación de la estructura de la partícula y los cambios en la estequiometría durante el procedimiento. En general, las partículas fosforescentes no experimentan aumento en el tamaño de partícula. El tamaño de partícula de las partículas fosforescentes puede incluso disminuir algo cuando las partículas precursoras de fósforo se convierten en partículas fosforescentes inactivadas y las partículas fosforescentes inactivadas se convierten en partículas fosforescentes activadas. La disminución en el tamaño de partícula puede producirse debido a los cambios en la estructura reticular cuando se produce la activación de las partículas fosforescentes inactivadas.

El procedimiento de la invención puede utilizarse para preparar cualquier tamaño de partículas fosforescentes activadas, sustancialmente monodispersas. El tamaño de partícula puede establecerse mediante la utilización final de la partícula fosforescente particular. Por ejemplo, las partículas fosforescentes activadas pueden tener tamaños de partícula que están comprendidos entre menos de una micra y 50 micras. Preferentemente la partícula fosforescente activada puede estar comprendida entre 0,1 y 10 micras. Se prefieren partículas de tamaño de submicra, que tienen tamaños de partícula desde 0,1 hasta 1 micra, para su utilización en ensayos biológicos y en composiciones de chorro de tinta.

Tras activarse, las partículas fosforescentes activadas pueden recubrirse con una variedad de recubrimientos para mejorar sus propiedades físicas para una utilización final particular. Los recubrimientos también pueden mejorar el tiempo de vida útil de la partícula fosforescente evitando la pérdida de oxígeno u otros átomos de la red fosforescente. Los ejemplos de materiales de recubrimiento fosforescente típicos incluyen óxidos metálicos y no metálicos. Para recubrir las partículas fosforescentes activadas, las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas, suspendidas se ponen en contacto con un precursor de recubrimiento vaporizado a una temperatura de recubrimiento suficiente para formar partículas fosforescentes activadas recubiertas. La temperatura de recubrimiento generalmente es inferior a la temperatura de activación. Se describen procedimientos de recubrimiento y recubrimientos a modo de ejemplo en las patentes US nº 5.008.422, nº 5.128.494, nº 5.149.514, nº 5.171.734, nº 5.405.655 y nº 5.635.250.

Tras la activación o el recubrimiento, las partículas fosforescentes finales pueden enfriarse reduciendo o deteniendo la adición de calor. En la realización preferida, cuando las partículas fosforescentes se enfrían, a menudo es deseable reducir la velocidad de flujo de cualquier gas de fluidización. Tras el enfriamiento, las partículas fosforescentes pueden recogerse. Las partículas fosforescentes pueden extraerse del aparato de lecho fluidizado extrayéndolas simplemente del aparato una vez que se han sedimentado en el fondo del aparato. Las partículas fosforescentes finales pueden separarse de cualquier adyuvante de fluidización inerte y pueden separarse basándose en el tipo, tamaño y/o densidad.

Puede utilizarse cualquier medio convencional para separar las partículas fosforescentes finales, siempre que las propiedades de las partículas fosforescentes finales no resulten afectadas. Los medios de separación típicos incluyen, pero no se limitan a, medios magnéticos, centrífuga, tamizado, fraccionamiento por flujo y campo y elutriación. Preferentemente, las partículas fosforescentes finales monodispersas se separan de los adyuvantes de fluidización inertes y de cualquier aglomerante colocando las partículas fosforescentes finales en un disolvente adecuado, tal como agua. Por ejemplo, se prefiere la elutriación para la separación de las partículas fosforescentes finales de los adyuvantes de fluidización inertes, tales como carbono. La centrifugación en gradiente de viscosidad, tal como disoluciones de

ES 2 287 055 T3

polietilenglicol en agua, o la elutriación se prefieren para la separación de las partículas monodispersas de cualquier aglomerado. Se entiende que el disolvente para la etapa de separación puede variar con el tipo de fosforescente final implicado y preferentemente también debe poder dispersar las partículas fosforescentes finales sin potenciar la agregación de las partículas. Por ejemplo, se ha encontrado que el dimetilsulfóxido y el agua son disolventes adecuados para las partículas fosforescentes de óxido de itrio y oxisulfuro de itrio. Sin embargo, dado que el dimetilsulfóxido es más viscoso que el agua, las partículas permanecerán suspendidas más tiempo en el dimetilsulfóxido.

En un procedimiento preferido de la invención puede utilizarse cualquier reactor de lecho fluidizado convencional, con ausencia de las partículas, que pueda mantenerse dentro del intervalo deseado de temperatura. El aparato puede ser un aparato de tipo continuo o discontinuo. Los lechos fluidizados adecuados para la invención se enseñan mediante las patentes US nº 5.149.514 y nº 5.171.734.

El reactor de lecho fluidizado de la invención es un tubo que se calienta preferentemente de manera externa por medios eléctricos, de llama, radiactivos o acoplados a radiofrecuencia. El tubo puede ser de forma cilíndrica y estar montado o bien vertical o bien horizontalmente, y puede ser recto o cónico. El contenido del reactor de lecho fluidizado puede fluidizarse mediante excitación sónica o ultrasónica del gas dentro del reactor, vibración mecánica transmitida a través de las paredes del reactor, o más preferentemente, mediante el flujo de un gas a través de los contenidos. Los lechos montados verticalmente pueden tener una frita porosa montada en el fondo para permitir que se introduzcan gases (o bien para la conversión reactiva o para la fluidificación de los contenidos) pero que soportará los contenidos para que no caigan desde el fondo del lecho debido a la gravedad. Preferentemente, el tubo está montado verticalmente.

La figura 1 representa una vista esquemática generalizada de un lecho fluidizado, que tiene un tubo de reactor cónico, montado verticalmente. El tubo de reactor puede estar constituido por una o más piezas mantenidas en su sitio mediante una abrazadera. El tubo de reactor tiene un orificio de entrada de gas y un orificio de salida de gas. Una frita porosa está colocada dentro del tubo de reactor por encima del orificio de entrada de gas. Un elemento de calentamiento está enrollado alrededor del exterior del tubo de reactor. Las partículas fosforescentes que van a suspenderse, ya sean partículas fosforescentes activadas, inactivadas o precursoras, se sitúan en la parte superior de la frita porosa, (por ejemplo, una frita de carbono). Las partículas fosforescentes pueden colocarse en la parte superior de la frita vertiendo las partículas en la parte superior del tubo de reactor o si el tubo de reactor está constituido por más de una pieza, la pieza superior puede extraerse para la colocación de las partículas fosforescentes en la frita porosa.

Un gas puede ser un gas de fluidización, un gas de reacción o una mezcla de un gas de fluidización y un gas de reacción, entra en el tubo de reacción a través del orificio de entrada y fluye a través de la frita porosa a una velocidad suficiente para suspender las partículas. El elemento de calentamiento eleva la temperatura del tubo de reactor, que a su vez eleva la temperatura del gas y las partículas suspendidas. Las partículas se calientan hasta una temperatura suficiente para hacer que las partículas de fósforo precursoras formen partículas fosforescentes inactivadas y que las partículas fosforescentes inactivadas formen partículas fosforescentes activadas. Las partículas fosforescentes formadas en el tubo de reactor de lecho fluidizado pueden extraerse a través de la parte superior del tubo de reactor o si más del tubo de reactor está constituido por más de una pieza, las partículas fosforescentes pueden extraerse desmontando el tubo de reactor.

Los materiales de construcción del reactor de lecho fluidizado se seleccionan partiendo de la base de la temperatura y el potencial para la reactividad con los contenidos del lecho o los gases utilizados para la fluidización, la conversión o el recubrimiento del contenido del lecho. El tubo de reactor de lecho fluidizado generalmente puede estar constituido por un vidrio, material cerámico o un metal inerte. Más específicamente, el tubo de reactor de lecho fluidizado puede estar constituido por diversos materiales cerámicos, sílice, cuarzo, grafito, teflón, alúmina, circonita, acero, níquel, tungsteno o platino. Preferentemente, el tubo de reactor es de cuarzo o Pyrex® estando construido el tubo más preferido por cuarzo. Las partes del reactor pueden recubrirse con el fin de obtener superficies de contacto inertes al contenido del lecho, etc.

El tamaño del tubo de reactor puede variar dependiendo de la cantidad de material implicado en el procedimiento de producción. Sin embargo, debe tenerse cuidado con respecto a la transferencia de calor en los tubos de reactor de diámetro grande.

Una forma de reactor preferida para un lecho fluidizado es un tubo vertical que se expande hacia arriba por encima de una frita porosa, porque la velocidad de flujo del gas lineal disminuye a medida que el gas fluye hacia arriba a través del contenido del lecho, permitiendo la fluidización simultánea de un intervalo más amplio de tamaños de partícula y densidades. Esta expansión hacia fuera forma una trampa de polvo en la que hay suficiente flujo de gas en el fondo del lecho como para fluidizar las partículas más grandes y más pesadas, aunque la velocidad del gas lineal es lo suficientemente pequeña en la parte superior del lecho como para evitar el atrapamiento de las partículas pequeñas y más ligeras. Cuando la velocidad de flujo del gas disminuye debido a la expansión en el diámetro del tubo, las partículas más pequeñas que se arrastraron en el gas a velocidad de flujo alta comienzan a caer del gas a velocidad de flujo lenta y se dirigen de nuevo hacia abajo hacia la frita porosa.

Para evitar que las partículas se adhieran a los lados del tubo de reactor, el reactor de lecho fluidizado puede contener unos medios de vibración. Los medios de vibración deben hacer que el tubo de reactor vibre a una velocidad suficientemente alta como para evitar que las partículas se adhieran a los lados del tubo de reactor, pero no tan alta

ES 2 287 055 T3

como para que se dañe el tubo de reactor. Además, los medios de vibración pueden reducir o evitar la acumulación de partículas en una trampa de polvo.

5 Tal como se trató anteriormente, el lecho fluidizado puede calentarse mediante cualquier medio convencional. Los medios de calentamiento adecuados incluyen, pero no se limitan a, precalentar el gas de fluidización antes de que entre en el reactor de lecho fluidizado o mediante serpentines calentadores internos dentro del reactor, serpentines calentadores externos alrededor del exterior de las paredes del reactor o por medios electromagnéticos tales como radiofrecuencia, microondas, etc. En una realización preferida, el reactor se calienta externamente por medios eléctricos, de llama, radiactivos o acoplados a radiofrecuencia. La temperatura de los medios de calentamiento y del gas de fluidización puede medirse con un termopar.

10 Un ejemplo de un calentador adecuado es una estufa cerrada enrollada alrededor del exterior de un tubo de reactor. Puede colocarse un termopar entre la estufa cerrada y el tubo de cuarzo para medir la temperatura de la pared del tubo de reactor de cuarzo. La presencia de la estufa cerrada permite el calentamiento inductivo de las partículas que se están fluidizando.

15 El contenido del lecho está constituido por partículas precursoras de fósforo, partículas fosforescentes inactivadas, partículas fosforescentes activadas, partículas fosforescentes activadas recubiertas, material fuente de gas de reacción y/o material fuente de recubrimiento. En la invención, es posible mezclar el contenido del lecho con una partícula inerte que pueda separarse fácilmente de las partículas fosforescentes inactivadas, activadas o recubiertas mediante tamizado mecánico, disolución selectiva o medios magnéticos. El mezclado de una partícula inerte en el lecho puede ayudar a minimizar el número de contactos fósforo-fósforo y a mejorar la fluidización, particularmente si las partículas fosforescentes son autoadhesivas.

20 La figura 2 representa un diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado que es adecuado para su utilización en la invención. El reactor de lecho fluidizado de la figura 2 comprende un tubo de reactor vertical 20. Los gases 32 fluyen desde el orificio de entrada 21 a través de un conector 23 y hacia el tubo de reactor 20. Los gases 32 salen del tubo de reactor 20 a través del orificio de salida 22.

25 En el interior del tubo de reactor 20 hay una frita porosa 24 que permite que los gases 32 pasen hacia arriba a través del tubo de cuarzo mientras se evita que la materia particulada escape hacia abajo del tubo. La muestra 31, es decir, las partículas que van a fluidizarse, los materiales fuente reactivos y/o los materiales fuente de recubrimiento, se colocan en la parte superior de la frita porosa 24.

30 Rodeando a la parte media del tubo de reactor 20 hay un calentador 25 adecuado, por ejemplo una estufa cerrada enrollada alrededor del exterior del tubo de reactor. Puede colocarse un termopar 26 entre el calentador 25 y el tubo de reactor 20 para medir la temperatura de la pared del tubo de reactor de cuarzo. La presencia del calentador 25 permite el calentamiento conductor y convectivo de la muestra 31.

35 Para medir exactamente la temperatura de la muestra 31, puede colocarse un termopar 28 en el tubo de reactor 20. Puede colocarse un termopar 28 (no mostrado) en un pocillo 27 de termopar que se extiende desde el extremo superior del tubo de reactor 20 hasta justo por encima de la frita porosa 24. Debe tenerse cuidado con que tal pocillo 27 de termopar sea suficientemente largo como para que se extienda dentro de la muestra 31 pero no lo suficientemente largo como para tocar la frita porosa 24.

40 El extremo superior del tubo de reactor puede ser más ancho que la sección media del tubo de reactor. Por ejemplo, en la figura 2 la sección superior del tubo de reactor está conectada a la sección media del tubo de reactor mediante un ángulo de 34°. El diámetro ampliado del tubo de reactor 20 produce una disminución de la presión que ralentiza la velocidad de los gases 32 que fluyen a través del tubo de reactor 20. Cuando los gases 32 fluyen hacia arriba a través del tubo de reactor 20 y se ralentizan, las partículas atrapadas vuelven a caer de nuevo en el tubo de reactor 20 en lugar de llevarse fuera de la parte superior del tubo de reactor 20 con los gases 32 que escapan.

45 Unos medios de vibración 29 pueden estar conectados al tubo de reactor 20. Los medios de vibración 29 hacen que el tubo de reactor 20 vibre y evitan que las partículas se unan al interior del tubo de reactor 20. Además, una abrazadera 30 puede estar conectada al tubo de reactor 20 para sujetar el tubo de reactor en su sitio.

50 La figura 3 representa un diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado calentado por radiofrecuencia que es adecuado para su utilización en la invención. Tal como se muestra en el reactor de lecho fluidizado de la figura 3, un tubo de reactor cilíndrico 40 está conectado al orificio de entrada de gas de fluidización 42 por medio de un conector 57 a través del cual un gas de fluidización 41 entra en el tubo de reactor 40. Cuando el gas de fluidización 41 entra en el tubo de reactor 40, pasa hacia arriba a través de una frita porosa 43 y fluidiza la muestra 44. Cuando el gas de fluidización 41 fluidiza la muestra 44, pasa hacia arriba del tubo de reactor 40 y a través de la trampa 45 de polvo tras lo cual sale del reactor a través del orificio de salida del gas de fluidización 46.

65 El tubo de reactor 40 se calienta por medio de serpentines 47 calentadores por radiofrecuencia que calientan el suscepto 49 que rodea al tubo de reactor 40. La temperatura del sistema se monitoriza por medio del pirómetro 48. Para crear una pantalla térmica alrededor del tubo de reactor 40, un condensador 50 rodea al tubo de reactor 40 y al suscepto 49. Un gas de suscepto 51, tal como argón, fluye a través del espacio creado entre el condensador 50 y el

ES 2 287 055 T3

tubo de reactor 40 con el fin de evitar que el suscepter se quemara. El gas 51 del suscepter entra en el espacio entre el tubo de reactor 40 y el condensador 50 a través de un orificio de entrada de gas 52 del suscepter y sale a través de un orificio de salida de gas 53 del suscepter. Un refrigerante 54 del condensador fluye a través del condensador 50. El refrigerante 54 del condensador entra en el condensador 50 a través de un orificio de entrada 55 del refrigerante del condensador y sale a través del orificio de salida 56 del refrigerante del condensador.

Unos medios de vibración 58 están unidos al conector 57. Los medios de vibración 58 hacen que el tubo de reactor 40 vibre, lo que ayuda a evitar la unión de la muestra a los lados del tubo de reactor. Una abrazadera 59 está conectada al condensador 50 y al tubo de reactor 40 para sujetarlos en su sitio.

Los siguientes ejemplos se facilitan para ilustrar, pero no para limitar, la invención. Los ejemplos ilustran la preparación de partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas según la invención.

Ejemplo 1

Se utilizó urea en exceso para precipitar hidroxicarbonato de Y/Yb/Er de una disolución diluida (0,05 M) de nitratos metálicos de Y/Yb/Er en las razones atómicas fosforescentes deseadas.

Se calentó la disolución durante aproximadamente 2 horas a 80-82°C para generar una suspensión precipitada de color azul que entonces se separó mediante centrifugación. Los sólidos se enjuagaron en metanol y se secaron al aire durante el fin de semana. El precipitado resultante tenía un diámetro medio de masa (DMM) de distribución de tamaño de partícula de $1,34 \pm 0,067$ mm y una desviación estándar geométrica (σ_g) de $2,89 \pm 0,17$.

Se repitió el procedimiento de precipitación anterior con la excepción de que se enfrió la suspensión precipitada durante el fin de semana antes de separarse mediante centrifugación. Los sólidos se enjuagaron en metanol y se secaron al aire a 72°C. El precipitado resultante tenía una distribución DMM de tamaño de partícula de $0,58 \pm 0,079$ mm y una σ_g de $2,77 \pm 0,52$.

Ejemplo 2

Se estudió la precipitación de hidroxicarbonato de Y/Yb/Er utilizando urea en exceso. En primer lugar, se añadieron 50 ml de ácido nítrico a una mezcla de 3,16 gramos de Yb_2O_3 y 2,30 gramos de Er_2O_3 para formar una disolución ácida. Se agitó esta disolución ácida y se calentó hasta que se obtuvo una disolución de color rosa claro. Entonces se añadieron cuarenta y cinco mililitros de agua a la disolución ácida tras lo cual se dejó enfriar la disolución ácida hasta temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se añadieron lentamente 19,66 gramos de Y_2O_3 a la disolución ácida seguido por la adición de 5 mililitros de agua. Se calentó entonces la disolución ácida hasta que se obtuvo una disolución de color rosa claro. A continuación, se vertieron cantidades iguales de disolución transparente en dos recipientes que contenían 4,4 litros de agua cada uno. Se calentaron entonces estas disoluciones hasta aproximadamente 85°C o más para formar disoluciones ácidas calentadas. Se añadió entonces una disolución de urea que comprendía 150 gramos de urea y 600 ml de agua a ambas disoluciones ácidas calentadas. Se agitaron las disoluciones ácidas calentadas y se mantuvieron a 85°C durante cinco horas y después se las dejó enfriar hasta temperatura ambiente mientras se agitaba. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se detuvo la agitación y se dejaron sedimentar las partículas en las disoluciones. Se centrifugaron entonces las disoluciones y el agua se separó mediante sifón. Se lavó entonces el precipitado formado en ambas disoluciones en metanol y se secó hasta dar partículas de hidroxicarbonato de Y/Yb/Er.

Ejemplos 3-6

Los ejemplos 3-6 describen la preparación de partículas fosforescentes, activadas, de fluoruro y oxifluoruro, en un lecho fluidizado mediante el calentamiento de partículas precursoras de fósforo suspendidas hasta una temperatura de reacción suficiente para formar partículas fosforescentes inactivadas y después el calentamiento de las partículas fosforescentes inactivadas hasta una temperatura de activación. Se utilizó un tubo de carbono denso largo que tenía una frita de carbono porosa, sellado con lámina de grafito como reactor de lecho fluidizado en los ejemplos 3-6. El reactor comprendía un reactor tubular de 0,5" de diámetro que estaba ajustado a presión con la lámina de grafito en la parte superior e inferior del reactor tubular de carbono. Rodeando al tubo de reactor había una camisa de agua de cuarzo. Se utilizó un serpentín de inducción de radiofrecuencia (RF) a 450 kHz para calentar directamente el reactor de lecho fluidizado de carbono. Se hizo pasar argón a través del exterior del reactor interno y a través del reactor a una velocidad de un litro por minuto.

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra la preparación de partículas fosforescentes de óxido y de oxifluoruro según la invención. Inicialmente, se colocaron 2,0 gramos de partículas precursoras de hidroxicarbonato (Y, Yb, Er) en el reactor de lecho fluidizado de tubo de carbono. El reactor de lecho fluidizado se calentó lentamente hasta una temperatura de reacción de 900°C mientras que se suspendían las partículas en un gas de fluidización de argón que tenía una velocidad de flujo de 100 cc/min. El reactor de lecho fluidizado se mantuvo a una temperatura de 900°C durante una hora, aumentándose la velocidad de flujo del gas argón hasta 199 cc/min. La temperatura del reactor de lecho fluidizado se elevó entonces hasta 1000°C mientras se añadían 16 cc/min de gas reactivo de CF_4 y se disminuía la velocidad de flujo del gas

ES 2 287 055 T3

de fluidización de argón. El reactor de lecho fluidizado se mantuvo a 1000°C durante dos horas y después se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. El producto resultante estaba constituido por partículas finas y trozos que eran de color blanquecino. Las partículas eran fosforescentes emitiendo un color principalmente rojizo con una pequeña cantidad de verde. Utilizando difracción de rayos X, se detectó Y_2O_3 con una traza de YOF. La espectroscopia electrónica Auger reveló grandes picos para O y F, así como para Y, Yb, Er.

Ejemplo 4

Se llevó a cabo el procedimiento siguiente utilizando las mismas partículas de hidroxicarbonato tal como se explicó en el ejemplo 3. Además, el reactor de lecho fluidizado era el mismo que el utilizado en el ejemplo 3, excepto en que se utilizó una zona caliente más grande.

Inicialmente, se colocaron 2,0 gramos de partículas precursoras de hidroxicarbonato (Y, Yb, Er) en el reactor de lecho fluidizado de tubo de carbono. Las partículas precursoras se calentaron rápidamente hasta una temperatura de reacción de 600°C mientras estaban suspendidas en un gas de fluidización de argón que tenía una velocidad de flujo de 100 cc/min. Entonces se añadió un gas reactivo de CF_4 a una velocidad de flujo de 28 cc/min mientras se disminuía la velocidad de flujo del gas de fluidización de argón. La temperatura del reactor de lecho fluidizado se elevó entonces lentamente hasta 1140°C. El reactor de lecho fluidizado se mantuvo a esta temperatura durante dos horas y después se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente. El producto resultante era de color blanquecino y estaba constituido por partículas finas y trozos. Las partículas eran fosforescentes emitiendo una pequeña cantidad de fosforescencia que era principalmente de color rojizo con una pequeña cantidad de verde. La difracción de rayos X reveló que las partículas contenían Y_2O_3 con un poco más de YOF que el encontrado en el ejemplo 3.

Ejemplo 5

Se llevó a cabo el procedimiento siguiente utilizando las mismas partículas precursoras de hidroxicarbonato tal como se explicó en el ejemplo 3. Además, el reactor de lecho fluidizado era el mismo que el utilizado en el ejemplo 3, excepto en que se utilizó una zona caliente más grande.

Inicialmente, se colocaron 2,0 gramos de las partículas precursoras de hidroxicarbonato (Y, Yb, Er) en el reactor de lecho fluidizado de tubo de carbono. El reactor de lecho fluidizado se elevó lentamente hasta una temperatura de reacción de 773°C mientras las partículas estaban suspendidas en un gas de fluidización de argón que tenía una velocidad de flujo de 25 cc/min. El reactor de lecho fluidizado se mantuvo a 773°C durante 75 min mientras las partículas se suspendían en el gas de fluidización de argón. Mientras se mantenía la velocidad de flujo del gas de fluidización de argón, se añadió lentamente gas reactivo de SF_6 hasta que se logró una velocidad de flujo de 1,5 cc/min de SF_6 . El reactor de lecho fluidizado se mantuvo a 773°C durante 75 min mientras las partículas se suspendían en el SF_6 a 1,5 cc/min y en el gas de fluidización de argón a 25 cc/min tras lo cual se aumentó la velocidad de flujo del SF_6 hasta 4,3 cc/min y la velocidad de flujo del gas de fluidización de argón se elevó hasta 83 cc/min. Esto se continuó durante 140 min tras lo cual el reactor de lecho fluidizado se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se obtuvieron partículas blanquecinas finas. Las partículas eran fosforescentes emitiendo una gran cantidad de fosforescencia que era una mezcla de rojo y verde. La difracción de rayos X reveló que las partículas contenían una combinación de YF_3 y YOF. El tamaño de las partículas estuvo comprendido entre aproximadamente 0,2 y 1,0 micras.

Ejemplo 6

Se llevó a cabo el procedimiento siguiente utilizando 1,5 gramos de las partículas precursoras de hidroxicarbonato utilizadas en el ejemplo 3. Las partículas de hidroxicarbonato se molieron junto con 2,0 gramos de partículas de carbono Spheron 6 que se añadieron como un adyuvante de fluidización. El reactor de lecho fluidizado era el mismo que el utilizado en el ejemplo 3, excepto en que se utilizó una zona caliente más grande.

Inicialmente, se colocaron 3,5 gramos de precursor de hidroxicarbonato de (Y, Yb, Er) mezclado con carbono Spheron 6 en el reactor de lecho fluidizado de tubo de carbono. Esta mezcla de partículas se elevó lentamente hasta una temperatura de reacción de 773°C mientras estaban suspendidas en un gas de fluidización de argón que tenía una velocidad de flujo de 61 cc/min. El reactor de lecho fluidizado se mantuvo a esta temperatura durante 90 min. Esto fue seguido por la adición lentamente de gas reactivo de SF_6 , mientras se mantenía la velocidad de flujo del gas de fluidización de argón, hasta que se logró una velocidad de flujo de 3,5 cc/min del SF_6 . Este procedimiento se continuó durante 255 min y después se dejó enfriar el reactor de lecho fluidizado hasta temperatura ambiente. Se obtuvo una materia particulada negra, de área superficial elevada, fina.

Se separaron las partículas negras en un material particulado de fluoruro, blanco, puro, y un material particulado, de carbono, negro, mediante el uso de disolventes inmiscibles polares y no polares. Las partículas de fluoruro se sometieron entonces a elutriación en una disolución de DMSO.

El material particulado negro sólo era ligeramente fosforescente emitiendo puntitos verdes cuando se sometía a un láser. Por el contrario, el material particulado de fluoruro blanco era altamente fosforescente emitiendo un punto verde brillante con una pequeña cantidad de rojo. Una disolución altamente diluida de fluoruro mostró una trayectoria de láser de tipo cometa verde cuando se sometió a luz de láser. La difracción de rayos X reveló que el material particulado de fluoruro blanco era YF_3 puro. Un microscopio electrónico de barrido reveló que las partículas eran lisas y redondas

ES 2 287 055 T3

con pocos aglomerados. Las partículas estaban principalmente en el intervalo de 0,2 a 0,6 micras de tamaño. La espectroscopia electrónica Auger del material particulado blanco reveló grandes picos de Y y F, así como picos más pequeños de Yb y Er. Se encontraron picos muy pequeños de O y C.

5 Al llevar a cabo los ejemplos 3-6, se encontró que el punto de fusión de la mayor parte del fluoruro de lantánido está entre 1100°C y 1200°C. La activación era dependiente del tiempo y estuvo comprendida entre aproximadamente 580 y aproximadamente 773°C. También se encontró que mediante el ajuste de la razón de oxígeno con respecto a flúor en el flujo de gas podían producirse o bien partículas de fluoruro o bien de oxifluoruro.

10 En comparación con los procedimientos de fósforo en lecho fluidizado, se descubrió que los procedimientos de fósforo en lecho fijo tienen transferencia limitada de masa y calor y que la aglomeración constituye un problema grave. Además, se ha encontrado que los procedimientos de conversión química en húmedo para producir el fluoruro directamente a partir del hidroxicarbonato dan como resultado la destrucción de la geometría de la partícula y requieren la eliminación del agua y el oxígeno de las partículas precursoras.

15 Ejemplo 7

Este ejemplo demuestra la formación de una partícula fosforescente de óxido inactivada a partir de un precursor de fósforo de hidroxicarbonato de (Y, Yb, Er). En este ejemplo, se pesaron 5 gramos de precursor de fósforo de hidroxicarbonato de (Y, Yb, Er) y se molieron ligeramente en un mortero de alúmina. A partir de esto, se introdujeron 20 4 gramos en el reactor vertiéndolo desde la parte superior del reactor. (Reactor, figura 2). Entonces se montó el reactor y se conectó el vibrador. Se suspendieron las partículas precursoras de fósforo en una mezcla del 21% de gas de fluidización de nitrógeno y el 79% de gas de reacción de oxígeno, teniendo los gases una velocidad de flujo combinada de aproximadamente 700 cc/min. Se produjo cierta canalización del gas de fluidización debido a algunas agrupaciones 25 más grandes presentes en la muestra. El reactor de lecho fluidizado se calentó a una velocidad de 40°C/min hasta 150°C para mejorar la fluidización. En este punto, se aumentó la velocidad de flujo de la mezcla de gases hasta aproximadamente 1700 cc/min para intentar romper las agrupaciones del precursor de fósforo. El reactor de lecho fluidizado se calentó entonces hasta una temperatura de reacción de 750°C y la velocidad de flujo se disminuyó hasta aproximadamente 500 cc/min para evitar que se “apagaran” las partículas finas a una temperatura superior. 30 Estas condiciones se mantuvieron durante una hora, tras lo cual se dejaron enfriar las partículas fosforescentes hasta temperatura ambiente. Una inspección visual del lecho garantizó la fluidización continua durante el procedimiento.

Ejemplo 8

35 Se realizó una reacción a gran escala que implicó la conversión de precursores de fósforo de hidroxicarbonato de (Y, Yb, Er) en partículas fosforescentes de óxido inactivadas utilizando aproximadamente 30 gramos de material de hidroxicarbonato de (Y, Yb, Er). Se llevó a cabo la reacción utilizando las etapas de reacción en lecho fluidizado descritas en el ejemplo 7 y se tomaron muestras a diversos puntos de tiempo durante un periodo de dos horas. Se realizaron mediciones del área superficial BET en cada una de las muestras para determinar sus áreas superficiales. Se encontró 40 que el área superficial del material precursor de fósforo disminuía lentamente con el aumento del tiempo de reacción. Se tomaron mediciones del área superficial a intervalos específicos. Los resultados se facilitan a continuación:

	Tiempo	Temperatura °C	Área superficial (m ² /g)
45	0,5 h	750°	16,2
	1 h	750°	13,4
	2 h	750°	11,8

50 Ejemplo 9

Se estudió el procedimiento de hacer reaccionar una partícula fosforescente de óxido inactivada con un gas que contiene azufre para formar un oxisulfuro inactivado. Este ejemplo utilizó tanto las partículas fosforescentes inactivadas como el reactor de lecho fluidizado del ejemplo 7.

55 Comenzando a temperatura ambiente, las partículas fosforescentes de óxido inactivadas se fluidizaron utilizando nitrógeno humidificado. El gas de fluidización de nitrógeno se humidificó burbujeando a través de una fritta sumergida en agua. Se calentó entonces el reactor de lecho fluidizado hasta 600°C mientras se comprobaba el flujo para determinar una fluidización de lecho completa. Tras calentar el reactor de lecho fluidizado hasta 600°C, se introdujo gas de 60 reacción de H₂S y la temperatura se elevó y se mantuvo a 850°C durante cuatro horas. El gas de reacción era una mezcla del 5% de H₂S en nitrógeno que se había diluido hasta el 1% de H₂S antes de introducirse en el reactor. La razón de H₂S/H₂O fue de 10:1. Tras hacer reaccionar las partículas fosforescentes de óxido inactivadas con H₂S durante cuatro horas, el reactor de lecho fluidizado se dejó enfriar hasta 300°C, momento en el cual se interrumpió el flujo de H₂S y el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente utilizando sólo el gas de fluidización de nitrógeno. Una 65 medición del área superficial reveló que la partícula de oxisulfuro había disminuido en porosidad cuando se sometió a 850°C durante seis horas. El área superficial de las partículas tras seis horas era de 7,8 m²/g.

ES 2 287 055 T3

Ejemplo 10

Se estudió el procedimiento de hacer reaccionar una partícula fosforescente de óxido inactivado con un gas que contiene azufre para formar un oxisulfuro inactivado. Este ejemplo utilizó tanto partículas fosforescentes inactivadas como el reactor de lecho fluidizado del ejemplo 7.

Se llevó a cabo la sulfuración del producto fosforescente de óxido inactivado del ejemplo 7 a 850°C utilizando una mezcla de sulfuro de hidrógeno al 2,5%/agua que tenía una razón 10:1 durante seis horas. Se tomaron muestras de la reacción a diversos puntos de tiempo para monitorizar el proceso de sulfuración. Las muestras se analizaron usando tanto difracción de rayos X como mediciones del área superficial BET. Los datos de la difracción de rayos X indicaron que la sulfuración de la partícula fosforescente de óxido inactivada era completa tras aproximadamente 3-4 horas. Los datos del área superficial BET indicaron que el área superficial permanecía relativamente constante durante el tiempo de reacción de 6 horas. A continuación se facilitan los resultados de difracción de rayos X de los oxisulfuros durante periodos específicos de tiempo en el reactor:

15

Tiempo	Temperatura °C	Resultado
2 h	850°	Mezcla de óxido y oxisulfuro
2,5 h	850°	Oxisulfuro completo
3 h	850°	Oxisulfuro completo

20

Se sometieron a prueba las partículas de oxisulfuro inactivadas para determinar su eficacia de conversión elevadora (emisión de luz a 550 nm). Mientras se calentaban las partículas de oxisulfuro inactivadas a 850°C durante un periodo de seis horas, se extrajeron muestras de partículas de oxisulfuro inactivadas del reactor de lecho fluidizado en intervalos de media hora comenzando a las dos horas. Se midió la eficacia de la conversión elevadora de las muestras utilizando un láser de 980 nm y se comparó con el patrón de oxisulfuro activado. La eficacia de la conversión elevadora de las muestras inactivadas fue inferior a una décima parte del patrón de oxisulfuro activado.

30

Ejemplo 11

Se estudió el procedimiento de activar las partículas fosforescentes de oxisulfuro inactivadas para formar partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas. Este ejemplo utilizó las partículas fosforescentes de oxisulfuro inactivadas y el reactor de lecho fluidizado del ejemplo 10.

35

Se introdujeron las partículas fosforescentes de oxisulfuro inactivadas del ejemplo 10 en la parte superior del reactor de lecho fluidizado de la figura 3 y el reactor se lavó con gas de fluidización de argón a temperatura ambiente durante de diez a treinta minutos para eliminar la presencia de oxígeno. La inspección visual del reactor de lecho fluidizado garantizó que las partículas se fluidizaron en el gas argón. El reactor de lecho fluidizado se calentó entonces aumentando la potencia del horno de inducción de RF en un 5% cada dos minutos. La temperatura del suscepto que calentó el reactor de lecho fluidizado se monitorizó mediante un pirómetro que tenía un intervalo de trabajo que comenzaba a 1060°C. Se permitió que la temperatura del reactor de lecho fluidizado alcanzara una temperatura de activación de 1450°C. El reactor de lecho fluidizado se mantuvo a la temperatura de activación durante treinta minutos para garantizar la activación de las partículas fosforescentes de oxisulfuro inactivadas. Se enfriaron entonces las partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas disminuyendo la potencia del horno de inducción de RF en un 5% cada dos minutos.

45

Ejemplo 12

Se estudió el procedimiento de activación de una partícula fosforescente de oxisulfuro inactivada del ejemplo 8. El procedimiento utilizó las mismas etapas y el reactor de lecho fluidizado que el ejemplo 11 con las siguientes excepciones.

55

Se calentaron muestras de dos gramos de partículas fosforescentes de oxisulfuro inactivadas del ejemplo 8 hasta o bien 1350°C o bien 1415°C durante 15, 30, 45, 60 ó 120 minutos. Se midió la eficacia fosforescente de las muestras utilizando láseres de infrarrojos. Los oxisulfuros inactivados calentados a una temperatura de 1415°C durante de 45 a 120 minutos mostraron la mayor eficacia fosforescente. De hecho, se descubrió que la eficacia de la partícula fosforescente no resultaba afectada adversamente por largos tiempos de quemado. Sin embargo, se espera que someter los materiales monodispersos a tiempos de quemado demasiado largos daría como resultado rendimientos inferiores debido a la sinterización y la aglomeración de las partículas.

60

65

ES 2 287 055 T3

Ejemplo 13

El siguiente ejemplo describe un procedimiento de formación de partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas.

5 Se molieron extremadamente cinco gramos de partículas precursoras de fósforo de hidroxicarbonato de (Y, Yb, Er) con un mortero y una mano de mortero. Se vertieron cuatro gramos de las partículas precursoras de fósforo de hidroxicarbonato en un pequeño reactor de lecho fluidizado de cuarzo. Se introdujo en el reactor una mezcla del 79% de gas de fluidización de nitrógeno y el 21% de gas de reacción de oxígeno a una velocidad de 500 cc/min para suspender las partículas precursoras de fósforo de hidroxicarbonato. La temperatura del reactor se elevó entonces hasta 150°C para
10 eliminar cualquier agua fisiabsorbida. La temperatura del reactor se aumentó entonces a una velocidad de 30-40°C/min hasta que se alcanzó una temperatura de 750°C. La temperatura del reactor se mantuvo a 750°C durante una hora para convertir las partículas precursoras de fósforo de hidroxicarbonato en partículas fosforescentes de óxido inactivadas. El reactor se dejó enfriar entonces hasta 40°C. Las partículas fosforescentes de óxido inactivadas se extrajeron del reactor y se pesaron. Aproximadamente se obtuvieron 2,4 gramos de partículas fosforescentes inactivadas.

15 Se colocaron dos gramos de las partículas fosforescentes inactivadas en un pequeño reactor de lecho fluidizado de cuarzo. La temperatura del reactor se elevó hasta 200°C para eliminar cualquier agua. La temperatura se elevó entonces a una velocidad de 40°C/min y a una velocidad de 8°C/min a temperaturas superiores hasta que se alcanzó una temperatura de 850°C. Se utilizó una mezcla de gas de reacción de H₂S/H₂O y gas de fluidización de nitrógeno para suspender las partículas fosforescentes de óxido inactivadas en el reactor. Las velocidades de flujo fueron de 100
20 cc/min de H₂S al 5% en N₂, 23 cc/min de H₂O y 380 cc/min de N₂. Las partículas fosforescentes de óxido inactivadas se mantuvieron a 850°C durante cuatro horas tras lo cual se interrumpió la introducción de H₂S/H₂O y se dejó enfriar el reactor hasta 32°C.

25 Para activar las partículas fosforescentes de oxisulfuro inactivadas, se colocaron 1,5 gramos de las partículas de oxisulfuro inactivadas en un pequeño reactor de lecho fluidizado de cuarzo. El reactor se lavó entonces con un gas de fluidización de argón durante 25 minutos para eliminar cualquier oxígeno que estuviera presente. Se calentó entonces el reactor hasta una temperatura de activación de 1450°C. Las partículas fosforescentes de oxisulfuro inactivadas se activaron entonces a 1450°C durante 30 minutos. Se dejó enfriar el reactor a continuación a una velocidad de
30 aproximadamente 40°C por minuto hasta temperatura ambiente, aunque se observó que la velocidad de enfriamiento no era lineal debido a limitaciones en la transferencia de calor. Se recuperaron 1,45 gramos de partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas. Las partículas de oxisulfuro activadas recuperadas fueron un 50% más fosforescentes que una muestra fosforescente de oxisulfuro de referencia producida previamente mediante el procedimiento de lecho fluidizado. Las partículas de oxisulfuro activadas recuperadas se sometieron a elutriación en sulfóxido de dimetilo.
35 Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

40 (Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

TABLA 1

	Composiciones (% molar)			Monodisperso Rendimiento en porcentaje	Actividad relativa	Submicra Rendimiento en porcentaje	Tamaño de partícula (mm)				Área superficial (m ² /g)	Condiciones de procesamiento
	Y	Yb	Er				DMM	+/-	σ _g	+/-		
Hidroxicarbonato de Y, Yb, Er	0.86	0.08	0.06	100	Ninguna	100	0.514	0.028	1.47	0.07		Precipitación de urea en exceso
Óxido de Y, Yb, Er	0.88	0.08	0.06	N/A	Ninguna	100	0.48	0.023	1.93	0.09	15,76	1 hora a 750°C
Oxisulfuro de Y, Yb, Er	0.86	0.08	0.06	N/A	Baja	n/d	0.562	0.012	2.05	0.05		4 horas a 850°C
Oxisulfuro de Y, Yb, Er	0.86	0.08	0.06	N/A		n/d						30 minutos a 1450°C
Oxisulfuro de Y, Yb, Er (Sometido a elutriación)	0.87	0.07	0.06	18,2	1,5		0.403	0.01	1.85	0.05		DMSO Sometido a elutriación

ES 2 287 055 T3

Ejemplo 14

El ejemplo siguiente describe un procedimiento de formación de partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas. Este ejemplo utilizó los procedimientos del ejemplo 13 pero en una escala mayor. Se vertieron treinta gramos de partículas precursoras de fósforo de hidroxicarbonato en un reactor de lecho fluidizado de cuarzo. Siguiendo los procedimientos en lecho fluidizado del ejemplo 13, se descompuso la partícula de hidroxicarbonato en primer lugar en un precursor de fósforo de óxido que se hizo reaccionar a una temperatura de reacción para formar una partícula fosforescente de oxisulfuro inactivada. Esta partícula fosforescente de oxisulfuro inactivada se activó entonces para formar una partícula fosforescente de oxisulfuro activada. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

TABLA 2

	Composiciones (% molar)			Recuperación (g)	Monodisperso Rendimiento en porcentaje	Tamaño de partícula (mm)			
	Y	Yb	Er			MMD	+/-	σ_g	+/-
Óxido de Y, Yb, Er (Fracción superior)	0,86	0,08	0,06	1,43	8	0,26	nd	nd	nd
Óxido de Y, Yb, Er (Fracción inferior)	0,86	0,08	0,06	13,46	83	0,36	nd	nd	nd
Total				14,89	91				
Oxisulfuro de Y, Yb, Er (Fracción superior)	0,86	0,08	0,06	0,73	5	0,19	0,01	1,96	0,09
Oxisulfuro de Y, Yb, Er (Fracción inferior)	0,86	0,08	0,06	12,97	90	0,31	0,01	2,03	0,01
Total				13,7	95				

Ejemplo 15

El ejemplo siguiente describe un procedimiento de separación de partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas utilizando centrifugación. Se colocaron disoluciones de sacarosa del 20/40/60 por ciento en peso en sacarosa y, por tanto, de diferentes viscosidades, en un tubo de centrifuga. Las partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas producidas mediante el procedimiento de ejemplo 13 también se colocaron en el tubo de centrifuga. Se sometió entonces el tubo de centrifuga a una fuerza centrífuga, es decir, se hizo girar a una alta velocidad para conferir una fuerza mayor que la gravedad. Las partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas más grandes estaban contenidas en las disoluciones de sacarosa con un porcentaje en peso mayor, de viscosidad superior, mientras que las partículas de oxisulfuro activadas más pequeñas permanecieron en las disoluciones de sacarosa de porcentaje en peso menor, de viscosidad inferior. Una vez detenida la centrifuga, se extrajeron las fracciones superior e inferior de la disolución de sacarosa del tubo de centrifuga con una pipeta. Se sometieron entonces las fracciones superior e inferior individualmente a un procedimiento de ultracentrifuga, se lavaron en metanol y se las dejó secar. Los resultados de la centrifugación en gradiente de viscosidad de la muestra original y la disolución de sacarosa centrifugada al 60 por ciento en peso se representan en la figura 4.

Ejemplo 16

El ejemplo siguiente describe un procedimiento de separación de partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas utilizando técnicas de fraccionamiento por flujo y campo. Se sometieron a prueba las partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas producidas mediante el procedimiento de ejemplo 13 para determinar su distribución de tamaño de partícula tras su fraccionamiento. El fraccionador por flujo y campo utilizado en este ejemplo era un fraccionador por flujo y campo de celda SPLITT disponible comercialmente obtenido de FFFractionation, LLC (Salt Lake City, UT).

Se suspendieron las partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas en una disolución acuosa de hexametáfosfato de sodio. Se bombeó la suspensión de partículas fosforescentes de oxisulfuro activadas en la parte superior de la celda SPLITT como una disolución de alimentación. Se bombeó una disolución acuosa de hexametáfosfato de sodio en la parte inferior de la celda SPLITT como una disolución vehículo. La separación de las partículas grandes y pequeñas se logró mediante el transporte diferencial de la disolución de alimentación perpendicular al transporte diferencial

ES 2 287 055 T3

mediante la fuerza de gravedad. Un separador externo en el extremo de la celda SPLITT separó la corriente de flujo en una fracción superior y una inferior.

5 Las fracciones superior e inferior se sometieron individualmente a un procedimiento de ultracentrífuga, se lavaron en metanol y se las dejó secar. Entonces se sometieron a prueba las partículas para determinar su diámetro medio de masa. Los resultados del fraccionamiento por flujo y campo se representan en la figura 5.

Ejemplos 17-18 y Ejemplos comparativos 1 y 2

10 En los ejemplos siguientes y los ejemplos comparativos, se comparó un fósforo patrón, P-22 azul TV, ZnS/Ag, Cl, con una partícula fosforescente de ZnS dopada con cloro formada mediante un procedimiento de lecho fijo y con partículas fosforescentes de ZnS dopadas con cloro formadas en un procedimiento de lecho fluidizado. En la realización de los ejemplos 17-18 y el ejemplo comparativo 1, se utilizó sulfuro de cinc, 99,99% de productos químicos con calidad para reactivo y Alfa, incluyendo nitrato de plata, cloruro de sodio, cloruro de amonio, cloruro de hidrógeno anhidro y amoniaco anhidro. El monocloruro de azufre, al 98%, se adquirió de Aldrich.

Ejemplo comparativo 1

20 Se preparó una muestra de ZnS dopado con el 0,1% molar de Ag, el 5% molar de Cl, mediante un procedimiento de suspensión/evaporación convencional. Esta mezcla de ZnS/Ag, Cl se quemó en un crisol de alúmina envuelta en carbón cubierto a 900°C. Para esta muestra, se observó menos de un 10% de fosforescencia medida utilizando una fuente de luz ultravioleta que tenía una longitud de onda de 254 nm en comparación con el fósforo P-22 azul TV patrón. La razón probable es la pérdida de cloruro de cinc, que hierve a 732°C.

25 Ejemplo comparativo 2

30 Se ha informado que el dopado con cloro de ZnS forma una partícula fosforescente de conversión reductora activa. Se preparó una muestra de ZnS dopada con cloro mezclando in seco ZnS con cloruro de amonio al 10% en peso. Esta mezcla de ZnS y cloruro de amino se activó en un lecho fijo de horno de mufla a 900°C. La partícula activada resultante mostró actividad fosforescente mejorada cuando se expuso a luz ultravioleta que tenía una longitud de onda de 254 nm. La fosforescencia fue igual a o ligeramente superior al 50% de la fosforescencia del fósforo P-22 patrón.

Ejemplo 17

35 Este ejemplo demuestra la fosforescencia de una partícula fosforescente formada a partir de cloruro de amonio y ZnS que se ha activado en un lecho fluidizado.

40 Se fluidizó una muestra de 1,5 g de ZnS en un reactor de lecho fluidizado de cuarzo a 900°C. Se mezclaron cantidades molares aproximadamente iguales de amoniaco y cloruro de hidrógeno anhidro al 100% inmediatamente por debajo del disco de soporte de cuarzo poroso en el reactor de lecho fluidizado de cuarzo. Esto expuso el ZnS a una mezcla de HCl/NH₃/NH₄Cl en equilibrio a 900°C (NH₄Cl disociado en su mayor parte). Debido a las grandes cantidades de NH₄Cl formado en el orificio de salida del refrigerador del reactor de lecho fluidizado de cuarzo, la reacción sólo pudo llevarse a cabo durante aproximadamente 15 minutos antes de que se produjera el taponamiento. Tras eliminar el tapón, el reactor de lecho fluidizado de cuarzo se enfrió en un gas de fluidización de nitrógeno. Las partículas fosforescentes activadas de ZnS dopadas con cloro mostraron buena fosforescencia, mayor del 50% en comparación con el P-22 patrón, y aproximadamente igual que la muestra de cloruro de amonio en lecho fijo anterior.

Ejemplo 18

50 Este ejemplo demuestra la fosforescencia de una partícula fosforescente formada de monocloruro de azufre y ZnS que se ha activado en un lecho fluidizado.

55 Se utilizó un sistema burbujeador de gas nitrógeno para transportar en vapor monocloruro de azufre en un reactor de lecho fluidizado de cuarzo en presencia de ZnS fluidizado. Se realizó una reacción entre el ZnS y el monocloruro de azufre a 900°C en presencia de 1,5 g de ZnS y vapor de monocloruro de azufre en un gas de fluidización de nitrógeno. La partícula fosforescente de ZnS dopada con cloro resultante mostró buena fosforescencia, al menos el 50% o superior en comparación con el P-22 patrón.

60 Se estudiaron las partículas formadas en los ejemplos 17-18 utilizando un microscopio electrónico de barrido. Los resultados de los mismos se facilitan a continuación.

65

ES 2 287 055 T3

	Material	MEB
Ej. Comp. 1	P-22 patrón	3 – 15 micras (cristalino)
	Partiendo de ZnS	Grupos de 4 migras (amorfo)
5 Ej. Comp. 2	ZnS/NH ₄ Cl en lecho fijo	1 – 2 micras (cristalino)
Ej. 17	ZnS/NH ₄ Cl en lecho fluidizado	
Ej. 18	ZnS/S ₂ Cl ₂ en lecho fijo	Grupos de 4 – 15 micras (amorfo)

10 Ejemplo 19

Se estudió la dependencia del tiempo, la temperatura y el entorno químico de la activación de las partículas fosforescentes. Se activaron dos gramos de partículas de (Y, Yb, Er)₂O₂S que se habían descompuesto y sulfurado previamente a 750°C en aire sintético (una mezcla de N₂ y O₂) durante una hora y a 850°C en H₂S/H₂O durante seis horas, a 15 1100°C durante 2 días en H₂S/H₂O. La fosforescencia inicial era baja. Sin embargo, tras la activación a baja temperatura en una mezcla de gas reactivo, las partículas tenían cualitativamente el mismo brillo que otras muestras activadas a alta temperatura en gas argón. El resto de las propiedades de este material particulado también eran cualitativamente las mismas que las de las muestras activadas a alta temperatura en gas argón. Este experimento demostró que para algunos fósforos, la temperatura de activación puede ser igual a la temperatura de reacción. Por tanto, se determinó 20 que la activación es dependiente del tiempo, la temperatura y el entorno químico.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para producir partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas que comprenden de las etapas siguientes:

suspender partículas precursoras de fósforo, sustancialmente monodispersas en un gas de fluidización;

10 calentar las partículas precursoras de fósforo suspendidas hasta una temperatura de reacción suficiente para formar partículas fosforescentes inactivadas; y

15 activar las partículas fosforescentes inactivadas suspendidas dentro del gas de fluidización mediante el calentamiento de las partículas fosforescentes inactivadas hasta una temperatura de activación para formar partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas, y en el que la temperatura de activación es mayor que la temperatura de reacción o igual a la misma.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa de calentamiento, las partículas precursoras de fósforo se calientan hasta una temperatura de reacción suficiente para descomponer las partículas precursoras de fósforo.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende asimismo, posteriormente a la etapa de suspensión y antes de la etapa de calentamiento, la etapa de introducción de un gas reactivo para ponerse en contacto con las partículas precursoras de fósforo suspendidas.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende asimismo, posteriormente a la etapa de suspensión y antes de la etapa de calentamiento, la etapa de introducción de un gas reactivo para ponerse en contacto con las partículas precursoras de fósforo suspendidas; y posteriormente a la etapa de calentamiento y antes de la etapa de activación, la etapa de interrumpir la introducción del gas reactivo.

30 5. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 4, que comprende asimismo, antes de la etapa de activación, las etapas de interrumpir el gas de fluidización procedente de la etapa de suspensión; e introducir un segundo gas de fluidización.

35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en el que las partículas fosforescentes inactivadas permanecen suspendidas mientras se interrumpe el gas de fluidización procedente de la etapa de suspensión y la introducción del segundo gas de fluidización.

7. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 500 y 900°C y la temperatura de activación está comprendida entre 800 y 1600°C.

40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, tras la etapa de activación, que comprende asimismo la etapa siguiente:

45 poner en contacto las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas, suspendidas con un precursor de recubrimiento vaporizado a una temperatura de recubrimiento suficiente para formar partículas fosforescentes activadas recubiertas, y en el que la temperatura de recubrimiento es inferior a la temperatura de activación.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en el que las partículas precursoras de fósforo, sustancialmente monodispersas están comprendidas en tamaño entre 0,1 y 50 micras, y las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas están comprendidas en tamaño entre 0,1 y 50 micras.

50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en el que la etapa del procedimiento se lleva a cabo en un tubo de reactor de lecho fluidizado.

55 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en el que las partículas precursoras de fósforo, sustancialmente monodispersas están comprendidas en tamaño entre 0,1 y 1 micra, y las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas están comprendidas en tamaño entre 0,1 y 1 micra.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en el que las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas tienen un tamaño de partícula inferior a 1 micra.

60 13. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 500 y 900°C y la temperatura de activación está comprendida entre 800 y 1600°C.

65 14. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la partícula precursora de fósforo es un hidroxicarbonato que contiene un ion metálico seleccionado de entre los iones metálicos de lantánido y los iones metálicos de actínido.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas son partículas fosforescentes de óxido.

ES 2 287 055 T3

16. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que las partículas precursoras de fósforo son partículas precursoras de fósforo de óxido y el gas de reacción es sulfuro de hidrógeno.

5 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas son partículas fosforescentes de sulfuro.

10 18. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que las partículas precursoras de fósforo son partículas precursoras de fósforo de óxido y el gas de reacción es una mezcla de sulfuro de hidrógeno y un oxidante seleccionado de entre H_2O , O_2 , NO , N_2O y mezclas de los mismos.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas son partículas fosforescentes de oxisulfuro.

15 20. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que las partículas precursoras de fósforo son partículas precursoras de fósforo de óxido y el gas de reacción es un gas que contiene haluro.

20 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que el gas que contiene haluro se selecciona de entre F_2 , SF_4 , SF_6 , HF , SiF_4 , TiF_4 , BrF_4 , BF_3 , ZrF_4 , CF_4 , $SiF_4 \cdot H_2$, $BF_3 \cdot H_2O$, $SiCl_4 \cdot H_2O$, $InCl_3 \cdot SnCl_4 \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot AlCl_3 \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot H_2O$ y $SnCl_4 \cdot GaCl_3 \cdot H_2O$.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas son partículas fosforescentes de oxifluoruro.

25 23. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que las partículas precursoras de fósforo son partículas precursoras de sulfuro de cinc y el gas de reacción es un gas que contiene cloro.

24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que las partículas fosforescentes, sustancialmente monodispersas, activadas son partículas fosforescentes de sulfuro de cinc dopado con cloruro de plata.

30 25. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que las etapas del procedimiento se llevan a cabo en un reactor de lecho móvil.

35 26. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que el gas reactivo se introduce junto con el gas de fluidización.

27. Procedimiento según la reivindicación 3, que comprende asimismo, antes de la etapa de activación, la etapa de introducción de un segundo gas de fluidización.

40 28. Partícula fosforescente, sustancialmente esférica, activada formada mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

45

50

55

60

65

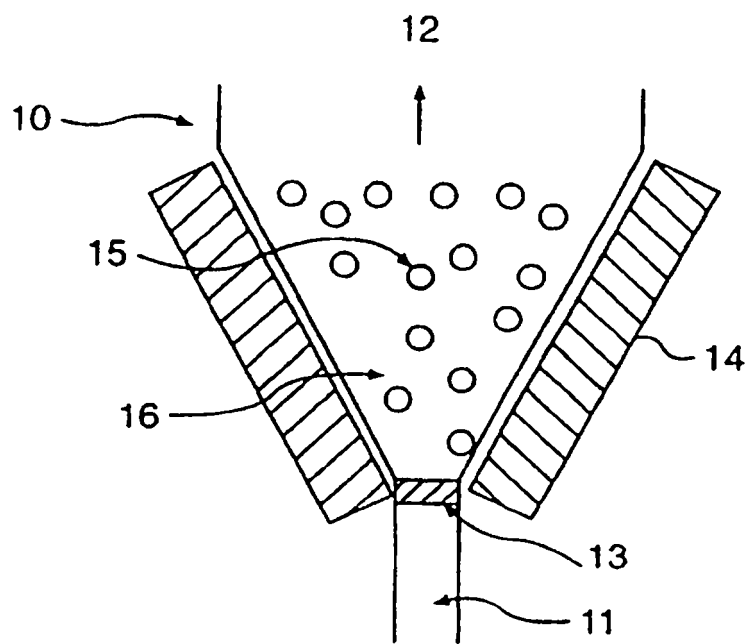


FIG. 1

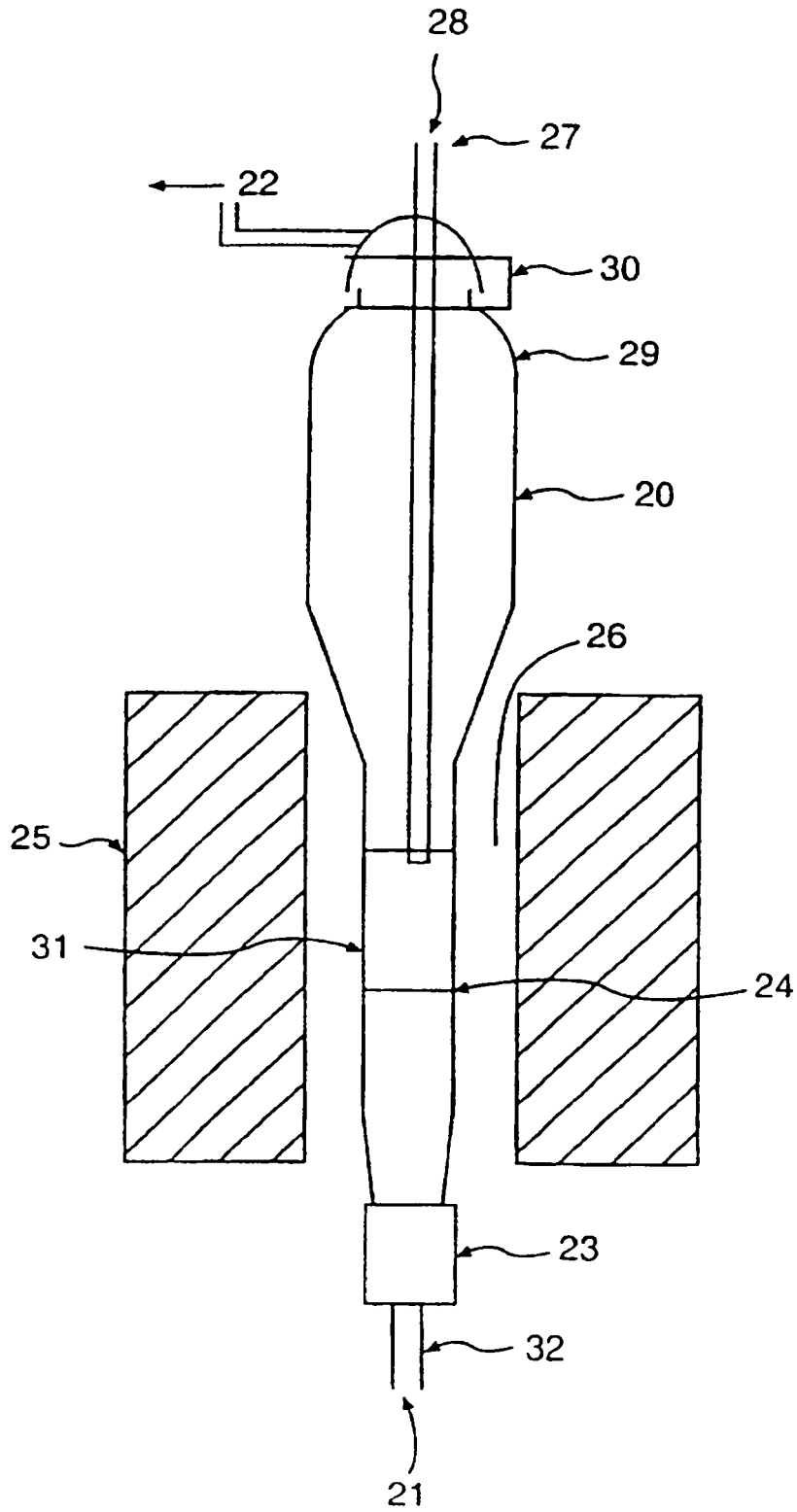


FIG. 2

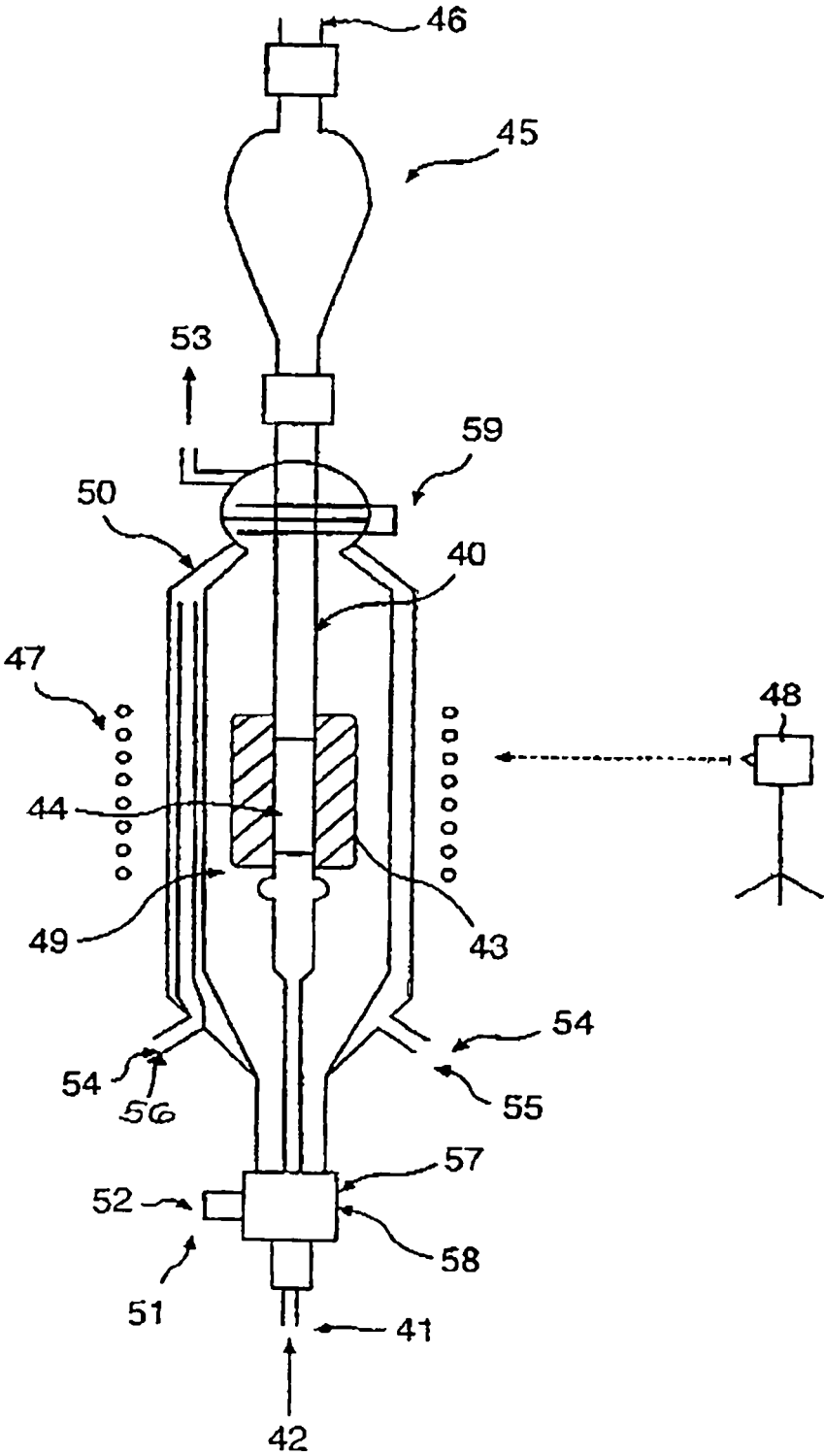


FIG. 3

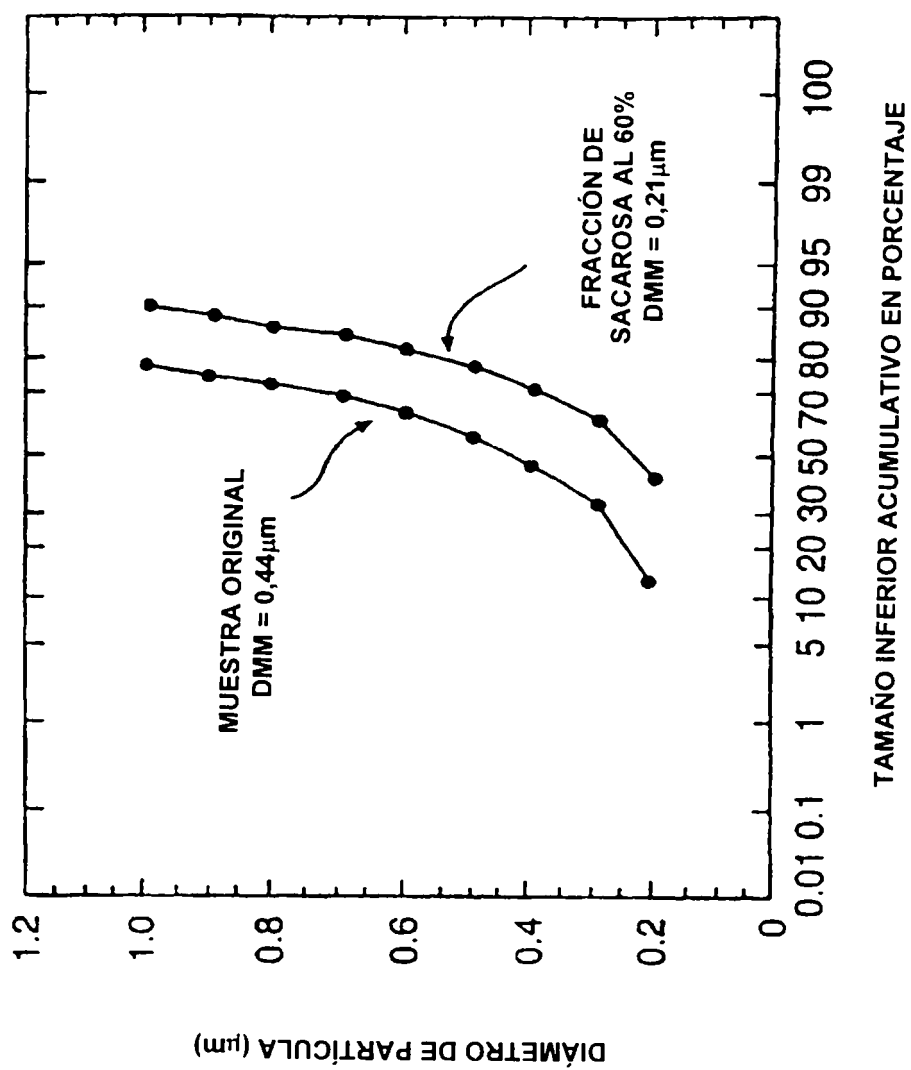


FIG. 4

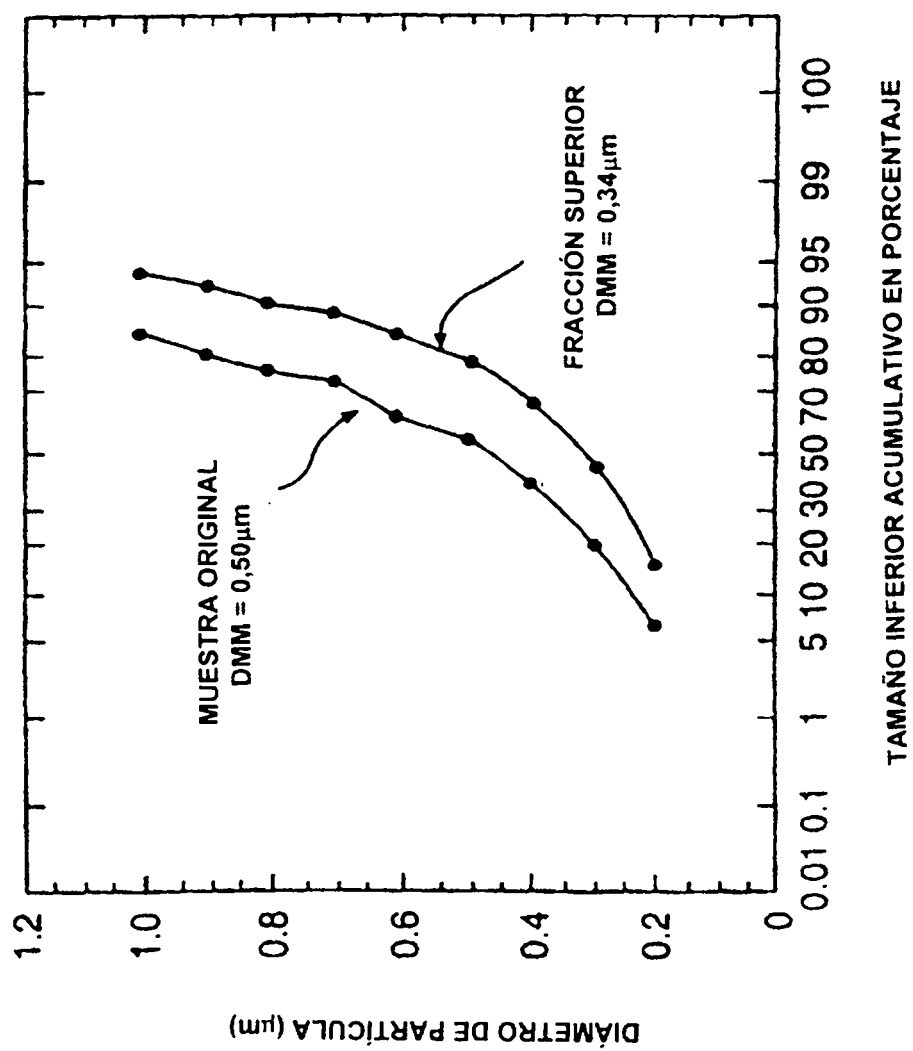


FIG. 5