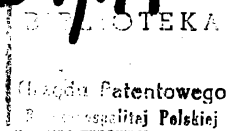


Warszawa, 10 października 1949 r.



401 j 64/44



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33654

Kl. 21 f. 85/03

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

(Eindhoven, Niderlandy)

Elektryczna lampa wyładowcza, zaopatrzona w warstwę substancji wykazującej luminescencję, oraz sposób wytwarzania takiej substancji

Udzielono z mocą od dnia 30 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 16 listopada 1942 r. (Niderlandy)

Wynalazek dotyczy elektrycznej lampy wyładowczej, zaopatrzonej w warstwę substancji, wykazującej luminescencję, oraz sposobu wytwarzania takiej substancji.

Proponowano już stosowanie w elektrycznej lampie wyładowczej substancji, wykazującej luminescencję, utworzonej z tlenku magnezu, tlenku krzemu i tlenku tytanu, w której przepisany jest pewien stosunek wszystkich trzech tlenków. Ta mieszanina tlenków magnezu, krzemu i tytanu pod wpływem uderzających w nich elektronów wykazuje dużą wydajność luminescencji w barwie niebieskiej.

Elektryczna lampa wyładowcza według wynalazku jest zaopatrzona w substancję, wykazującą luminescencję, utworzoną z tlenku krzemu, tlenku tytanu i jednego albo kilku tlenków spośród tlenków wapnia, strontu, kadmu, sodu, litu ewentualnie z tlenkiem magnezu.

Wymienione substancje można uważać jako krzemiany, aktywowane tytanem. Substancje te mogą być określone ogólnym wzorem: $x'MO_z$:

ij/SiO₂: z/TiO₂. W danym przypadku M oznacza jeden albo kilka metali spośród wapnia, strontu, kadmu, sodu, litu albo magnezu.

Substancje, zastosowane w myśl wynalazku w lampie wyładowczej, mogą być utworzone z różnych mieszanin różnych tlenków, przy czym jednak w każdym przypadku musi w nich być zawarty dwutlenek krzemu, tlenek tytanu i jeden z tlenków wspomnianych pierwiastków. Jeżeli substancja zawiera tlenek magnezu, to wówczas zawsze oprócz dwutlenku krzemu i tlenku tytanu użyty jest jeszcze tlenek jednego z pozostałych metali.

Stosunek współczynników x, ij oraz z obiera się w ten sposób, że stosunek x : ij + z/ wynosi od 2:1 do 1:5. Substancje, odpowiadające tym stosunkom, posiadają bowiem największą wydajność przetwarzania padającej na nie energii na niebieskie światło.

Jako przykłady elektrycznych lamp wyładowczych według wynalazku można wymienić z jednej strony lampy Brauna, a z drugiej strony rte-

ciowe lampy wyładowcze. W lampach pierwszego rodzaju luminescencja jest wywołana elektromagnetycznymi, a w lampach drugiego rodzaju przez promieniowanie pozajądrowe.

Wiadomo, że krzemian wapnia w stanie nieaktywowanym posiada słabą luminescencję w barwie niebieskiej. Jeżeli krzemian ten jest aktywowany manganem, świeci on światłem o barwie zielonej, przechodzącej w czerwoną.

Krzemian kadmu, aktywowany manganem, świeci pomarańczowo-żółto.

Wiadomo również, że krzemiany sodu i litu wykazują własności luminescencyjne jeżeli zostały aktywowane miedzią, manganem albo chromem. Krzemian sodu, aktywowany miedzią, świeci niebiesko, aktywowany chromem — fioletowo, a krzemian litu, aktywowany miedzią, świeci niebiesko-fioletowo. Zawartość manganu powoduje w obu substancjach emisję w barwie brązowej.

Substancje, stosowane w myśl wynalazku w lampach wyładowczych, można uważać jako krzemiany wspomnianych metali, w których krzem w siatce krystalograficznej został częściowo zastąpiony tytanem. Zawarta w ten sposób w substancji ilość tytanu może być znacznie większa, niż to ma na ogół miejsce w aktywatorach substancji luminescencyjnych. Substancja, utworzona np. z tlenku wapnia, dwutlenku krzemu i tlenku tytanu, świeci jeszcze, gdy stosunek tlenku tytanu do dwutlenku krzemu, wyrażony w molach, wynosi 60:40, a ilość moli tlenku wapnia odpowiada sumie moli dwutlenku krzemu i tlenku tytanu. Największa luminescencja powstaje jednak, gdy stosunek tlenku tytanu do dwutlenku krzemu wynosi od 1:100 do 1:10.

Przykładami krzemiano-tytanianów, w których występuje poza krzemem i tytanem jeszcze inny metal, są krzemiano-tytanian magnezowo-wapniowy i krzemiano-tytanian sodowo-wapniowy.

Pośród związków sodowych i litowych wykazują luminescencję zarówno metakrzemiany, jak i dwukrzemiany, jeżeli część krzemu w siatce krystalograficznej została zastąpiona tytanem. Metakrzemian sodu świeci np. jeszcze przy takich zawartościach tlenku tytanu, przy których stosunek w molach ostatnio wymienionego tlenku do dwutlenku krzemu wynosi 35:65. Dwukrzemian sodu świeci aż do zawartości tlenku tytanu w stosunku mniej więcej 10:90.

Elektryczne lampy wyładowcze z substancją według wynalazku wykazują w porównaniu z lampami, zaopatrzonymi w substancje znane, tę korzyść, że widmowy rozkład emisji substancji można w pewnych granicach dowolnie zmieniać, dzięki czemu można wybrać substancję, nadającą

się najlepiej do pewnych celów. Np. metakrzemian kadmu i dwukrzemian sodu z tytanem wykazują luminescencję w barwie niebieskobiałej, podczas gdy metakrzemian sodu i metakrzemian strontu świecą ciemnoniebieskim światłem. Substancję według wynalazku pobudza się do luminescencji bądź za pomocą promieniowania, utworzonego z elektronów, bądź przez naświetlanie promieniami pozajądrowymi o długości fali, mniejszej niż 3000 angströmów. Poza tym wszystkie substancje według wynalazku wykazują tę zaletę, że przemiana padającej na nie energii świetlnej dokonuje się z wielką wydajnością.

Substancja według wynalazku może być zmieszana z substancjami, wykazującymi luminescencję, których emisja leży w zupełnie innej części widma i które wysyłają promienie czerwone.

Według wynalazku substancję wytwarza się w ten sposób, że ogrzewa się w ośrodku nie redukującym mieszaninę jednego albo kilku tlenków spośród tlenków wapnia, strontu, kadmu, sodu, litu wraz z dwutlenkiem krzemu i tlenkiem tytanu oraz ewentualnie tlenkiem magnezu albo mieszaniny związków, z której te tlenki powstają przy ogrzewaniu. Najlepiej ogrzewać w atmosferze utleniającej, np. w powietrzu albo w tlenie. Temperatura, do jakiej się ogrzewa, może leżeć równie dobrze powyżej, jak i poniżej temperatury topnienia substancji, wykazującej luminescencję. Należy przy tym zważyć, by w tych przypadkach, gdzie związki mogą tworzyć szkliwo, np. w krzemianach sodu, szkliwo nie powinno występować w gotowej substancji, albowiem substancja szklista wykazuje mniejszą luminescencję. Przy wytwarzaniu substancji należy więc ogrzewanie przeprowadzać w ten sposób, by temperatura nie dochodziła do wysokości, przy której powstaje szkliwo.

Korzystniej jest więc nie ogrzewać mieszaniny powyżej temperatury eutektyki danego układu. Jeżeli podczas wytwarzania powstałoby jednak szkliwo, to należy je usunąć przez dłuższe ogrzewanie poniżej wspomnianej temperatury eutektyki. Jako związki, które się wzajemnie łatwo zastępują, należy wymienić na przykład dla wapnia octan wapnia, a dla sodu węglan sodu albo octan sodu.

Jako składnik, zawierający dwutlenek krzemu, należy najlepiej stosować ester etylowy kwasu krzemowego, rozpuszczony w alkoholu.

Poniżej podano kilka przykładów sposobu wytwarzania substancji luminescencyjnych według wynalazku.

Przykład I. Wodny roztwór, zawierający 23,5 g węglanu sodu, miesza się z 210 cm³ roztworu estru etylowego kwasu krzemowego w alkoholu

(zawartość 124 g dwutlenku krzemu na litr) i 6 cm³ roztworu w kwasie octowym oczyszczonego tlenku tytanu o zawartości 65,3 g tlenku tytanu na 1 litr. Po dodaniu amoniaku odparowuje się uzyskaną mieszaninę i ogrzewa w ciągu kilku godzin w temperaturze około 700° C w atmosferze powietrza albo tlenu. Uzyskany biały proszek, naświetlany promieniami katodowymi lub promieniami pozafioletowymi o długości fali mniejszej niż 3000 angströmów, wykazuje luminescencję w barwie białoniebieskiej.

Przykład II. Wodny roztwór 77 g octanu wapnia miesza się z 190 cm³ roztworu estru etylowego kwasu krzemowego w alkoholu (zawartość 124 g dwutlenku krzemu na litr) i 60 cm³ roztworu tlenku tytanu w kwasie octowym o zawartości 65,3 g tlenku tytanu na 1 litr. Uzyskaną po dodaniu amoniaku mieszaninę reakcyjną odparowuje się do sucha i ogrzewa wstępnie przez pewien czas w powietrzu w temperaturze 500° C. Następnie ogrzewa się przez kilka godzin w temperaturze 1225° C w atmosferze powietrza albo tlenu. Uzyskana substancja posiada barwę jasnoróżową i przy naświetlaniu promieniami katodowymi albo krótkofalowymi promieniami pozafioletowymi (o długości fali mniejszej niż 2500 angströmów) wykazuje luminescencję w barwie białoniebieskiej.

Przykład III. Wodny roztwór 70 g octanu wapnia i 86 g octanu magnezu miesza się z 60 cm³ roztworu w kwasie octowym tlenku tytanu o zawartości 65 g tlenku tytanu na 1 litr i 190 cm³ roztworu estru etylowego kwasu krzemowego w alkoholu o zawartości 120 g dwutlenku krzemu na 1 litr. Uzyskaną po dodatku amoniaku mieszaninę odparowuje się do sucha na kąpieli wodnej i suchą substancję ogrzewa się wstępnie w powietrzu do temperatury około 600° C. Następnie ogrzewa się go w atmosferze tlenu przez kilka godzin w temperaturze 1250° C. Uzyskana biała substancja przy naświetlaniu promieniami katodowymi albo pozafioletowymi o długości fali mniejszej niż 2500 angströmów wykazuje luminescencję w barwie ciemnoniebieskiej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektryczna lampa wyładowcza, zaopatrzona w warstwę substancji, wykazującej luminescencję, znamienna tym, że substancja, wykazująca luminescencję jest utworzona z dwutlenku krzemu, tlenku tytanu i jednego albo kilku tlenków spośród tlenków wapnia, strontu, kadmu, sodu albo litu ewentualnie wraz z tlenkiem magnezu.
2. Elektryczna lampa wyładowcza według zastrz. 1, znamienna tym, że stosunek sumy użytych tlenków wapnia, strontu, kadmu, sodu, litu i magnezu do sumy dwutlenku krzemu i tlenku tytanu, wyrażony w molach, wynosi od 2:1 do 1:5.
3. Sposób wytwarzania substancji, wykazującej luminescencję, użytej w elektrycznej lampie wyładowczej według zastrz. 1 albo 2, znamienny tym, że mieszaninę dwutlenku krzemu, tlenku tytanu i jednego albo kilku tlenków spośród tlenków wapnia, strontu, kadmu, sodu albo litu i ewentualnie magnezu albo też mieszaninę związków, z których te tlenki mogą powstać przez ogrzewanie, ogrzewa się przez kilka godzin w ośrodku nie redukującym.
4. Sposób wytwarzania substancji według zastrz. 3, znamienny tym, że mieszaninę ogrzewa się w atmosferze utleniającej, na przykład w powietrzu albo w tlenie, w temperaturze, leżącej tuż poniżej temperatury eutektyki mieszaniny użytych związków.
5. Sposób wytwarzania substancji według zastrz. 3 albo 4, znamienny tym, że dwutlenek krzemu uzyskuje się z rozpuszczonego w alkoholu estru etylowego kwasu krzemowego.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Zastępca: inż. W. Zakrzewski

rzecznik patentowy