

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43903

Kl. 21 f, 83/03

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Eindhoven, Holandia

Zródło promieniowania składające się z kombinacji wysokociśnieniowej lampy wyladowczej, wypełnionej parami rtęci i warstwy luminescencyjnej zawierającej substancję o luminescencji czerwonej

Patent trwa od dnia 29 grudnia 1958 r.

Pierwszeństwo: 2 stycznia 1958 r. (Holandia).

Wynalazek dotyczy źródła promieniowania, składającego się z kombinacji wysokociśnieniowej lampy wyladowczej, wypełnionej parami rtęci i warstwy luminescencyjnej zawierającej substancję o luminescencji czerwonej. Warstwa ta emituje światło pod wpływem naswietlania promieniami nadfioletowymi o długości fali powyżej 600 m μ .

Wynalazek dotyczy również substancji luminescencyjnej, posiadającej wyżej wspomniane właściwości emisyjne, oraz sposobu produkcji tej substancji.

Patent brytyjski nr 701.033 dotyczy źródła promieniowania wyżej wspomnianego rodzaju, w którym promieniowanie substancji o czerwonej luminescencji uzupełnia słabą emisję samej lampy wyladowczej w zakresie barwy czerwonej widma. Substancja ta jest mieszaniną tlenku magnezu, fluorku magnezu i dwutlenku germanu, aktywowaną czterowartościowym manganem, uzyskaną przez ogrzewanie i w której na

jedną cząsteczkę dwutlenku germanu przypada łącznie 2 do 4,6 cząsteczek tlenku magnezu i fluorku magnezu. Zgodnie z patentem brytyjskim wyprodukowano wiele źródeł światła, które okazały się w praktyce całkowicie zadowalającymi.

Poważną wadą stosowanych substancji o czerwonej luminescencji okazał się wysoki koszt germanu, będącego rzadko spotykanym pierwiastkiem, otrzymywanym z minerałów z dużymi trudnościami, szczególnie, że przy wytwarzaniu substancji luminescencyjnej wymagana jest wysoka czystość tego pierwiastka.

Do stosowania w wyżej wymienionych źródłach światła poszukiwano substancji, posiadających równie dobre własności luminescencyjne, lecz składających się prawie wyłącznie z pierwiastków często występujących i z których konieczne składniki można by uzyskać małym kosztem.

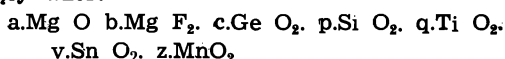
Stwierdzono, że istnieje kilka substancji lumi-

nescencyjnych wykazujących wybitną luminescencję w żądanych zakresach długości fali świetlnej i jednocześnie posiadających małą zależność emisji od temperatury, podobnie jak wspomniane wyżej germaniany, które nawet w temperaturze 250°C zachowują emisję, mającą wydajność kwantową przemiany fotochemicznej nie niższą od 80%, w stosunku do wydajności kwantowej przy temperaturze pokojowej.

Ma to duże znaczenie ze względu na umieszczenie substancji luminescencyjnych w pobliżu lamp wyładowawczych posiadających wysoką temperaturę.

Stwierdzono na drodze doświadczalnej, że część dwutlenku germanu może być zastąpiona przez mieszaninę dwutlenku krzemu z tlenkami tytanu i cyny, stosowanymi osobno bądź łącznie. Pożądane właściwości pozostałych w substancji germanianów są całkowicie zachowane, a w niektórych wypadkach uzyskuje się dodatkowe korzyści.

Według wynalazku, źródło światła oparte jest na współdziałaniu wysokociśnieniowej lampy wyładowczej, wypełnionej parami rtęci z warstwą luminescencyjną zawierającą czerwono luminizującą substancję, emitującą pod wpływem naświetlania promieniami nadfioletowymi promieniowanie o długości fali świetlnej ponad 600 m μ i znaną tym, że czerwono-luminizująca substancja ma skład cząsteczkowy spełniający wzór:



gdzie:

a — ma wartość zawartą pomiędzy 3,0 i 9,9

$a + b = 4$

$c + p + q + v = 1$

$p + q + v$ — ma wartość zawartą pomiędzy 0,10 i 0,40

p — ma wartość zawartą pomiędzy 0,01 i 0,36

q — ma wartość zawartą pomiędzy 0 i 0,36

$\frac{p}{q + v}$ — ma wartość zawartą pomiędzy 0,1 i 9

z — ma wartość zawartą pomiędzy 0,005 i 0,020.

Jak wynika z powyższych wzorów i warunków, substancja według wynalazku różni się od opisanych poprzednio jedynie tym, że część dwutlenku germanu została zastąpiona dwutlenkiem krzemu, stosowanym w połączeniu z dwutlenkiem cyny, dwutlenkiem tytanu bądź obydwooma tlenkami łącznie.

Ponieważ związki krzemu, tytanu i cyny są znacznie tańsze od związków germanu, opłaca się

zastępować dwutlenek germanu wspomnianymi trzema tlenkami, w możliwie szerokim zakresie. Stwierdzono istnienie granicy tego zastępstwa wynikającej z faktu silnego zmniejszania się wydajności świetlnej przy zbyt dużym procencie stosowania dwutlenku krzemu, tlenku tytanu i tlenku cyny.

Mały spadek wydajności świetlnej jest dopuszczalny ze względu na istotną obniżkę kosztów, ponieważ jednak przy określonych stosunkach procentowych zastępowania uzyskuje się większe wydajności świetlne (co jest bliżej wyjaśnione na niżej podanych tabelach) stosunki te traktuje się jako uprzywilejowane.

Stwierdzono, że zastępowanie tak dużej części dwutlenku germanu jedynie przez jeden z tlenków krzemu, tytanu lub cyny albo przez mieszaninę tlenków cyny i tytanu, by dawało to dobry efekt ekonomiczny, prowadzi zawsze do znacznego obniżenia wydajności świetlnej i dlatego substancja, którą należy zgodnie z wynalazkiem zastosować do źródła światła, zawiera zawsze dwutlenek krzemu w połączeniu z co najmniej jednym z pozostałych dwóch tlenków.

Wytwarzanie substancji o czerwonej luminescencji zgodnie z wyżej wzmiankowanym wzorem jest takie same jak wytwarzanie znanych germanianów. W celu wyjaśnienia podaje się trzy przykłady.

Przykład I. Przygotowana zostaje mieszanina składająca się z:

124 g	Mg O
56 g	Mg F ₂
84 g	Ge O ₂
6,0 g	Si O ₂
8,0 g	Ti O ₂
7,0 g	Mn O ₂

Mieszanina ta jest ogrzewana w atmosferze utleniającej np. w powietrzu w temperaturze 1100°C przez 4 godziny.

Uzyskany produkt jest następnie mielony, przesiewany i jest wówczas gotowy do nałożenia na ekran luminescencyjny źródła światła według wynalazku. Ten luminescencyjny ekran może być nałożony np. na reflektor lub wewnętrzną ściankę banki, otaczającą wysokociśnieniową lampę wyładowczą wypełnioną parami rtęci.

Przykład II. Przygotowana zostaje mieszanina z:

140 g	Mg O
31 g	Mg F ₂
24 g	Ge O ₂
12 g	Si O ₂

15,1 g Sn O₂

0,9 g Mn O₂

Mieszanina ta jest ogrzewana w powietrzu w temperaturze 1000°C przez 8 godzin. Produkt reakcji jest mielony i po przesianiu jest gotowy do użytku.

Przykład III. Przygotowana zostaje mieszanina z:

140 g Mg O

31 g Mg F₂

84 g Ge O₂

8,4 g Si O₂

2,4 g Ti O₂

4,5 g Sn O₂

1,3 g Mn O₂

Mieszanina ta jest ogrzewana w powietrzu w temperaturze 1200°C przez 3 godziny. Po ogrzaniu produkt reakcji jest mielony, w miarę potrzeby przesiewany, po czym jest gotów do nałożenia warstwy luminescencyjnej źródła promieniowania według wynalazku.

Niżej podana tablica przedstawia wydajność świetlną warstw luminescencyjnych o składach odpowiadających wzorowi: 3,5 Mg O, 0,5 Mg F₂, 1 (Ge O₂ + Si O₂ + Ti O₂), 0,01 Mn O₂, w stosunku do warstw, w których nie zastępowano germanianów i których wydajność światła określono jako 100.

Wartości zostały podane przy naświetlaniu falą świetlną o długości 253,7 m μ.

Pierwszy rząd poziomy rozdzielony poziomą linią wskazuje odpowiednio stosunek

Ge O₂

Si O₂ + Ti O₂

ostatnia kolumna pionowa natomiast — stosunek

Si O₂ : Ti O₂

Ge O ₂	0,8	0,7	0,6	Si O ₂ Ti O ₂
Si O ₂ + Ti O ₂	0,2	0,3	0,4	
	97	89	83	3 : 7
	100	97	90	4 : 6
	98	99	95	5 : 5
	101	98	95	6 : 4
	101	98	93	7 : 3
	100	94	89	8 : 2
	96	89	80	9 : 1

Tablica podana poniżej wskazuje w sposób identyczny jak poprzednio, wydajność świetlną przy użyciu dwutlenku cyny zamiast dwutlenku tytanu.

Ge O ₂	0,8	0,7	0,6	Si O ₂ Sn O ₂
Si O ₂ + Sn O ₂	0,2	0,3	0,4	
	93	90	85	3 : 7
	95	89	89	4 : 6
	96	93	89	5 : 5
	98	95	83	6 : 4
	98	94	77	7 : 3
	94	92	75	8 : 2
	93	84	75	9 : 1

W celu przeanalizowania wydajności świetlnej substancji zawierających oprócz dwutlenku krzemu również i tlenki tytanu i cyny, wyprodukowano mieszanki, składające się z 0,8 mola Ge O₂, 0,14 mola Si O₂ i dopełniającej stałej ilości, tj. 0,06 mola Ti O₂ i Sn O₂.

Poniższa tablica wskazuje wydajności świetlne tych substancji, w porównaniu z wydajnością świetlną substancji, zawierających wyłącznie 1 mol Ge O₂, którą określono jako 100.

Skład mieszaniny	Wydajność świetlna.
3,5 MgO; 0,5 MgF ₂ ; 0,01 MnO ₂ ; 0,8 GeO ₂ ; 0,14 SiO ₂ ; 0,04 TiO ₂ ; 0,02 SnO ₂	106
" " " " " 0,03 TiO ₂ ; 0,03 SnO ₂	104
" " " " " 0,2 TiO ₂ ; 0,03 SnO ₂	99

Jak wynika z przytoczonych tablic, wydajność świetlna nie jest stałą, przy czym istnieje zakres, w którym jest ona największą.

Jest to powodem, dla którego dla substancji o czerwonej luminescencji o podanym powyżej wzorze dobiera się najchętniej współczynniki tak aby:

a — miało wartość, zawartą między 3,0 i 3,9,

a + b = 4,

c + p + q + v = 1,

$p + q + v$	— miało wartość, zawartą między 0,10 i 0,40,
p	— miało wartość, zawartą między 0,03 i 0,28,
q	— miało wartość, zawartą między 0 i 0,28,
v	— miało wartość, zawartą między 0 i 0,28,
p	— miało wartość, zawartą między 0,4 i 2,5,
$q + v$	— miało wartość, zawartą między 0,005 i 0,020.

W celu wykazania efektów ekonomicznych, które można uzyskać przy zastosowaniu wynalazku, należy zauważyć, że źródło światła, zawierające lampę wyładowczą normalnych rozmiarów wypełnioną parami rtęci pod wysokim ciśnieniem i otoczoną bańką o kształcie zasadniczo kulistym mającą 5 cm średnicy wymaga 2 g germanianów.

Jeżeli nie korzysta się z wynalazku, wówczas germanian ten zawiera 0,8 g dwutlenku germanu. Jeśli na 1 mol dwutlenku germanu, 0,2 mola zostanie zastąpione mieszaną dwutlenku krzemu i dwutlenku tytanu w stosunku 1:1, wówczas koszt pokrycia bańki zmniejsza się o 8%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Źródło promieniowania składające się z kombinacji wysokociśnieniowej lampy wyładowczej wypełnionej rtęcią i warstwy luminiscencyjnej, zawierającej substancję o luminiscencji czerwonej, emitującą pod wpływem naświetlania promieniami nadfioletowymi promieniowania o długości fali świetlnej powyżej 600 m μ , znamienne tym, że czerwono luminizująca substancja ma skład cząsteczkowy spełniający wzór:

a. MgO. b. MgF_2 . c. GeO_2 . p. SiO_2 . q. TiO_2 .
v. SnO_2 . z. MnO_2 , w którym:

a — ma wartość, zawartą między 3,0 i 3,9,

$a + b = 4$,

$c + p + q + v = 1$,

$p + q + v$ — ma wartość, zawartą między
0,10 i 0,40,

p — ma wartość, zawartą między
0,01 i 0,36,

q	— ma wartość, zawartą między 0 i 0,36,
v	— ma wartość, zawartą między 0 i 0,36,
p	— ma wartość, zawartą między 0,01 i 9,0
$q + v$	— ma wartość, zawartą między 0,005 i 0,020.

2. Źródło promieniowania według zastrz. 1, znamienne tym, że czerwono luminizująca substancja ma skład, który spełnia wzór:

a. MgO. b. MgF_2 . c. GeO_2 . p. SiO_2 . q. TiO_2 .
v. SnO_2 . z. MnO_2 , w którym:

a — ma wartość, zawartą między 3,0 i 3,9,

$a + b = 4$,

$c + p + q + v = 1$,

$p + q + v$ — ma wartość, zawartą między
0,10 i 0,40,

p — ma wartość, zawartą między
0,03 i 0,28,

q — ma wartość, zawartą między
0 i 0,28,

v — ma wartość, zawartą między
0 i 0,28,

p — ma wartość, zawartą między
 $q + v$ 0,4 i 2,5,

z — ma wartość, zawartą między
0,005 i 0,020.

3. Sposób wytwarzania substancji luminiscencyjnej do źródła promieniowania według zastrz. 1—2, znamienne tym, że mieszanina tlenku magnezu, fluorku magnezu, dwutlenku germanu, dwutlenku krzemu, dwutlenku tytanu, dwutlenku cyny i dwutlenku manganu lub też związków, z których można wymienione związki otrzymać, jest ogrzewana w atmosferze utleniającej w temperaturze zawartej pomiędzy 1000°C i 1200°C w czasie od jednej do dziesięciu godzin.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy