



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.II.1968 (P 125 084)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.VI.1972

Kl. 22k,1/04

MKP C09k 1/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Maurycy Hüttner, Janusz Frydel, Józef Cetnar,
Jan Mittlener

Właściciel patentu: Kombinat Źródeł Światła UNITRA-POLAM, War-
szawa (Polska)

Sposób wytwarzania luminoforów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania luminoforów typu halofosforanu wapnia aktywowanego antymonem i manganem, zawierających dodatek kadmu.

Tego rodzaju luminofory otrzymuje się z luminoforów halofosforanowych, do wyrobu których stosuje się zazwyczaj kwaśny fosforan wapnia, węglan wapnia, fluorek wapnia, trójtlenek antymonu, węglan manganu i chlorek amonu. Głównym aktywatorem jest tu antymon, którego ilość wpływa w sposób istotny na wydajność świetlną luminoforu. W takich luminoforach uzyskuje się zadowalające wyniki przy zawartości trójtlenku antymonu odpowiadającej co najmniej stosunkowi 0,12 gramoatomu antymonu na 3 mole fosforanu wapnia. Przy niniejszej zawartości wydajność luminoforu wyraźnie się obniża.

W wyniku licznych prób nad dalszą poprawą tej wydajności i jej stabilizacją wprowadzono do powyższych surowców wsadowych jeszcze niewielką ilość związków kadmu jak CdO , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ i inne. Z prób wynikało, że rodzaj związku będącego źródłem kadmu nie jest na ogół istotny, natomiast wielkość dawki kadmu jest dla poprawy wydajności świetlnej luminoforu decydująca. Jedynie niewielkie dawki kadmu poprawiają jakość luminoforu, dawki większe natomiast działają wręcz niekorzystnie. Nie uwzględniono przy tym możliwości zmiany zawartości antymonu, będącego głównym aktywatorem, na wydajność świetlną lumino-

2

foru uważając, że dodatek kadmu nie wpływa na optimum zawartości antymonu.

Przy luminoforach z dodatkiem kadmu, wprowadzonym do masy wsadowej w postaci antymonianu kadmu w ilości odpowiadającej stosunkowi 0,04...0,06 gramoatomu kadmu na 3 mole fosforanu wapnia, napotkano na dodatkową nieoczekiwaną trudność. Przy czasie spekania wsadu wynoszącym około 6 godzin w temperaturze około 1150°C uzyskiwano zbyt twarde speki wymagające następnie długiego mielenia, co jak wiadomo pogarsza jakość luminoforu. Dla przezwyciężenia tych trudności zlikwidowano wtedy w ogóle dodatek trójtlenku antymonu ograniczając w ten sposób ilość antymonu do tej jaka wynikała z dodatku antymonianu kadmu, w przeświadczeniu, że związana z tym zmiana ilości antymonu w masie wsadowej nie wpływa na wydajność świetlną gotowego luminoforu.

Celem niniejszego wynalazku jest ominięcie dotychczasowych trudności i dalsza poprawa wydajności świetlnej luminoforu drogą optymalizacji ilości antymonu. Długotrwałe próby syntezy halofosforanu wapnia z dodatkiem kadmu wykazały, co jest istotą wynalazku, że przy całkowitej zawartości antymonu w masie wsadowej około 0,095...0,12 gramoatomu antymonu na 3 mole fosforanu wapnia, uzyskuje się optymalną poprawę wydajności luminoforu jeżeli przy tym czas spekania w temperaturze około 1150°C skróci się z 6 godzin

do około 3 godzin, co pozwala uniknąć nadmiernej twardości spieków i konieczności długiego ich mielenia. W przypadku wprowadzania do luminoforu kadmu przy pomocy antymonianu kadmu wymagane jest więc uzupełnienie antymonu do jego optymalnej zawartości przy pomocy trójtlenku antymonu.

Wpływ całkowitej zawartości antymonu w masie wsadowej z kadmem na strumień świetlny gotowego luminoforu w świetlówkach 40W ilustruje wykres na rysunku, przedstawiający przykładowo tego rodzaju przebieg zmian strumienia dla luminoforu o zawartości 0,06 gramoatomu kadmu na 3 mole fosforanu wapnia. Na wykresie tym przyjęto jako odniesienie poziom, dla którego całkowita zawartość antymonu jest taka jak w luminoforze bez dodatku kadmu.

Jak widać, poprawa strumienia z tytułu optymalizacji całkowitej zawartości antymonu w masie wsadowej z kadmem zawiera się według zilustrowanych wyników prób w zakresie do 10%. Jakkolwiek na przedstawionym wykresie krzywa strumienia świetlnego opada w kierunku zmniejszającej się ilości antymonu mniej stromo, to jednak zbyt małe dawki antymonu nie są wskazane gdyż w toku spiekania wsadu przy możliwych waha- niach temperatury w piecach przemysłowych istnieje obawa niekontrolowanego ulatniania się trójtlenku antymonu, co może doprowadzić nawet do zniszczenia spieku.

Tak więc optymalna ilość antymonu w masie wsadowej nie jest wielkością stałą, a zależy od składu masy wsadowej. Dalsze próby i doświadczenia wskazały jeszcze, że przy syntezie halofosforanów z dodatkiem kadmu którego głównym źródłem jest antymonian kadmu, korzystne jest dodatkowe wprowadzenie niewielkiej ilości fluorku amonu, nie przekraczającej 0,035 gramoatomu fluorku na 3 mole fosforanu wapnia. Dodatek ten poprawia stabilność strumienia świetlnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania luminoforów, typu halofosforanu wapnia aktywowanego antymonem i manganem, zawierających dodatek kadmu którego głównym źródłem jest korzystnie antymonian kadmu, przy czym zawartość kadmu w masie wsadowej odpowiada stosunkowi 0,053 do 0,067 gramoatomu kadmu na 3 mole fosforanu wapnia, **znamienny tym**, że całkowita zawartość antymonu w masie wsadowej odpowiada stosunkowi 0,095 do 0,12 gramoatomu antymonu na 3 mole fosforanu wapnia, a czas spiekania wsadu w temperaturze nie niższej niż 1140°C wynosi 2 do 3 godziny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do masy wsadowej wprowadza się dodatkowo fluorek amonu w ilości odpowiadającej stosunkowi 0,005 do 0,035 gramoatomu fluorku na 3 mole fosforanu wapnia.

