

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32056

Kl. 21 f, 83/03

Société Anonyme pour les Applications de l'Electricité et des Gaz
Rares Etablissements Claude—Paz & Silva, Paryż

Masa świecąca

Zgłoszono 16 listopada 1937

Udzielono 27 lipca 1943

Pierwszeństwo: 18 listopada 1936 (Wielka Brytania)

Holj. 61/44

Jak wiadomo, substancje wykazujące luminescencję stosowane dotychczas np. w telewizji, w technice rentgenowskiej oraz w technice oświetleniowej, zwłaszcza w elektrycznych rurowych lampach wyładowczych, wykazują tę wadę, że pod wpływem np. elektronów, promieni świetlnych, promieni X albo pod wpływem ciepła lub wilgoci mogą w mniejszym lub większym stopniu ulegać zmianie lub zniszczeniu. Należy tu wymienić np. siarczki wapnia, cynku i kadmu, które już na powietrzu zmieniają się pod wpływem światła i ciepła, a jeszcze bardziej podlegają tym zmianom, jeśli zostaną umieszczone w elektrycznych rurowych lampach wyładowczych.

Masę świecąca według wynalazku sta-

nowi mieszanina złożona z substancji wykazującej luminescencję, która sama przez się w warunkach stosowania masy świecącej jest nietrwała, oraz z tak dużej ilości kryształów ortofosforanu trójwapniowego albo boranu wapniowego, iż mieszanina, stanowiąca masę świecąca, w warunkach jej stosowania jest trwała. Oba te związki nieorganiczne są białymi solami wapniowymi, których punkt topnienia leży wyżej punktu topnienia substancji wykazujących luminescencję, do których się je dodaje, a poza tym są trwałe w warunkach stosowania masy świecącej i wreszcie przy grubości warstwy, w jakiej stosuje się tę masę, a więc grubości wielkości szeregu około $\frac{1}{10}$ mm, są przepuszczalne jedno-

częściej dla promieni pobudzających oraz dla promieni wysyłanych.

Wspomniane związki nieorganiczne, które według wynalazku stosuje się jako substancje utrwalające, można dodawać np. w postaci bardzo drobnego proszku do nietrwałych substancji wykazujących luminescencję.

We wszystkich przypadkach składniki masy świecącej należy zmieszać możliwie równomiernie, aby w ten sposób możliwie równomiernie rozprzewadzić dodaną substancję utrwalającą w nietrwałej substancji wykazującej luminescencję tak, aby cząstki tej substancji nietrwałej zostały otoczone mikrokryształami substancji utrwalającej. W ten sposób nietrwała substancja wykazująca luminescencję zostaje mechanicznie zabezpieczona od działania redukującego które by w niej zachodziło, np. w czasie wyrobu oraz w czasie pracy elektrycznych rurowych lamp wyładowczych, w których te substancje wykazujące luminescencję są stosowane. Znane jest np. umieszczanie na wewnętrznej ściance rurowej lampy wyładowczej warstewki gliceryny zawierającej kwas borny, a następnie posypanie tej warstewki gliceryny sproszkowaną substancją wykazującą luminescencję i wreszcie ogrzewanie rurowej lampy w celu usunięcia gliceryny i otrzymania warstwy masy świecącej przywierającej do lampy. Gdy np. masę świecąca stanowi techniczny możliwie czysty molibdenian wapnia, wówczas podczas ogrzewania rurowej lampy brunatnieje on i czernieje. Zjawisko to występuje również, jeżeli w celu oczyszczenia elektrod rurowej lampy wyładowczej wywołuje się w niej pierwsze wyładowanie elektryczne. Obserwuje się przy tym powstawanie niższego tlenku Mo_2O_5 , czyli błękitu molibdenowego o stosunkowo ciemnym zabarwieniu. Redukcja, którą może doprowadzić do wydzielania się wolnego metalu, jest spowodowana działaniem wodoru in statu nascendi oraz tlenku węgla, które to

gazy w znacznych ilościach wywiązują się podczas pierwszych wyładowań elektrycznych, służących do oczyszczania elektrod. Jeżeli obecnie według wynalazku do tego molibdenianu wapnia przed jego użyciem w bańce rurowej lampy wyładowczej dodać pewną ilość ortofosforanu trójwapniowego, to otrzymuje się masę, która podczas wyżej opisanych zabiegów roboczych nie ulega najmniejszej zmianie, a rurowe lampy wyładowcze mogą pracować w ciągu tysięcy godzin bez występowania na ściankach ich bańek płam, zachowując zasadniczo swą pierwotną wydajność światła.

Ilość substancji utrwalającej, jaką należy dodać do podstawowej nietrwałej substancji wykazującej luminescencję, aby zapobiec jej zmianie, zależy od rodzaju tej substancji. Jeżeli ilość zawartych nietrwałych substancji wykazujących luminescencję jest mała, to ilość substancji utrwalającej albo substancji utrwalających, jakie należy dodać, będzie również mała. Tak więc np. w wyżej podanym przypadku stosowania samego molibdenianu wapniowego dodaje się ilość ortofosforanu trójwapniowego równą ilości molibdenianu wapniowego.

Gdy podstawowa dostatecznie trwała substancja wykazująca luminescencję zawiera sole potasowcowe, np. małe ilości chlorku sodowego albo boranu sodowego, to jest ona bardzo nietrwała. Gdy jednak dodać do niej substancji utrwalającej według wynalazku staje się ona trwałą. Wynalazek niniejszy umożliwia więc dodawanie do substancji wykazujących luminescencję odpowiednich soli potasowcowych w dowolnych ilościach w celu osiągnięcia możliwie największej wydajności światła bez rozkładu masy świecącej.

Jako przykład można podać, że chemicznie czysty wolframian wapnia, który w rurowych lampach wyładowczych wykazuje stosunkowo zadowalającą trwałość, czernieje w nich szybko, jeżeli zostanie zmie-

szany z ilością 10% chemicznie czystego wolframanu sodowego. Jednakże ta sama mieszanina wolframianów z dodatkiem 30% ortofosforanu trójwapniowego jest zupełnie trwała.

W taki sam sposób szybko czernieje wolframan wapniowy, o ile zostanie zmieszany z ilością 1% chlorku sodowego. Jednakże to zjawisko nie występuje, jeśli do mieszaniny tej dodać 1% ortofosforanu trójwapniowego.

Chociaż dla osiągnięcia trwałości masy świecącej, to jest dla zapobieżenia spadkowi wydajności światła podczas pracy lampy, wystarcza dodanie określonej ilości substancji utrwalającej, to jednak w myśl wynalazku stwierdzono, że ilość dodawanej substancji utrwalającej może znacznie przekraczać ilość potrzebną. Stwierdzono mianowicie, że wydajność świetlna wytworzonej w ten sposób masy świecącej podczas jej stosowania pozostaje trwalsza, pomimo iż początkowa wydajność światła została obniżona przez nadmiar substancji utrwalającej. Np. światło białe otrzymuje się w rurowej lampie wyładowczej, wypełnionej parą rtęci, za pomocą zupełnie trwałej masy świecącej według wynalazku o składzie następującym:

podstawowa nietrwała	}	20 części	MoO_4Ca
substancja wykazująca		5 „	Mo_2O_8Pb
luminescencję			
środek wywołujący luminescencję		0,25 „	Li_2O
substancja utrwalająca		75 „	$P_2O_5Ca_3$

Substancję utrwalającą można dodawać nie tylko do gotowej nietrwałej masy świecącej, lecz również do składników, z których ta masa świecąca ma być wytworzona. Zamiast stosować gotową substancję utrwalającą, można również stosować jej składniki, z których wytwarza się ta substancja podczas wytwarzania masy świecącej. Chcąc np. wytworzyć utwalony molibdenian wapnia dodaje się do roztworu chlor-

ku wapniowego jednocześnie roztworu kwasu molibdenowego albo rozpuszczalnej soli tego kwasu, jak również roztworu kwasu fosforowego; krystaliczny ortofosforan trójwapniowy strąca się jednocześnie z molibdenianem wapnia. Późniejsza przeróbka w znany sposób umożliwia przeprowadzenie tej masy w postać zdatną do użytku.

Fakt, że substancje utrwalające stosowane do mas świecących według wynalazku wykazują bardzo wysoką temperaturę topnienia, umożliwia zachowanie im swej roli jeszcze i w tym przypadku, gdy gotowe masy wykazujące luminescencję wprowadza się na ściankę szklanych baniek rurowych nie tylko, jak wspomniano powyżej, za pośrednictwem odpowiedniego środka wiążącego, np. gliceryny, lecz również i bezpośrednio przez ogrzewanie szkła aż do punktu jego mięknięcia. Punkt mięknięcia tego szkła, np. szkła borokrzemianowego jest oczywiście niższy od punktu mięknięcia substancji utrwalającej. Substancja utrwalająca zachowuje w tych warunkach jeszcze pierwotną swą budowę krystaliczną i dzięki temu odgrywa zawsze swą rolę, jako osłona ochronna.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Masa świecąca, znamieną tym, że jest utworzona z mieszaniny substancji wykazującej luminescencję, która sama przez się albo w warunkach swego stosowania jest nietrwała, oraz krystalicznego ortofosforanu trójwapniowego albo boranu wapniowego, jako soli utrwalających.

5. Masa świecąca według zastrz. 1, znamieną tym, że jest utworzona z mieszaniny wolframanu wapnia, wolframanu sodu w ilości mniejszej od ilości wolframanu wapnia oraz krystalicznego ortofosforanu trójwapniowego w ilości pośredniej między ilością wolframanu wapnia a ilością wolframanu sodu.

3. Masa świecąca, według zastrz. 1, zna-

mienna tym, że jest utworzona z mieszaniny wolframianu wapnia, chlorku sodu i krystalicznego ortofosforanu trójwapniowego, przy czym ilości chlorku sodu oraz krystalicznego ortofosforanu trójwapniowego są mniejsze od ilości wolframianu wapnia.

4. Masa świecąca według zastrz. 1, znamienna tym, że jest utworzona z mieszaniny molibdenianu wapnia i krystalicznego ortofosforanu trójwapniowego.

5. Masa świecąca według zastrz. 1, znamienna tym, że jest utworzona z miesza-

niny molibdenianu wapnia, molibdenianu ołowiu, nieznacznej ilości tlenku litu oraz krystalicznego ortofosforanu trójwapniowego.

Société Anonyme pour les
Applications de l'Electricité
et des Gaz Rares Établisse-
ments Claude — Paz & Silva

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy