



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

255869

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 08 04 86
(21) PV 2511-86.L
(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 07 85
(2599/85) Maďarská lidová republika

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 11/02

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 16 01 89

(72) Autor vynálezu

CZEILER ANDRÁS ing., BUDAPEŠT, LUKÁCS SÁNDOR ing., VERŐCEMAROS,
PALOTAI TAMÁS ing., LAKATOS TIBOR, BÁRDOS GYÖRGY ing., BUDAPEŠT (MLR)

(73) Majitel patentu

TUNGSRAM RÉSZVÉNYTÁRSASÁG BUDAPEŠT (MLR)

(54) Způsob povrchové úpravy luminiscenčních látek

Způsob povrchové úpravy luminiscenčních látek před elektrostatickým povlékáním, při kterém se luminiscenční látka nebo látky, popřípadě navážené z odpovídajících složek podle požadovaných barev, suspenduje v roztoku, obsahujícím alespoň jednu aktivní látku, homogenizuje se, suší, v suchém stavu rozmělní a podle určení použije k elektrostatickému povlékání, jehož podstata spočívá v tom, že se luminiscenční látka nebo látky suspendují v ethanolickém roztoku, který obsahuje 0,5 až 10 % hmot. kyseliny borité a/nebo fosforečné, pak se k homogenizované suspenzi přidá alifatický amin v množství 1 až 15 % hmot. vztaženo na množství luminiscenční látky v acetonu nebo ethylacetátu, výhodně n-butylamin a/nebo n-oktylamin, a směs se homogenizuje a dále zpracuje.

Vynález se týká způsobu povrchové úpravy luminiscenčních látek (luminoforů) před elektrostatickým povlékáním, při němž se luminiscenční látka nebo luminiscenční látky, popřípadě složky navážené podle požadovaného složení barev, suspendují v roztoku, obsahujícím alespoň jednu aktivní látku, homogenizují, suší, v usušeném stavu rozprášují a podle povahy určení používají pro elektrostatické povlaky.

Nejdůležitější oblastí použití tohoto vynálezu je elektrostatické povlékání baněk nízkotlakých rtuťových výbojek luminiscenční látkou s nejméně jednou složkou. Především je možné používat navržený způsob s výhodou pro povlékání baněk nově vyvinutých a rozšířených tzv. kompaktních zářivek, ale dá se využít i pro povlékání baněk zářivek běžného průměru 38 mm, jakož i zářivek šetřících energií, o průměru 26 mm.

Nanášení červených, zelených a modrých složek pro dosažení větších poměrů lumen/watt /vyšších výkonů/ vyvinutých a vzácné zeminy obsahujících luminiscenčních látek se provádí bez jakýchkoliv potíží mokřými způsoby, které lze označit jako klasické, protože odpovídajícím nastavením měrné hmotnosti a viskozity povlékací suspence lze dosáhnout nanášení složek na vnitřní stěnu výbojky v požadovaných parametrech. Při použití nitrocelulózy jako pojiva - v prostředí organického rozpouštědla - může ale zbývat po obvyklém tepelném zpracování zuhelnatělá nečistota, popřípadě zuhelnatělý organický materiál, což ovlivňuje nepříznivě stupeň účinnosti luminiscenční látky a plynové hospodářství výbojky, přičemž tento nepříznivý účinek při nanášení luminiscenční látky z vodného prostředí se ještě zvyšuje.

Při nanášení luminiscenční látky z vodného prostředí dochází vedle potíží se sušením i k větším problémům ve srovnání s odstraňováním nitroglycerinu, při odstraňování pojiva.

Je známo, že se pro snížení nákladů, provádí povlékání baněk energií šetřících výbojek o průměru 26 mm nanášení dvou vrstev. Nejprve se nanese "klasický" luminofor z halogenfosfátu na vnitřní stěnu baňky a potom následuje nanášení luminiscenční látky, obsahující vzácnou zeminu, na tuto vrstvu, přičemž jako prostředí slouží organické rozpouštědlo. Při takovýchto postupech dochází ve zvýšené míře ke všem nedostatkům mokřých způsobů.

Snahy po odstranění nedostatků vodných tj. mokřých způsobů podnítily odborníky k vypracování jiných řešení. Tyto snahy vedly k vypracování elektrostatického povlékání. Tak je známo používat u výbojek s nízkým tlakem povlaky připravené elektrostatickým způsobem. Takovéto způsoby a zařízení konstruovaná pro jejich provádění jsou mimo jiné jak je známo popsány v US patentních spisech 2 426 016 a 4 081 714 popřípadě v maďarském patentním spise 184 030.

Podle zmíněného patentního spisu USA 2 426 016 se velmi jemně rozptýlená kyselina křemičitá používá pro zlepšení schopnosti rozprášování luminiscenční látky a její adheze ke sklu při elektrostatickém povlékání baněk rtuťových výbojek s vysokým tlakem. Toto je výhodné u výbojek s vysokým tlakem, avšak u výbojek s nízkým tlakem, ve kterých dochází k výboji u povrchu luminiscenční látky v důsledku jejího styku s tímto, je nevýhodný vzhledem k úbytku plynu způsobeného účinkem jemně rozptýlené kyseliny křemičité a její schopnosti tvořit sloučeniny se rtutí, neboť vede ke snížení výkonu světelného zdroje.

Pro odstranění tohoto nedostatku slouží způsob popsáný ve shora zmíněném US patentním spisu 4 081 714, podle něhož se k povrchové úpravě luminiscenčních látek, a zlepšení adheze ke sklu používá stearat vápenatý nebo palmitát vápenatý popřípadě kyselina stearová nebo kyselina palmitová spolu s dusičnanem strotnatým nebo dusičnanem vápenatým, schopnost rozprášování se ale dosahuje pomocí použití jemně dispergovaného oxidu hlinitého. Podle tohoto řešení je použití stearátu vápenatého a dusičnanu vápenatého jako pojiva v důsledku hygroskopičnosti posledně jmenované sloučeniny pro rozprášování nevýhodné.

Adhezi povlaku lze zaručit pomocí zvláštního napařování, přičemž baňka zahřátá pro předchozí elektrostatické povlékání až na teplotu asi 200 °C se musí ochladit a potom zvlhčovat přehřátou párou, ohřátou až asi na 200 °C. V důsledku známé hygroskopičnosti může jemně rozptý-

lený oxid hlinitý podporující rozpráškování, působit obdobně jako jemně rozptýlená kyselina křemičitá, neboť voda, která se během výroby výbojek s nízkým tlakem uvolní v důsledku tepelné úpravy, nedá dokonale odstranit. Sole kyseliny stearové a kyseliny palmitové se také nedají pomocí tepelné úpravy dokonale odstranit a je nutné vždy počítat se zbytkem malého množství uhlíku jako nečistoty.

Zadaný cíl předloženého vynálezu spočívá v tom, aby se odstranily nepříznivé účinky známých způsobů na nízkotlaké výbojky a luminiscenční látky.

Proto byla zadána vynálezecká úloha vypracovat způsob povlékání výbojek s luminiscenčními látkami, jímž se jednak přispěje k bezvadnému elektrostatickému nanášení luminiscenční látky a zaručí se bezvadná kvalita povlaku a jednak v důsledku pojiva zůstávajícího na zrnkách luminiscenční látky bude povlak opět dobře na skle a nezbude v něm žádný materiál vyvolávající úbytek plynu nebo jinak škodící materiál.

Řešení podle vynálezu umožňuje, že způsob elektrostatického povlékání je možné používat nejen pro luminiscenční látky s halogensulfátem, ale i pro luminiscenční látky obsahující vzácné zeminy se dvěma nebo třemi složkami.

Podstata způsobu podle vynálezu, při němž se nejméně jeden odpovídající luminofor, popřípadě vybraný z odpovídajících složek s požadovaným složením barev, suspenduje v roztoku, obsahujícím nejméně jednu aktivní látku, homogenizuje, suší, v suchém stavu rozpráskuje a použije podle určení pro elektrostatický povlak, spočívá v tom, že se povrchy luminiscenčních látek zpracují takovými kyselinami, jejichž bezvodé oxidy mají sklon k tvorbě sklovité látky s nízkou teplotou tání a poté se na takto vzniklé, kyselinou zpracované povrchy zrn luminiscenčních látek adsorbují alifatické aminy.

Je výhodné, když se k luminiscenční látce suspendované v roztoku kyseliny borité v ethylalkoholu přimíchá n-butylamin rozpuštěný v acetonu nebo n-oktylamin, rozpuštěný v ethylacetátu.

Další výhodná možnost spočívá v tom, že se k luminiscenční látce suspendované v ethylalkoholu, obsahujícím kyselinu boritou a kyselinu fosforečnou přimíchá n-butylamin rozpuštěný v acetonu.

Pomocí tohoto způsobu se získají tři výsledky: dvojitá vrstva z kyseliny a alkylaminu vzniklá na zrnkách luminiscenční látky učiní zrna hydrofóbní, čímž se dosáhne toho, že se luminiscenční látka dá dobře rozpráskovat a je dobře skladovatelná; v průběhu části výrobního procesu tvořícího tepelnou úpravu se amin odštěpí a odpaří, aniž by zanechal zdehtovatělé kondenzáty obsahující uhlík; oxid uvolňující se během tepelné úpravy, kterým je oxid vytvářející sklo, zajišťuje vzájemnou adhezi zrn mezi sebou a adhezi na plochu skla.

Bylo zjištěno, že pro tyto účely vhodné oxidy, tvořící s luminiscenčními látkami sklo a nesnižujícími jejich účinnost a neovlivňujícími negativně procesy odehrávající se při plnění výbojek /rtuťových výbojek/ s nízkým tlakem plynem a rtutí jsou oxid boritý a oxid fosforečný. Kyseliny vytvořené z oxidů se nanášejí samotné nebo smíšené, například v roztoku alkoholu na povrch luminiscenční látky a potom se na adsorbovaný povlak kyselin převede aminy, přiváděnými sem v roztoku esteru nebo ketonu na "soli". Dvojitá vrstva, vytvořená tímto způsobem na zrnech luminiscenční látky, způsobuje jejich hydrofóbnost, snadnou rozpráskovatelnost a schopnost se elektricky nabíjet a při nízkých teplotách vznikající tavenina zlepšuje adhezi vrstvy.

Za účelem dosažení přiměřeného účinku se oxidy, popřípadě z nich vytvořené kyseliny, nanášejí na povrch luminiscenční látky nebo směsi luminiscenčních látek, v množství 0,5 až 10 % hmot. a alkylaminy v množství 1 až 15 % hmot., přičemž je nutné dbát na to, že při tom vznikají neutrální nebo zásadité "soli". Vynález se tedy týká způsobu povrchové úpravy luminiscenčních látek /luminoforů/ před elektrostatickým povlékáním baňky výbojky, přičemž luminiscen-

ní látka nebo luminiscenční látky popřípadě složky navážené podle požadovaného složení barev, se suspendují v roztoku, obsahujícím alespoň jednu aktivní látku, homogenizují, suší, v suchém stavu rozprášují a podle určení se používají k elektrostatickému povlékání.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že luminiscenční látka nebo luminiscenční látky se při suspendování vmísí do roztoku, který obsahuje 0,5 až 10 % hmot. vztaženo na množství luminiscenční látky kyseliny borité a/nebo fosforečné, potom se k homogenizované směsi přimíchává roztok obsahující alifatický amin v množství 1 až 15 % hmot. vztaženo na luminiscenční látku v acetonu nebo ethylacetátu, výhodně n-butylamin a/nebo n-oktylamin a směs se homogenizuje a dále zpracuje známým způsobem.

Použití způsobu podle vynálezu pro zpracování luminiscenčních látek pro kompaktní a normální výbojky je doloženo následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

Do kádinky se naváží 150 g zelené luminiscenční látky OSHIBA SP. D5D /zrnění 1 až 6 μm / /La, Ce, $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ SiO}_2 \cdot 0,9 \text{ P}_2\text{O}_5$ /, 100 g červené luminiscenční látky TOSHIBA SPD7a /zrnění 1 až 6 μm / / $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ /, jakož i 250 cm^3 ethanolickeho roztoku kyseliny borité / H_3BO_3 / obsahujícího 5 % hmot. oxidu boritého.

Suspenze se homogenizuje stěrkou, přičemž je třeba dbát, aby nedošlo k rozmělnění zrn luminiscenční látky. Po homogenizaci se k suspenzi za stálého míchání přimísí 30 cm^3 n-butylaminu rozpuštěného ve 250 cm^3 acetonu a dále se homogenizuje.

Vzniklý kal se po nalití do porcelánového talíře odpařuje a suší v sušárně. Zpevněný materiál se rozprášuje v kulovém mlýně nebo proudovém mlýně na velikost zrna 2 až 10 μm .

P ř í k l a d 2

Do kádinky se naváží 10 g modré luminiscenční látky SYLVANIA / $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}\text{:Eu}$ /, 70 g zelené luminiscenční látky SYLVANIA /zrnitost 1 až 6 μm / /Ce, Tb, Mg/ $\text{Al}_{11}\text{O}_{14}$ /, 170 g červené luminiscenční látky SYLVANIA /zrnitost 1 až 6 μm / / $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ /, a 250 cm^3 roztoku kyseliny fosforečné v ethanolu o koncentraci 3 % hmot. kyseliny fosforečné.

Dále se postupuje jako v příkladu 1 a ke směsi se přidá 35 cm^3 n-oktylaminu, rozpuštěného ve 250 cm^3 ethylacetátu.

Potom se postupuje opět podle příkladu 1. Tímto způsobem vznikne směs luminiscenčních látek vhodná pro elektrostatické povlékání, která je použitelná i pro tzv. třípruhovou vrstvu luminiscenčních látek.

P ř í k l a d 3

Analogickým způsobem jako v příkladech 1 a 2 se vyrobí suspenze navážením následujících látek:

250 g luminiscenční látky - halogenfosforečnanu / $\text{Ca}_5/\text{PO}_4/3\text{Cl:Sb,Mn}$ /; 100 cm^3 ethanolickeho roztoku kyseliny borité obsahujícího 5 % hmot. oxidu boritého; 100 cm^3 ethylalkoholu.

K tomu se přimíchá 20 cm^3 n-butylaminu, rozpuštěného ve 250 cm^3 acetonu. Dále se postupuje stejně jako v předcházejících příkladech.

Po provedení operace popsané v příkladu 1 vznikne luminiscenční látka, která je vhodná pro elektrostatickou výrobu vrstvy halogenfosforečnanové luminiscenční látky pro normální výbojky o průměru 38 mm, popřípadě pro energii šetřící výbojky o průměru 26 mm.

Podíly luminiscenčních látek, uváděné v příkladech představují jen jednu možnost provedení. V souladu s požadavky na barvy dá se podíl luminiscenčních látek podle potřeby měnit, což je odborníkům známo.

Právě tak je možné měnit množství oxidu a podíl oxidů v souladu s geometrickými požadavky výbojky.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob povrchové úpravy luminiscenčních látek před elektrostatickým povlákáním, při němž se nejmeně jedna luminiscenční látka, popřípadě navážená ze složek odpovídajících požadovanému složení barev, suspenduje v roztoku, obsahujícím alespoň jednu aktivní látku, homogenizuje, suší, v suchém stavu rozmělní a použije podle určení pro elektrostatické povlákání, vyznačující se tím, že se luminiscenční látka nebo látky suspendují v ethanolickém roztoku, který obsahuje 0,5 až 10 % hmot. kyseliny borité a/nebo kyseliny fosforečné, pak se k homogenizované suspenzi přidá alifatický amin v množství 1 až 15 % hmot. vztaženo na množství luminiscenční látky v acetonu nebo ethylacetátu, výhodně n-butylamin a/nebo n-oktylamin a směs se homogenizuje a dále zpracuje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k luminiscenční látce suspendované v ethanolickém roztoku kyseliny borité přimísí n-butylamin rozpuštěný v acetonu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k luminiscenční látce suspendované v ethanolickém roztoku kyseliny fosforečné přimísí n-oktylamin rozpuštěný v ethylacetátu.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k luminiscenční látce suspendované v ethylalkoholu obsahujícím kyselinu boritou a kyselinu fosforečnou přimísí n-butylamin rozpuštěný v acetonu.