

197399



- 6 JUL. 1951

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en East Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN DISPOSITIVO
ELECTRICO INCANDESCENTE U OTRO EVACUADO ".-

Este invento se refiere a la fabricación de dispositivos evacuados y, más particularmente, a la evacuación de envoltentes para lámparas de vacío o llenas de gas.-

El objeto principal del invento, considerado desde un punto de vista general es la sustitución de la variedad comercial de fósforo, al fabricar getters, por un fósforo

12A



197399

rojo estabilizado.-

Otro objeto del invento es el de ahorrar el tiempo ahora preciso para tratar fósforo rojo antes de convertirlo en getters, y crear getters que se conserven mejor, especialmente en días húmedos y cálidos.-

Otro objeto del invento es el de crear un getter que contiene fósforo rojo "estable", con lo cual no se espesará ni cambiará su consistencia durante el uso, produciendo así lámparas exentas de arcos y que no se funden.-

Se describirán ahora a modo de ejemplo diversas realizaciones preferidas del invento.-

Se sabe que el fósforo rojo, denominado asimismo fósforo amorfo, se deteriora cuando es expuesto al aire a temperaturas y humedades normales. El oxígeno y el vapor de agua del aire se combinan con el fósforo rojo para formar productos ácidos, higroscópicos y venenosos, tales como ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso y una pequeña cantidad de fosfina. Estos ácidos son higroscópicos y responsables de la naturaleza viscosa y pegajosa del actual producto comercial después de su exposición al aire. No obstante, el fósforo rojo en sí mismo y, también, con adiciones de criolita, se usa extensamente como agente limpiador o getter, especialmente en lámparas eléctricas incandescentes.-

Sin embargo, se ha comprobado que el fósforo rojo puede ser estabilizado contra el ataque por la atmósfera. Este fósforo rojo se describe en un artículo titulado "Fósforo rojo estable" del que son autores M. S. Silverstein,

197399



C.F. Nordblom, C.W. Dittrich y J.J. Jakabin en "Ind. an Eng. Chemistry", de Febrero de 1.948, página 301 a 303.-

Tal fósforo rojo estable que, virtualmente, está exento de cobre y de hierro, contiene un agente estabilizador, tal como hidróxido de aluminio (que puede denominarse alúmina hidratada), aluminio, hidróxido de zinc y/o hidróxido de cromo. El mejor de estos agentes estabilizadores es el hidróxido de aluminio, que es eficaz cuando está presente en cantidad de 0,5 a 7% de hidróxido de aluminio pero, con preferencia, no mayor de 2,2%. El hidróxido de aluminio adicional carece de efecto sobre la estabilidad.-

Es este fósforo rojo aluminado mejorado, o mejorado todavía sustituyendo su equivalente en contenido de alúmina como aluminio, o empleando con él algo de aluminio, circonio, cromo, torio o tantalio en polvo para mejorar la eliminación del contenido de agua del mismo, el que se usa para reemplazar el fósforo rojo ordinario como material mejorado para getters en las lámparas porque está en estado no reaccionado, prácticamente exento de cobre y hierro y, por consiguiente, es un fósforo prácticamente libre. No existe en él hierro o cobre apreciables que pudieran reaccionar con el tungsteno y formar áreas de aleación localizadas de menor temperatura de fusión que el tungsteno o causar picaduras o irregularidades superficiales que afectarían a la duración del filamento y, por consiguiente, de la lámpara.-

Sin embargo, si se añaden pequeñas cantidades controladas de hierro o de cobre para aumentar la rapidez de

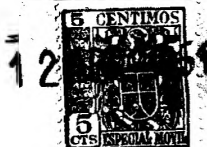
197399



oxidación del fósforo, estas cantidades serían de aproxima-
damente 100 partes por millón para el hierro y unas diez
partes por millón para el cobre. Las cantidades de hierro y
de cobre actualmente existentes en el fósforo comercial or-
dinario varían y pueden ser de hasta 300 partes por millón
5 para el hierro y hasta 30 partes por millón para el cobre.
Así, las cantidades de adiciones de hierro y cobre pueden
ser limitadas y controladas y se desea por alguna razón.
Además, este fósforo rojo estabilizado contendría, desde lue-
10 go, el mencionado aluminio o, mejor todavía, el hidróxido
deshidratado para formar alúmina, deseablemente en el vacío,
para evitar la necesidad de calentar en medida intensa, para
evitar la introducción de vapor de agua en la lámpara en que
se usa. Por consiguiente, para obtener mayores beneficios
15 de este material, el fósforo rojo estable, con anterioridad
a su uso, puede calentarse para deshidratar el hidróxido de
aluminio en medida suficiente de modo que la alúmina resul-
tante ayude a mantener un buen vacío en las lámparas o a re-
ducir considerablemente los gases deletéreos activos, tales
20 como vapor de agua, en las lámparas de gas. Este material
para getters puede usarse así con las lámparas incandescentes
del tipo denominado B (vacío) o del tipo C (llenas de
gas).-

Los filamentos para tales lámparas pueden recubrir-
25 se por pulverización o inmersión, de modo que puedan ponerse
incandescentes durante la evacuación o después del cierre
respecto a la unidad evacuadora. También, este fósforo rojo

197399



estabilizado, con o sin las modificaciones que aquí se exponen, puede usarse en lámparas miniatura como getter y también en algunos dispositivos de descarga en gas o tubos de vacío, con tal de que éste fósforo rojo no produzca efectos indeseados. Este fósforo rojo estabilizado, por consiguiente, como tal o tratado para ajustarse a las necesidades, puede usarse eficazmente como getter.-

Al comparar el fósforo rojo comercial con el fósforo rojo estabilizado, resultó que el fósforo rojo comercial puede tener un contenido en hierro de 100-300 partes por millón y un contenido en cobre de 10-30 partes por millón al paso que el fósforo estabilizado está virtualmente libre de estos metales, es decir, que el hierro está en aproximadamente cinco partes por millón y el cobre es aproximadamente tres partes por millón. El fósforo rojo comercial normal carece de agente estabilizador, mientras que el fósforo rojo estable se le han añadido hidróxido de aluminio, aluminio o, preferentemente, alúmina, todos ellos íntimamente mezclados, cuyas adiciones tienen también efectos de getters. También, la variedad comercial de fósforo tiene productos de oxidación y otros que no pueden ser controlados (el límite máximo admisible para P_2O_5 en el fósforo según es tratado comercialmente es de aproximadamente 0,1%) mientras que el fósforo estabilizado está exento de tal material deletéreo, siendo fósforo sustancialmente puro o libre.-

Por consiguiente, comenzando con éste fósforo rojo estabilizado que es muy puro, puede obtenerse cualquier pro-

197399



porción deseable de oxidación controlando individualmente o combinados los metales añadidos, tales como hierro, cobre, plata, níquel y otros así como la cantidad de hidróxido de aluminio. De hecho, estos metales pueden usarse sin aluminio o un compuesto mencionado del mismo, con tal de que se impida antes del uso la oxidación del fósforo. Por consiguiente, este fósforo rojo estabilizado puede utilizarse como tal o tratarse como se menciona en esta memoria, incluso con un exceso de un estabilizador mencionado, para producir de un modo eficaz un material de getters de las propiedades deseadas para lámparas y tubos.-

Para llevar a la práctica el invento, se obtuvo una cantidad de "fósforo rojo estabilizado", producido de acuerdo con lo que antecede. Contenía menos de 0,01% de P_2O_5 . El contenido en Al_2O_3 hidratado era de 2,2%, equivalente a aproximadamente 1,4% de alúmina. Se molió durante 4 horas en metanol y se secó en el vacío. El material seguía teniendo la propiedad de fluir libremente, sin formar grumos o volverse pegajoso. A partir de este fósforo se hizo un getter por lo demás de tipo comercial, que contenía criolita y carbonato de bario y mezclado con un aglutinante usual, tal como nitrocelulosa en acetato de amilo y se hicieron lámparas de tipo B con montajes sumergidos a mano comparándose con montajes normales sumergidos a máquina usando el mismo lote de filamentos (25 vatios, 120 voltios), como sigue:

197399

12



ENSAYO DE DURACION FORZADO

	Lúmenes iniciales por vatio.-	Vida de los voltios nominales.-	Rendimiento ini- cial para la vida del modelo.
Estabilizado	10,28	1.045	10,35
Normal	10,32	1.021	10,35

Luego se obtuvo más "fósforo rojo estabilizado. La acidez era menor de 0,01% P_2O_5 y el contenido de Al_2O_3 fué de 1,85%. Este fósforo "en las condiciones en que se recibió" se convirtió en un getter similar. El getter se usó haciendo lámparas del tipo B de 25 vatios 120 voltios y comparándolas con las lámparas normales como sigue:

ENSAYO DE DURACION FORZADO

	Lúmenes iniciales por vatio.-	Vida de los voltios nominales.-	Rendimiento ini- cial para la vida del modelo.
Estabilizado	10,57	985	10,54
Normal	10,50	881	10,30

Desde el punto de vista de la estabilidad del fósforo la mejora consiguiente en la uniformidad del getter, que origina también la uniformidad de la aplicación, el getter del invento es muy superior al material comercial ahora usado. Sustituyendo el hidróxido por alguna forma de alúmina, se vence la objeción a la introducción de vapor de agua, determinando así que la comparación sea incluso mejor que la antes indicada.

El beneficio principal que resulta del invento no

197399



está necesariamente en la lámpara misma, sino que el comportamiento del getter en la factoria, especialmente durante tiempo caliente y húmedo.-

5 Los datos anteriores muestran claramente, como comentario ulterior, que el rendimiento inicial no es afectado por el uso de fósforo estabilizado, se ve también en el ensayo de duración forzado el fósforo estabilizado era tan bueno como el producto normal y que no fué perjudicial en ninguna circunstancia. Sin embargo, el ensayo de vida normal indicó
10 que puede haber algo de vapor de agua puesto en libertad durante la vida de la lámpara desde el fósforo estabilizado que contiene como 2% de hidróxido de aluminio ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). Este compuesto parece que afecta así al rendimiento inicial para la vida del modelo de las lámparas pero no al rendimiento
15 inicial real. Por consiguiente, parece que es deseable la modificación sugerida de este material.-

Se ha anticipado que el hidróxido de aluminio pudiera causar molestias; por consiguiente, se sugiere que el hidróxido de aluminio en sí mismo, sea reducido a un mínimo
20 valor para el efecto de estabilización, a saber, aproximadamente 0,5% o menos hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$) equivalente a aproximadamente 0,38% de Al_2O_3 y añadirse entonces algo de óxido de aluminio (Al_2O_3), de modo que el Al_2O_3 total sea de aproximadamente 1 a 1,5%. Ha de observarse,
25 además, que pueden existir algunas variaciones y combinaciones adicionales, ya que el fósforo rojo solo purificado especialmente es estable y, por consiguiente, resiste también a la



oxidación. Si se usa en lámparas del tipo "C", el fósforo estaría solo con preferencia y se mezclaría con un aglutinante usual, tal como la nitrocelulosa en acetato de amilo. Sin embargo, si se usa sobre filamentos enrollados, el fósforo estabilizado, si se desea, puede aplicarse alternativamente sumergiendo el filamento en él.-

Todos los ejemplos que siguen deben considerarse también fósforos estabilizados, y adecuados para la práctica del invento:

Fósforo rojo purificado estable (bajo contenido en hierro y cobre) usado sólo o con otros materiales de getter.-

(Véase artículo en el número de febrero de 1.948 de Industrial and Engineering Chemistry, a que antes se ha hecho referencia.-

Fósforo rojo purificado estable con aproximadamente 1% de Al_2O_3 .-

Fósforo rojo purificado estable con 0,5% de $Al(OH)_3$.

Fósforo rojo purificado estable con 0,5% de $Al(OH)_3$.

más Al_2O_3 para hacer el contenido en aluminio equivalente al del ejemplo.-

Fósforo rojo purificado estable con:

(1) 0,5% $Al(OH)_3$

0,5% Al_2O_3

0,5% Al ó Cr

(3) 0,5% $Al(OH)_3$

0,5% Al_2O_3

0,4% Zr;

(2) 0,5% $Al(OH)_3$

0,5% Al ó Cr;

(4) 0,5% $Al(OH)_3$

0,4% Zr;

1 9 7 3 9 9



(5) 0,5% $Al(OH)_3$

0,5% $Al(OH)_3$

0,5% Al_2O_3

0,4% Th ó 0,3% Ta.

0,4% Th ó 0,3% Ta;

5 Así, es deseable mantener una relación de adición metálico $Al(OH)_3$ de aproximadamente la unidad, cuando la misma es aluminio o cromo; como 0,8 cuando la misma es zirconio o torio; y como 0,6 cuando la misma es tantalio.-

10 Como quiera que el Al_2O_3 es anfótero, es decir, que puede fijar como una base $Al(OH)_3$ o como un ácido H_3AlO_3 , puede concebirse que puede sustituirse por óxidos anfóteros, distintos del óxido de cromo ensayado, con preferencia óxidos refractarios, tales como óxido de zirconio u óxido de titanio. Además, como quiera que el fósforo rojo purificado que tiene un bajo contenido de cobre y hierro posee una resistencia me-

15 jorada a la oxidación y, por consiguiente, es estable, puede mezclarse con materiales deseados en proporciones variables para controlar la oxidación, con tal de que el material se añada inmediatamente antes del uso como material de getter, y con tal de que el fósforo estable esté en un medio en que

20 la oxidación pueda reducirse al mínimo o evitarse.- Por estas precauciones, no se obtienen los compuestos de fósforo indeseables y deletéreos y, con ello, el fósforo estabilizado posee ventajas claras.-

25 En resumen, las ventajas obtenidas por este invento incluyen:

1) Con el fósforo rojo estable, el tiempo que era preciso para volver a lavar fósforo tratado antes de conver-

197399 12A



tirlo en getters queda omitido.-

2.) Se ahorra getter en la factoria porque no se deteriora tan rápidamente, particularmente en días calientes y húmedos.-

5 3.) Como el fósforo rojo estable impedirá que el getter que se encuentra en la cubeta profunda se espese y cambie su consistencia, se obtiene una aplicación del getter uniforme y segura durante todo el día y, por consiguiente, existen menos molestias por arcos y quemaduras, especialmente en tiempo húmedo.-

10 4.) A causa de la estabilidad del fósforo rojo, hay una variación mucho menor en la consistencia del getter de tanda a tanda.-

15 Aunque se han descrito realizaciones preferidas del invento, se comprenderá que pueden hacerse modificaciones en las mismas.-

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 28 de Abril de 1.950, bajo el número 158.927, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.-

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se

197399



presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 19.- Un procedimiento de fabricar un dispositivo eléctrico incandescente u otro evacuado provisto de un agente de getter, según el cual el agente de getter comprende fósforo rojo estabilizado.-

10 29.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, en el cual el fósforo rojo es estabilizado por un inhibidor de la oxidación.-

39.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 19 o 29, en el cual el fósforo rojo es estabilizado introduciendo entre aproximadamente 1% y 2% de alúmina en él.-

15 49.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 19, 29 ó 39, en el cual el fósforo rojo es estabilizado por hidróxido de aluminio, cuyo contenido en hidróxido es deshidratado a alúmina mientras está en el vacío.-

20 59.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el fósforo rojo estabilizado contiene material seleccionado del grupo consistente en entre 1/2% y 7% de hidróxido de aluminio, el mismo deshidratado, y el equivalente en aluminio como metal libre.-

25 69.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores 19 a 49, en el cual el fósforo rojo estabilizado contiene entre aproximadamente 1/2%

197399

5 CENTIMOS

6

5 y 2,2% de hidróxido de aluminio y cantidad suficiente de un material seleccionado del grupo consistente en aluminio, zirconio, tantalio, cromo y torio, en forma de polvo, para ayudar a eliminar el agua generada cuando dicho hidróxido es descompuesto.-

10 7º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el agente de getter comprende criolita y un compuesto alcalinotérreo, tal como un compuesto de bario, además de fósforo rojo estabilizado.-

15 8º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el agente de getter que contiene fósforo rojo estabilizado está depositado como recubrimiento sobre un filamento incandescente del dispositivo.-

9º.- Un procedimiento para fabricar un dispositivo eléctrico incandescente u otro evacuado.-

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.-

20 La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid, - 6 JUL. 1951

P. A.
Alberto de Elzaburu

Por D. A.
Elzaburu