

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 872 686 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
21.10.1998 Bulletin 1998/43

(51) Int Cl.⁶: **F21H 1/02**

(21) Numéro de dépôt: **98400877.1**

(22) Date de dépôt: **09.04.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **15.04.1997 FR 9704618**

(71) Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Jegat, Alain
38180 Seyssins (FR)**
• **Petrescu, Cornélia
38000 Grenoble (FR)**
• **Bardin, René
38340 Voreppe (FR)**

(74) Mandataire: **Des Termes, Monique
Société Brevatome
25, rue de Ponthieu
75008 Paris (FR)**

(54) **Matériau candoluminescent, son procédé de préparation et son utilisation dans des manchons durs pour l'éclairage public au gaz**

(57) L'invention concerne un matériau candoluminescent formé d'un mélange d'oxydes comprenant en moles :

- 50 à 70 % d'oxyde de zirconium, ZrO_2 ,
- 5 à 8 % d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ,
- 13 à 20 % d'oxyde de magnésium MgO ,

- 4 à 10 % d'oxyde de lithium Li_2O , et
- 0,2 à 0,6 % d'oxyde de cérium CeO_2 ,
- 0 à 25 % d'oxyde de potassium K_2O ,
- 0 à 1 % d'oxyde de tungstène WO_3 .

Ce matériau convient pour la réalisation de manchons durs dans l'éclairage public au gaz.

EP 0 872 686 A1

Description

Domaine technique

L'invention concerne un matériau candoluminescent non radioactif utilisable pour la confection de manchons durs candoluminescents d'éclairage public au gaz.

Les termes « manchon dur candoluminescent » utilisés ici ont pour but de définir des manchons d'éclairage ayant des caractéristiques et des conditions d'emploi différentes de celles des manchons d'éclairage de loisir, par exemple pour le camping et pour le jardin, qui sont dénommés ci-après manchons souples.

Etat de la technique antérieure

Depuis les travaux de Carl Auer von Welsbach en 1893, on a réalisé des manchons candoluminescents d'éclairage sur un principe de base similaire, c'est-à-dire par imprégnation d'un tissu combustible au moyen d'une solution contenant un minéral formant, après combustion du tissu, un réseau à l'état solide donnant dans la flamme d'un gaz un intense phénomène de candoluminescence.

Dans le cas des manchons souples, ceux-ci sont commercialisés sous la forme de tissus imprégnés et c'est lors de leur première utilisation que la combustion du tissu produit un réseau à l'état solide acquérant ainsi la forme définitive et une texture solide résistant aux chocs mécaniques et thermiques.

Ils sont utilisés pour l'éclairage de loisir (camping, jardin) en étant montés sur une bouteille de butane. Leur poids à l'état calciné est de 60 à 90 mg. Leurs conditions d'emploi correspondent à une pression de gaz de 1 bar, et un débit de butane de 31 g/h en bouteilles. Les sollicitations mécaniques auxquelles ils sont soumis, sont principalement des vibrations et chocs dus au transport en caravane par exemple. Leur tenue mécanique doit être d'au moins 2 minutes à des vibrations de 50 Hz. Leur éclairement minimum est de 37 lux.

Dans le cas des manchons durs d'éclairage public, ceux-ci sont commercialisés sous forme de fritté dur correspondant à la forme définitive, soit par exemple de bulbe préformé par un brûlage initial de façon à obtenir une structure céramique et ce après mise en place sur un système de fixation adéquat selon la structure sur laquelle les manchons durs devront être installés (becs de gaz pour l'éclairage urbain, par exemple).

Les manchons durs ont par ailleurs des dimensions et un poids plus importants (130 à 160 mg) que les manchons souples d'éclairage de loisirs (60 à 90 mg).

Leurs conditions d'emploi sont différentes car ils fonctionnent au gaz de ville avec des pressions de gaz très inférieures (28 mbar). Par ailleurs, ils doivent présenter une tenue mécanique supérieure, c'est-à-dire résister à 500 cycles sur machine à came et une durée de vie d'environ 200 à 400 h. Leur éclairement doit être également d'au moins 37 Lux.

Les marchés visés sont différents, celui des manchons durs représente une utilisation statique puisque concernant principalement l'éclairage public en général et l'utilisation de circuits de distribution du gaz à 28 mbars.

L'aspect et le conditionnement sont différents. L'aspect final est caractérisé dans un cas par la nécessité pour l'utilisateur de réaliser le frittage par un pré-brûlage après montage sur la bouteille de butane alors que, dans le cas du manchon dur, le frittage est réalisé en usine après montage sur une bague de céramique qui permettra la mise en place pour l'utilisation en position d'éclairement. Les manchons souples ne peuvent pas être utilisés pour l'application d'éclairage public, la nécessité de réaliser le frittage et le mode de fixation par nouage les exclue de ce type d'utilisation.

Les manchons durs sont spécifiquement réservés à des points d'éclairage fixe, une des utilisations principales étant l'éclairage public. Des manchons de ce type équipent des lampadaires urbains à Berlin, Strasbourg, Sarlat et Grenoble. Ces lampadaires qui sont alimentés en gaz naturel de faible capacité calorifique utilisent de 5 à 6 manchons répartis sur une couronne, et ils fonctionnent sous pression de gaz naturel faible, environ 2800 Pa, alors que les manchons souples utilisent du gaz butane ou propane sous une pression plus élevée de l'ordre de 0,1 MPa.

Généralement, le minéral utilisé pour l'imprégnation du tissu combustible était à base d'oxyde de thorium ThO_2 . Cependant, l'utilisation et la réalisation de manchons à base d'oxyde de thorium présentent plusieurs inconvénients car le thorium est un élément naturellement radioactif, émetteur α , qui possède une période de $1,4 \cdot 10^{10}$ années et donne par fixation divers isotopes radioactifs qui sont des émetteurs α , β ou γ à vie courte dont un gaz radioactif le thoron 220, aboutissant au plomb 208.

Les émissions radioactives se produisent :

- lors de la phase de stockage des solutions thoriées destinées à l'imprégnation du tissu combustible,
- lors de l'imprégnation du tissu avec exposition et risque d'inhalation par les opérateurs,
- lors de la confection manuelle des manchons, et
- lors du changement et de la destruction des manchons dont les cendres ou imbrûlés sont dispersés.

Aussi, depuis quelques années, les législations mises en place restreignent l'usage de ce produit radioactif.

Depuis quelques années, on donc recherché des matériaux candoluminescents pour la réalisation de manchons d'éclairage, qui ne comportent pas de thorium.

Le document FR-A-2 551 178 décrit des manchons souples incandescents de résistance mécanique et de durabilité améliorées, fabriqués à partir d'oxyde d'yttrium auquel on ajoute de l'oxyde de cérium et éventuellement de l'oxyde de magnésium ou de l'oxyde d'aluminium pour inhiber la croissance des cristaux.

Le document US-A-5 124 286 décrit également des manchons souples incandescents ne comportant pas de thorium, qui sont obtenus à partir d'un mélange d'oxyde de zirconium, d'oxyde d'yttrium, d'oxyde d'erbium et d'oxyde de cérium.

Le document FR-A-2 518 218 décrit des matériaux candoluminescents pour manchons souples à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de calcium, contenant éventuellement de l'oxyde d'aluminium et ou de l'oxyde de magnésium et un ou plusieurs oxydes choisis parmi les oxydes de fer, de manganèse, de praséodyme et/ou de cérium. Ces compositions présentent toutefois une certaine fragilité en raison de la présence d'oxyde de magnésium.

Le document FR-A-2 560 604 décrit un matériau candoluminescent pour manchons souples présentant une luminosité supérieure à celle du matériau précédent, en raison du remplacement de l'oxyde de calcium par un mélange d'oxydes d'yttrium et de magnésium. On obtient ainsi des luminosités moyennes allant de 35 à 45 lux.

Les manchons souples à base de tels matériaux présentent des caractéristiques satisfaisantes, mais lorsqu'on veut utiliser ces matériaux pour la réalisation de manchons durs, les manchons obtenus ne présentent pas des caractéristiques d'éclairage (au moins 37 lux), de résistance aux chocs et de durée de vie suffisantes.

En effet, l'éclairage initial d'un manchon dur utilisant le matériau candoluminescent de FR-A-2 560 604 n'est que de 27 lux.

Cette diminution des performances d'éclairage est due :

- au poids plus important (double) du réseau cristallin d'oxydes après frittage du manchon dur (une masse plus importante nécessite une énergie calorifique plus importante pour l'obtention de la même énergie lumineuse),
- à la pression du gaz utilisé, le débit et la capacité calorifique du gaz de ville utilisé pour l'alimentation de manchons durs sont inférieurs à ceux du butane utilisé pour les manchons souples, et
- à la nécessité d'une lumière blanche. Par rapport aux manchons souples, les caractéristiques de blancheur de la lumière ont plus d'importance du fait du montage de plusieurs manchons dans un même bec de gaz, l'objectif étant la similitude avec une ampoule électrique.

Par ailleurs, il est important pour les manchons durs d'avoir une durée de vie maximale (pour un éclairage supérieur à 37 lux). Les limites actuelles selon les utilisateurs vont de 200 à 400 heures pour un éclairage de 37 lux avec des manchons au thorium.

Aussi les recherches ont été poursuivies en vue d'obtenir une composition de matériau candoluminescent convenant à la réalisation de manchons durs d'éclairage public ayant des caractéristiques d'éclairage, de solidité mécanique et de durée de vie satisfaisantes.

Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour objet un matériau candoluminescent utilisable pour la réalisation de manchons durs présentant ces caractéristiques.

Selon l'invention, le matériau candoluminescent est formé d'un mélange d'oxydes comprenant en moles :

- 50 à 70 % d'oxyde de zirconium, ZrO_2 ,
- 5 à 8 % d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ,
- 13 à 20 % d'oxyde de magnésium MgO ,
- 4 à 10 % d'oxyde de lithium Li_2O , et
- 0,2 à 0,6 % d'oxyde de cérium CeO_2 ,

Selon une variante de réalisation de l'invention, le matériau candoluminescent comprend en outre de l'oxyde de potassium et éventuellement de l'oxyde de tungstène.

De tels matériaux correspondent respectivement aux compositions suivantes en moles :

1)

- 50 à 70 % d'oxyde de zirconium, ZrO_2 ,
- 5 à 8 % d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ,

- 13 à 20 % d'oxyde de magnésium MgO ,
- 4 à 10 % d'oxyde de lithium Li_2O ,
- 0,2 à 0,6 % d'oxyde de cérium CeO_2 , et
- 0 à 25 % de potassium K_2O ; et

2)

- 50 à 70 % d'oxyde de zirconium, ZrO_2 ,
- 5 à 8 % d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ,
- 13 à 20 % d'oxyde de magnésium MgO ,
- 4 à 10 % d'oxyde de lithium Li_2O ,
- 0,2 à 0,6 % d'oxyde de cérium CeO_2 ,
- 0 à 25 % d'oxyde de potassium K_2O , et
- 0 à 1 % d'oxyde de tungstène WO_3 ,

Cette composition de matériau candoluminescent qui se différencie notamment de la composition du matériau candoluminescent décrit dans FR-A-2 560 604 par une teneur plus faible en oxyde de zirconium, et par l'addition d'oxyde de lithium et éventuellement d'oxyde de tungstène et d'oxyde de potassium, permet la réalisation de manchons durs candoluminescents présentant des caractéristiques d'éclairement initial très supérieures et une durée de vie plus élevée. Les propriétés améliorées de ce matériau sont dues en particulier aux propriétés suivantes des oxydes le constituant :

- la candoluminescence du zirconium,
- la stabilisation de la zircone par l'yttrium qui améliore la résistance du réseau cristallin,
- la lumière plus blanche due à l'ajout d'oxyde de magnésium, et
- la longévité par l'ajout de tungstène.

En outre, l'addition de lithium et de potassium permet d'utiliser les propriétés d'émission de ces oxydes dans le domaine visible 300 à 8000 Å, principalement dans les bleu et violet, pour obtenir une lumière plus blanche.

La composition du matériau candoluminescent de l'invention correspond aux pourcentages molaires suivants en métaux :

- 38 à 60 % de Zr,
- 8 à 14 % de Y,
- 9 à 18 % de Mg,
- 6 à 11 % de Li,
- 0,2 à 0,4 % de Ce.
- 0 à 36 % de K, et
- 0 à 0,7 % de W.

Des manchons durs préparés à partir de cette composition sont très intéressants car ils répondent aux exigences d'éclairement minimum de 37 lux, de bonne résistance aux chocs, de blancheur de lumière et de durée de vie.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un matériau candoluminescent présentant la composition précitée.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- a) préparer une solution de sels de zirconium, d'yttrium, de lithium, de magnésium et de cérium, et ajuster son pH à une valeur de 0,6 à 1, les concentrations en sels de ladite solution étant telles qu'elles correspondent à un mélange d'oxydes ayant la composition molaire suivante :

- 50 à 70 % de ZrO_2 ,
- 5 à 8 % de Y_2O_3 ,
- 13 à 20 % de MgO ,
- 4 à 10 % de Li_2O , et
- 0,2 à 0,6 % de CeO_2 ;

b) imprégner un tissu de filaments combustibles de ladite solution ; et

c) soumettre le tissu imprégné à une combustion pour éliminer le tissu et convertir les sels en oxydes.

Pour la préparation de la solution dans l'étape a), on peut utiliser différents sels de zirconium, d'yttrium, de lithium, de magnésium et de cérium, par exemple des chlorures ou des nitrates.

Généralement, on utilise des nitrates parce qu'ils sont plus solubles.

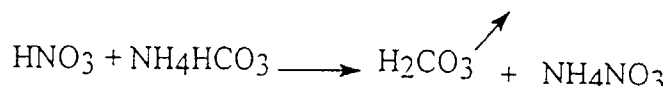
La concentration totale en oxydes de la solution est choisie de façon à obtenir une bonne tenue mécanique du manchon. De préférence, elle est de 1,3 à 1,5 mol/l.

Généralement le pH de la solution obtenue à partir des sels solubles, notamment des nitrates, est très faible, par exemple de l'ordre de -0,5.

Il est donc nécessaire d'ajuster son pH à la valeur voulue, se situant dans l'intervalle allant de 0,6 à 1, en particulier à 0,8.

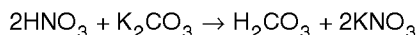
Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour réaliser cet ajustement, soit cette neutralisation de l'acidité.

Selon un premier mode de réalisation du procédé de l'invention, ceci peut être effectué au moyen de carbonate d'ammonium. Dans ce cas, on ajuste le pH de la solution dans l'étape a) par addition de carbonate ou bicarbonate d'ammonium. La réaction de neutralisation est la suivante :



Dans l'étape c) du procédé de l'invention, le nitrate d'ammonium produit lors de la neutralisation sera décomposé en N_2O et H_2O et aucun élément supplémentaire ne sera introduit.

Selon un second mode de réalisation du procédé de l'invention, on ajuste le pH de la solution dans l'étape a) par neutralisation au moyen de carbonate ou bicarbonate de potassium. Ceci correspond à la réaction suivante :



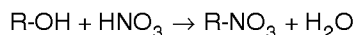
Dans l'étape c) du procédé de l'invention, le nitrate de potassium sera converti en oxyde de potassium, ce qui est intéressant car l'addition de potassium est favorable pour améliorer l'éclairement avec une lumière plus blanche. Cette addition conduit généralement à introduire dans le mélange d'oxydes 20 à 25 % en mol d'oxyde de potassium.

Selon une variante de ce second mode de réalisation du procédé de l'invention, le début de la neutralisation est réalisé par l'ajout d'une solution d'acide tungstique (soluble dans les alcalins fort, hydroxyde de potassium par exemple), et on termine l'ajustement du pH au moyen de carbonate ou bicarbonate de potassium. L'acide tungstique se transforme ensuite en oxyde tungstène WO_3 et on peut ainsi améliorer à la fois l'éclairement en lumière blanche (addition de K_2O) et la durée de vie des manchons (addition de WO_3).

Dans ce cas, la concentration en acide tungstique de la solution de KOH est telle qu'elle correspond à l'introduction de 0,2 à 1 % en mole de WO_3 dans le mélange d'oxydes.

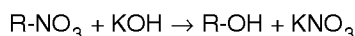
Selon un troisième mode de réalisation du procédé de l'invention, on ajuste le pH de la solution dans l'étape a) par traitement sur une résine échangeuse d'anions sous forme OH^- .

Dans le cas où les sels sont des nitrates, cet ajustement correspond à la réaction suivante :



où R représente la résine.

La résine sous forme nitrate RNO_3 est soumise ensuite à un cycle de régénération par KOH, ce qui correspond au schéma suivant :



Après préparation et ajustement du pH de la solution, on utilise celle-ci pour imprégner un textile combustible formé de filaments combustibles.

Le textile combustible utilisé est de la viscose mais pourrait être un textile à base de coton, de rayonne, d'acétate de cellulose ou d'autres filaments naturels ou synthétiques tels que ceux qui sont généralement utilisés pour la réalisation de manchons durs candoluminescents.

Le textile peut avoir la forme d'une toile, d'une gaze, d'un tulle, d'un voile etc. De préférence, il présente une finesse

de fil de 300 DEN, une largeur à plat de 6,5 à 7 cm et un poids de 14 g/m.

Après le traitement d'imprégnation, le tissu est mis sous la forme d'un manchon et mis en place sur un système de fixation adapté au type de lampe sur lequel il devra être installé.

Dans ce but, on prélève une longueur de tissu imprégné et on la met en place sur un mandrin chauffant d'élargissement du tube tissé, on coupe le tube tissé, élargi pour avoir une nappe. On la met en place sur un support guide, puis on la fixe sur une bague de fixation en céramique au moyen d'un fil en céramique. On récupère l'ébauche du manchon ainsi fixée et on la calcine par chauffage au moyen de butane.

Après combustion, on obtient un manchon dur qui peut être commercialisé et utilisé pour l'éclairage public.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé.

Brève description du dessin

La figure annexée est un diagramme représentant l'éclairement en fonction du temps de deux manchons conformes à l'invention.

Exemple 1

Dans cet exemple, on prépare un manchon candoluminescent à partir de 1 kg de solution ayant une concentration molaire totale en oxydes de 1,4437 mol/l et un pH de +0,8. Dans ce but, on pèse :

- 600 grammes de solution de nitrate de zirconium ($\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration 20 % de ZrO_2 ,
- 82,8 grammes de nitrate d'yttrium ($\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$) contenant 29,45 % de Y_2O_3 ,
- 71,4 grammes de nitrate de magnésium contenant 15,25 % de MgO ,
- 2,4 grammes de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$) contenant 39,5 % de CeO_2 ,
- 6,6 grammes de nitrate de lithium (LiNO_3) contenant 43,23 % de Li_2O .

Ceci correspond aux concentrations suivantes :

	Mole oxyde	Mole Métal	% oxyde	% métal
ZrO_2	0,974	0,974	67,5	59,45
Y_2O_3	0,108	0,216	7,5	13,18
MgO	0,270	0,270	18,7	16,48
CeO_2	0,005	0,005	0,3	0,3
Li_2O	0,0867	0,1734	6	10,6
Total	1,4437	1,6389		

Le pH du mélange obtenu est de -0,7.

On ajuste le pH de la solution à une valeur stable de 0,8 en y ajoutant 65 g de bicarbonate d'ammonium ($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ par petites quantités et en agitant de façon à éviter un dépassement même local de la valeur critique du pH de 1,0. En effet, à $\text{pH} = 1$, l'hydroxyde de zirconium commence à précipiter.

On complète alors la solution à un kilogramme avec de l'eau déminéralisée.

On réalise alors l'imprégnation d'un tissu de rayonne avec cette solution, puis on confectionne un manchon dur à partir du tissu imprégné et on le soumet à une combustion et à un frittage pour obtenir le manchon dur convenant à l'emploi. On détermine alors l'éclairement du manchon, à l'aide d'un brûleur standard portant le manchon qui émet à l'extrémité d'un tube dont la paroi interne est noircie, en direction d'une phot cellule reliée à un luxmètre.

On obtient ainsi un éclairement de 50 à 53 lux avec une lumière jaunâtre et une durée de vie d'environ 25 heures.

Exemple 2

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution d'imprégnation, mais on ajuste le pH de cette solution au moyen d'une résine anionique, la résine Lewattit MP62 sous forme OH, en l'ajoutant par petites quantités à la solution sous agitation. La quantité requise pour ajuster le pH, c'est-à-dire l'amener de -0,5 à 0,8, est de 500 g. On maintient l'agitation pendant 30 à 45 minutes. On complète ensuite la solution à 1 kg avec de l'eau déminéralisée.

On prépare ensuite le manchon dur candoluminescent de la même façon que dans l'exemple 1, et on constate que ces caractéristiques d'éclairement sont similaires à celui de l'exemple 1 tandis que les caractéristiques de résistance et d'intégrité du réseau sont améliorées. Dans ce cas, la solution présente une meilleure stabilité et donc un rendement d'utilisation plus important.

Exemple 3.

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on ajuste le pH de la solution par addition de carbonate de potassium. La quantité de carbonate de potassium requise pour faire passer le pH de la solution de -0,75 à 0,8 est de 60 g, soit 0,433 mol de K_2O . On ajoute le carbonate par petites quantités sous agitation. Lorsque la valeur de pH = 0,8 est obtenue, on complète la solution à un kilogramme avec de l'eau déminéralisée.

Les concentrations en oxydes et en métaux de la solution, exprimées en % molaires, sont les suivantes :

Oxyde	% Oxyde	% métal
ZrO ₂	51,9	38,9
Y ₂ O ₃	5,75	8,62
MgO	14,38	10,78
CeO ₂	0,27	0,2
Li ₂ O	4,6	6,92
K ₂ O	23,1	34,58

On utilise ensuite la solution pour la fabrication du manchon dur candoluminescent. Celui-ci est réalisé comme dans l'exemple 1.

L'éclairement obtenu avec le manchon est de 60 à 65 lux avec une lumière plus blanche que précédemment. Ce résultat est dû à la présence du potassium (23,1 % en mol de K_2O).

Exemple 4

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on corrige le pH au moyen d'une solution d'acide tungstique et puis on l'ajuste avec du carbonate de potassium. Dans ce but, on dissout 3,4 g d'acide tungstique dans 100 g de solution à 30 % de KOH sous agitation, (soit 0,0136 mol de WO_3 et 0,26 mol de K_2O) à une température de 60°C.

La concentration totale sera de 1,8767 moles d'oxydes soit 2,5044 moles métalliques.

On ajoute alors cette solution à la solution préparée par mélange des différents nitrates comme dans l'exemple 1, ce qui amène son pH de -0,7 à une valeur -0,2 environ. Pour obtenir ensuite le pH souhaitée de 0,8, on ajoute environ 25 g de carbonate de potassium (0,188 mol de K_2O) tout en agitant. On complète ensuite la solution à un kilogramme par addition d'eau déminéralisée.

On réalise ensuite un manchon dur candoluminescent comme dans l'exemple 1.

La solution solide après le frittage a pour composition :

1,4437 moles de (Zr, Y, Mg, Ce) + 0,0136 moles de WO_3 + (0,26 + 0,188 moles de K_2O) soit 1,9053 moles d'oxydes représentant 2,548 moles de métaux.

Exprimé en % molaires dans la solution, on obtient :

Oxyde	% Oxyde	% Métal
ZrO ₂	51,12	38,22
Y ₂ O ₃	5,67	8,48
MgO	14,17	10,6
CeO ₂	0,26	0,2
Li ₂ O	4,55	6,8
WO ₃	0,71	0,53
K ₂ O	23,52	35,17

L'éclairement obtenu avec ce manchon est de 70 à 85 lux avec une lumière blanche et une durée de vie multipliée par 4 par rapport à l'exemple 3.

On obtient donc encore une amélioration de l'éclairement due à la présence de K_2O (23,5 % en mol).

On teste ensuite les propriétés d'éclairement des manchons réalisés dans les exemples 3 et 4, en fonction du temps en heure.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 1 qui représente l'évolution de l'éclairement en fonction du temps.

Sur cette figure, la courbe 1 se rapporte à l'exemple 4, et la courbe 2 se rapporte à l'exemple 3.

La droite en pointillés représente l'éclairement minimum (37 lux) requis pour l'éclairage public urbain.

On constate ainsi que la présence de tungstène et de potassium est favorable non seulement au niveau de l'éclairement mais également de la durée de vie puisque celle-ci est de 135 heures pour le manchon avec W de l'exemple 4 au lieu de 30 heures dans le cas du manchon sans tungstène de l'exemple 3.

A titre comparatif, on peut noter que les caractéristiques d'éclairement initial d'un manchon dur préparé à partir du matériau candoluminescent de FR-A-2 560 604 n'est que de 27 lux.

L'invention permet donc d'atteindre de façon surprenante de meilleurs résultats.

Revendications

1. Matériau candoluminescent formé d'un mélange d'oxydes comprenant en moles :

- 50 à 70 % d'oxyde de zirconium, ZrO_2 ,
- 5 à 8 % d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ,
- 13 à 20 % d'oxyde de magnésium MgO ,
- 4 à 10 % d'oxyde de lithium Li_2O ,
- 0,2 à 0,6 % d'oxyde de cérium CeO_2 , et
- 0 à 25 % d'oxyde de potassium K_2O ,.
- 0 à 1 % d'oxyde de tungstène WO_3 .

2. Procédé de préparation d'un matériau candoluminescent, comprenant les étapes suivantes :

a) préparer une solution de sels de zirconium, d'yttrium, de lithium, de magnésium et de cérium, et ajuster son pH à une valeur de 0,6 à 1, les concentrations en sels de ladite solution étant telles qu'elles correspondent à un mélange d'oxydes ayant la composition molaire suivante :

- 50 à 70 % de ZrO_2 ,
- 5 à 8 % de Y_2O_3 ,
- 13 à 20 % de MgO ,
- 4 à 10 % de Li_2O , et
- 0,2 à 0,6 % de CeO_2 ;

b) imprégner un tissu de filaments combustibles de ladite solution ; et

c) soumettre le tissu imprégné à une combustion pour éliminer le tissu et convertir les sels en oxydes.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel les sels sont des nitrates.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, dans lequel on ajuste le pH de la solution dans l'étape a) par addition de carbonate ou bicarbonate d'ammonium.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, dans lequel on ajuste le pH de la solution dans l'étape a) par addition de carbonate ou bicarbonate de potassium.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel on ajoute tout d'abord à la solution une solution de potasse contenant de l'acide tungstique dont la concentration en acide tungstique est telle qu'elle correspond à l'introduction de 0,2 à 1 % de WO_3 dans le mélange d'oxydes

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, dans lequel on ajuste le pH de la solution dans l'étape a) par traitement sur une résine échangeuse d'anions sous forme OH^- .

8. Utilisation du matériau selon la revendication 1 dans un manchon dur d'éclairage public au gaz.

5

10

15

20

25

30

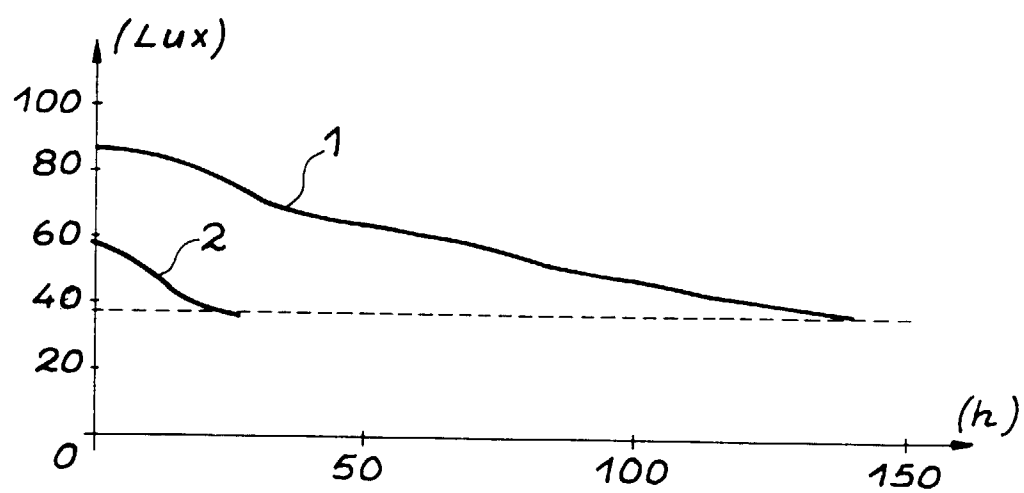
35

40

45

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 0877

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
A,D	FR 2 560 604 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 6 septembre 1985 * le document en entier *	1,2,8	F21H1/02
A,D	US 5 124 286 A (EDGAR) 23 juin 1992 * le document en entier *	1,2,8	
A,D	FR 2 518 218 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 17 juin 1983 * le document en entier *	1,2,8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
			F21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 juillet 1998	Examineur De Mas, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03 B2 (P04C02)