



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 990 691 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.04.2000 Patentblatt 2000/14

(51) Int. Cl.⁷: **C09K 11/08, H01J 61/44**

(21) Anmeldenummer: **99119226.1**

(22) Anmeldetag: **28.09.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.09.1998 DE 19844879**

(71) Anmelder:
**Patent-Treuhand-Gesellschaft
für elektrische Glühlampen mbH
81543 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schneider, Wolfgang
86368 Gersthofen (DE)**
• **Zachau, Martin, Dr.
82269 Geltendorf (DE)**
• **Kummer, Franz, Dr.
80797 München (DE)**

(54) **Leuchtstoffmischung und Leuchtstofflampe für Lebensmittelbeleuchtung**

(57) Beschrieben wird eine neue Leuchtstoffmischung für eine Spezialleuchtstofflampe zur Beleuchtung von Lebensmitteln, insbesondere Fleisch- und Wurstwaren. Durch eine Mischung von Halophosphatleuchtstoffen mit einem Rotleuchtstoff mit einem Emissionsmaximum nahe 625 nm und durch optionale Zugabe eines schmalbandigen Grünleuchtstoffs lassen sich gute Schönungswirkungen und unterschiedliche spezielle Farbwiedergabeindizes in einem breiten Bereich einstellen.

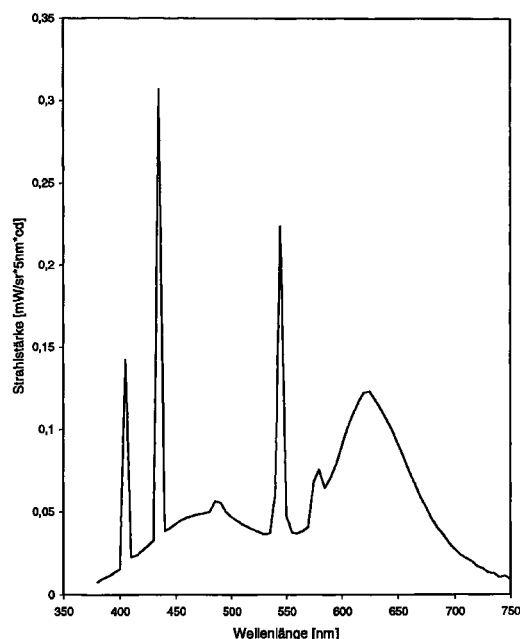


Fig. 2

EP 0 990 691 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Leuchtstoffmischungen für Leuchtstofflampen, die vorzugsweise für die Beleuchtung von Fleisch- und Wurstwaren dienen, jedoch auch für die Beleuchtung anderer Lebensmittel geeignet sind.

[0002] Bei der Präsentation und dem Verkauf solcher Waren ist der subjektive Eindruck des Betrachters bzw. Käufers stark von dem farblichen Erscheinungsbild der präsentierten Fleisch- und Wurstwaren abhängig. Um ihnen ein möglichst frisches und damit als appetitlich empfundenes Aussehen zu verleihen, werden zur Beleuchtung entsprechender Präsentations- und Verkaufstheken Leuchtstofflampen mit besonderen Farbwiedergabe-Eigenschaften eingesetzt. Ein kommerzielles Beispiel ist die Leuchtstofflampe „OSRAM F 76 Nature de Luxe“.

[0003] Bei der Lagerung von Fleisch und Wurstwaren geht das natürliche Reflexionsvermögen in den Randbereichen des sichtbaren Spektralbereichs, also im blauen und tiefroten Bereich, allmählich zurück. Dieses Nachlassen des Reflexionsvermögens kann für das Auge des Betrachters durch eine gegenüber Leuchtstofflampen für die Allgemeinbeleuchtung überhöhte Emission in den entsprechenden Bereichen blau und tiefrot kompensiert werden. Man spricht hierbei von einem Schönungseffekt.

[0004] Eine quantitative Bewertung dieses Schönungseffekts ist gemäß DIN 10504 durch einen speziellen Farbwiedergabeindex für Fleisch R_{FF} möglich. Dabei wird aus der gemessenen Spektralverteilung einer Lampe berechnet, wie stark sich der Farbeindruck einer bestimmten Testfarbe, die das idealisierte Reflexionsvermögen von frischem Fleisch wiedergibt und ebenfalls in DIN 10504 definiert ist, verändert. Bei farbrichtiger Wiedergabe hat der Index R_{FF} einen Wert von 100, mit zunehmendem Schönungseffekt nimmt der Wert ab. Nach DIN 10504 soll der Index R_{FF} den Wert von 65 nicht unterschreiten, um keine irreführende Überdeckung lebensmittelhygienischer Mängel zu erlauben. Dennoch besteht auf dem Markt eine unverkennbare Tendenz zum Einsatz auch von Lampen, die einen noch stärkeren Schönungseffekt zeigen.

[0005] Zur Erzielung des Schönungseffekts ist eine erhöhte Emission der Leuchtstofflampe im blauen und im tiefroten Bereich des Spektrums notwendig. Eine Leuchtstoffmischung, die nur zu Emission in diesen Bereichen führt, würde allerdings einen viel zu starken Schönungseffekt bei Fleisch und Wurstwaren ergeben. Außerdem hätte das Licht einer solchen Lampe eine purpurne Farbe und wäre zur Beleuchtung anderer Lebensmittel völlig ungeeignet. Es muß deshalb von den Leuchtstoffen auch ein ausreichender Emissionsanteil in den anderen Spektralbereichen, also im grünen und gelben, mitgeliefert werden. Das läßt sich am einfachsten durch die anteilige Verwendung von Halophosphat-Leuchtstoffen erreichen.

[0006] Die Halophosphate sind seit rund 50 Jahren Standardleuchtstoffe der Lampenindustrie und z.B. in dem Buch von K. H. Butler: „Fluorescent Lamp Phosphors“ (The Pennsylvania State University Press 1980), ausführlich beschrieben. Die Halophosphate leiten sich vom Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ab. Durch Dotierung mit dreiwertigem Antimon (Sb^{3+}) und zweiwertigem Mangan (Mn^{2+}) wird dieses Material lumineszenzfähig. Die Aktivierung mit Sb^{3+} führt zu einer blauen Emission, die aus einer breiten Bande mit einem Maximum bei etwa 475 nm mit einer Halbwertsbreite von etwa 135 nm besteht. Mn^{2+} führt zu einer orangegelben Lumineszenz mit dem Maximum bei etwa 580 nm und einer Halbwertsbreite von etwa 80 nm. Die Lumineszenzfarbe der Halophosphate wird von ihrem Mangangehalt bestimmt. Ist das Halophosphat nur mit Sb oder mit Sb und sehr wenig Mn ($< 0,5$ Mol% bezogen auf Ca) dotiert, so ergibt sich eine blaue Emission. Mit steigendem Mn-Gehalt erhält man eine weiße und dann zunehmend gelbliche Strahlung. Für Halophosphate, die Licht bestimmter Farbtemperaturen liefern, sind international einheitliche Bezeichnungen gebräuchlich, und zwar

Halophosphat "Daylight" für Farbtemperatur > 5000 K (ca. 1 Mol% Mn),

Halophosphat "Cool White" für Farbtemperatur 4000 K (ca. 2 Mol% Mn),

Halophosphat "White" für Farbtemperatur 3500 K (ca. 2,5 Mol% Mn) und

Halophosphat "Warm White" für Farbtemperatur 3000 K (> 3 Mol% Mn).

[0007] Die zwei Strahlungsbanden des Sb^{3+} und Mn^{2+} der Halophosphate eignen sich in Leuchtstofflampen für Fleisch- und Wurstwaren als gewünschte Emissionen im blauen und gelbgrünen Spektralbereich. Durch Auswahl eines oder mehrerer Halophosphat-Leuchtstoffe mit geeigneten Farbtemperaturen lassen sich die Anteile der zwei Emissionsbanden günstig einstellen. Es muß nun noch die erwünschte erhöhte Emission im tiefroten Bereich hinzugefügt werden. In bekannter Weise werden dazu bestimmte Leuchtstoffe, die eine tiefrote Emission mit einem Maximum bei etwa 650 nm aufweisen, in relativ großer Menge von über 20 % zugesetzt. Es handelt sich dabei um mit vierwertigem Mangan aktiviertes Magnesiumarsenat oder Magnesiumfluorogermanat. Die Emission des letzteren ist in Figur 1 dargestellt.

[0008] Der Magnesiumarsenat-Leuchtstoff ist wegen seines Arsengehalts aus Umweltschutzgründen nachteilig (und wird heute nicht mehr verwendet). Dieses Problem besteht nicht bei dem Magnesiumfluorogermanat-Leuchtstoff; jedoch ist er - jedenfalls bei Verwendung in größerer Menge - wegen der hohen Kosten des enthaltenen Germaniums nachteilig. Ein weiterer Nach-

teil ist, daß dieser Leuchtstoff Anlaß zu fehlerhaften - rissigen und körnigen - Leuchtstoffschichten gibt, wenn die Beschichtung der Lampen (wie heute bevorzugt) mit Leuchtstoffsuspensionen auf Wasserbasis durchgeführt wird.

[0009] Die zwei heute in der Leuchtstofflampentechnik gebräuchlichsten Leuchtstoffe mit roter Emission sind das mit Europium aktivierte Yttriumoxid und das mit Zinn aktivierte Strontium-Magnesium-Orthophosphat. Die Emissionsspektren dieser beiden Leuchtstoffe sind ebenfalls in Figur 1 dargestellt. Beide Leuchtstoffe sind aber bekanntermaßen nicht geeignet für Lampen zur vorzugsweisen Beleuchtung von Fleisch- und Wurstwaren, da mit ihnen kein ausreichender Schönungeffekt erzielt wird.

[0010] Der Erfindung liegt somit das technische Problem zugrunde, eine Leuchtstoffmischung und eine Leuchtstofflampe vorzugsweise für die Beleuchtung von Fleisch- und Wurstwaren anzugeben, die die Erzielung eines relativ ausgeprägten Schönungeffekts bei guten sonstigen technischen Eigenschaften erlaubt.

[0011] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch eine Leuchtstoffmischung wie sie in Anspruch 1 aufgeführt ist. Eine günstige Wahl für einen solchen Rotleuchtstoff stellt ein mit Mn^{2+} -aktiviertes Pentaborat dar, wie es in der europäischen Patentschrift 0 023 068 beschrieben wird. Das Spektrum dieses Pentaboratleuchtstoffs ist ebenfalls in Figur 1 wiedergegeben.

[0012] Es ist zunächst überraschend, daß mit dem Pentaborat ein deutlicher Schönungeffekt erzielt werden kann, während das mit dem zinnaktivierten Orthophosphat nicht möglich ist, obwohl beide Leuchtstoffe ihre maximale Emission bei praktisch gleicher Wellenlänge aufweisen. Die Ursache des unterschiedlichen Schönungeffekts scheint darin zu liegen, daß durch die größere Breite der Emissionsbande des Orthophosphats zuviel gelbe Strahlungsanteile mitgeliefert werden.

[0013] Wenn eine relativ starke Schönung, also Werte des speziellen Farbwiedergabeindex für Fleisch unter etwa 75, angestrebt werden, so ist es erfindungsgemäß von Vorteil, außerdem einen schmalbandigen Grünleuchtstoff zuzusetzen, wobei die Kombination der anderen Leuchtstoffkomponenten so angepaßt wird, daß sich der Farbort der Lampe nicht verändert. Unter dem Begriff „schmalbandig“ wird hier insbesondere eine Halbwertsbreite von 50 nm und darunter verstanden.

[0014] Bei diesem Verfahren nimmt mit steigenden Anteil an Grünleuchtstoff der Schönungeffekt zu. Dieses Ergebnis ist deswegen überraschend, weil eine Verstärkung der Schönungswirkung ja eine Verstärkung des tiefroten und blauen Bereichs und eben nicht einer grünen Komponente nahelegt. Die Untersuchungen der Erfinder haben ergeben, daß sich, um den Zielfarbort beizubehalten, zur Kompensation der Grünkomponente die Mengenanteile der anderen Bestandteile der Leuchtstoffmischung so anpassen lassen, daß sich

eine Erhöhung der Schönungswirkung und eine Erniedrigung des speziellen Farbwiedergabeindex R_{FF} ergibt, ohne einen zu starken Purpurstich und eine dementsprechend verschlechterte Farbwiedergabequalität in Kauf nehmen zu müssen.

[0015] Hierzu geeignete Grünleuchtstoffe sind z.B. manganaktiviertes Zinksilikat (Willemit) oder die für Dreibandenlampen bekannten, mit Terbium aktivierten Leuchtstoffe Cermagnesiumaluminat (CAT), Lanthanphosphat (LAP) oder Cermagnesiumpentaborat (CBT). Auch andere terbiumaktivierte Leuchtstoffe sind geeignet. Dabei sind geringe Mengen des Grünleuchtstoffs von kleiner/gleich 20 Gew. % ausreichend und bevorzugt. Weiter bevorzugt ist ein Anteil von kleiner/gleich 10 Gew. % Der optimale Anteil an Grünleuchtstoff hängt bei gegebener einzustellender Schönungswirkung (R_{FF}) vom Zielfarbort ab. Je größer die y - Koordinaten des Zielfarbortes, desto größer der optimale Anteil des Grünleuchtstoffs. Für bestimmte Anwendungen und Zielfarborte ist ein Anteil Grünleuchtstoff von 0 Gew. % bevorzugt wobei die Leuchtstoffmischung eine Komponente weniger enthält und die Fertigung vereinfacht und verbilligt wird.

[0016] Der bevorzugte Anteil an Halophosphat-Leuchtstoff bzw. der Mischung der Halophosphat-Leuchtstoffe an der gesamten Leuchtstoffmischung beträgt 20 - 80 Gew. %, bevorzugt 30 - 60 Gew. %.

[0017] Die erfindungsgemäß bevorzugten Anteilewerte des beschriebenen manganaktivierten Pentaborats sind 20 - 80 Gew. %, bevorzugt 40 - 65 Gew. %.

[0018] Bei diesen Angaben wird davon ausgegangen, daß die Leuchtstofflampe mit einer einheitlichen Schicht aus der erfindungsgemäßen Leuchtstoffmischung beschichtet wird. Es ist aber auch Stand der Technik, Leuchtstofflampen nacheinander mit 2 jeweils dünneren Leuchtstoffschichten zu versehen. Hierbei werden die Schichtdicken üblicherweise so gewählt, daß die innere, der Entladung nähere Schicht etwa 80 - 90 % der UV-Anregungsstrahlung absorbiert und die äußere den Rest. Der Vorteil dieser Methode liegt einmal in den günstigeren Trocknungsbedingungen: 2 dünne Schichten nacheinander lassen sich leichter trocknen als eine dicke. Es läßt sich aber auch eine Einsparung an teuren Leuchtstoffen erzielen: Wenn als äußere Schicht ein preiswerter Leuchtstoff gewählt wird und die teureren Leuchtstoffe die innere Schicht bilden, so benötigt man zur Erzielung des gleichen Spektrums von letzteren weniger, als wenn eine einheitliche Mischung für die gesamte Schichtdicke gewählt würde.

[0019] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, die erfindungsgemäßen Lampen in einer solchen Doppelschichttechnik herzustellen. Es wird zunächst preiswertes Halophosphat als äußere Leuchtstoffschicht aufgebracht und dann als innere Schicht die Mischung der restlichen Komponenten, also des bzw. der übrigen Halophosphate, des manganaktivierten Pentaborats und gegebenenfalls einer geringen Menge eines

schmalbandigen Grünleuchtstoffs.

[0020] Festzustellen ist schließlich, daß die Erfindung den Zusatz weiterer Leuchtstoffe nicht grundsätzlich ausschließt, insbesondere nicht den Zusatz der eingangs erwähnten mit vierwertigem Mangan aktivierten tiefroten Leuchtstoffe. Dabei können jedoch die Mengen an diesen Leuchtstoffen reduziert werden, was gegenüber dem Stand der Technik von großem Vorteil ist. Bevorzugt ist es jedoch, auf den Zusatz der eingangs beschriebenen mit Mn^{4+} aktivierten Leuchtstoffe ganz zu verzichten.

[0021] Erfindungsgemäß sind weiter alle Leuchtstofflampen, bei denen inerte, d.h. nicht lumineszierende Materialien der oder den Leuchtstoffschicht(en) beige-mischt sind. Ebenso erfindungsgemäß sind Leuchtstofflampen, bei denen zusätzliche Schichten aus inerten Materialien aufgetragen sind, insbesondere Leuchtstofflampen mit einer dünnen Schicht Metalloxid, insbesondere γ - Aluminiumoxid zwischen Glas und Leuchtstoffschicht.

[0022] Im Folgenden werden nun zwei konkrete Ausführungsbeispiele für die Erfindung beschrieben.

[0023] Bei dem ersten Ausführungsbeispiel wurde eine Leuchtstofflampe L 36W in üblicher Weise mit einer einheitlichen Mischung aus folgenden Leuchtstoffen beschichtet:

37,5 Gew.% blaues Halophosphat mit 0 Mol % Mn

10,0 Gew.% warmweißes Halophosphat mit 3,7 Mol % Mn

50,5 Gew.% Mn^{2+} -aktiviertes Pentaborat

2,0 Gew.% Tb-aktiviertes Cermagnesiumaluminat

[0024] Damit wird ein spezieller Farbwiedergabeindex R_{FF} von 67 erzielt. Dieser Wert liegt knapp über dem Richtwert von 65 nach DIN 10504. Es ist jedoch erfindungsgemäß durchaus möglich, auch R_{FF} -Werte bis hinab zu 45 einzustellen. Von der Vorgabe nach DIN 10504 abgesehen, sind für die Erfindung R_{FF} -Werte zwischen 70 und 45 bevorzugt.

[0025] Als weiteres Ausführungsbeispiel wird eine Lampe in Doppelschichtausführung beschrieben. In der Leuchtstofflampe L 36W (120 cm Länge, 26 mm Durchmesser) wird zunächst eine Schicht von warmweißem Halophosphat (3,7 Mol % Mn) mit einem Schichtgewicht von 1,1 mg/cm² aufgebracht. Anschließend werden als zweite Schicht 2,5 mg/cm² der folgenden Leuchtstoffmischung aufgebracht:

48,3 Gew.% blaues Halophosphat mit 0 Mol % Mn

1,9 Gew.% warmweißes Halophosphat mit 3,7 Mol % Mn

48,8 Gew.% Mn^{2+} -aktiviertes Pentaborat

1,0 Gew.% Tb-aktiviertes Cermagnesiumaluminat

[0026] An der fertiggestellten Lampe wurde ein spezieller Farbwiedergabeindex R_{FF} von 70 ermittelt.

[0027] Insgesamt, d.h. über beide Schichten gemittelt, enthält die Leuchtstoffschicht dieser Lampe 64,3 Gew.% an preiswerten Halophosphat-Leuchtstoffen (blau + warmweiß), während bei dem ersten Ausführungsbeispiel in Einschichttechnik der Anteil an preiswerten Halophosphat-Leuchtstoffen nur 47,5 Gew.% ausmacht. Der wirtschaftliche Vorteil der Doppelschichtausführung ist also unmittelbar ersichtlich.

[0028] Das Emissionsspektrum dieser Leuchtstofflampe ist in Figur 2 dargestellt.

Patentansprüche

1. Leuchtstoffmischung für Leuchtstofflampen zur Beleuchtung von Lebensmitteln, insbesondere Fleisch- und Wurstwaren, mit mindestens:
 - einem Halophosphat-Leuchtstoff mit festem Mn^{2+} -Gehalt oder einer Mischung mehrerer Halophosphat-Leuchtstoffe mit unterschiedlichem Mn^{2+} -Gehalt und
 - einem rot lumineszierenden Leuchtstoff mit einem Emissionsmaximum nahe 625 nm und einer Halbwertsbreite der Emission von weniger als 100 nm.
2. Leuchtstoffmischung nach Anspruch 1, bei der die Halbwertsbreite des rot lumineszierenden Leuchtstoffs zwischen 65 und 85 nm liegt.
3. Leuchtstoffmischung nach Anspruch 1 mit einer Zumischung eines schmalbandig emittierenden Grünleuchtstoffs mit einer Emissions-Halbwertsbreite von kleiner/gleich 50 nm.
4. Leuchtstoffmischung nach Anspruch 3, bei der der Anteil des Grünleuchtstoffs 20 Gew.% oder weniger beträgt.
5. Leuchtstoffmischung nach Anspruch 3, bei der der Anteil des Grünleuchtstoffs 10 Gew.% oder weniger beträgt.
6. Leuchtstoffmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der der Gewichtsanteil des bzw. der Halophosphat-Leuchtstoffe an der gesamten Leuchtstoffmischung zwischen 20 - 80 Gew. % beträgt.
7. Leuchtstoffmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der der Gewichtsanteil des bzw. der Halophosphat-Leuchtstoffe an der gesamten Leuchtstoffmischung zwischen 30 - 60 Gew. %

beträgt.

8. Leuchtstoffmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der der rot lumineszierende Leuchtstoff ein Mn^{2+} -aktiviertes Pentaborat ist. 5
9. Leuchtstoffmischung nach Anspruch 8, bei der das Mn^{2+} -aktivierte Pentaborat in einer Menge von 20 - 80 Gew.%, bezogen auf die gesamte Leuchtstoffmischung, vorliegt. 10
10. Leuchtstoffmischung nach Anspruch 8, bei der das Mn^{2+} -aktivierte Pentaborat in einer Menge von 40 - 65 Gew.%, bezogen auf die gesamte Leuchtstoffmischung, vorliegt. 15
11. Leuchtstoffmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche in Verbindung mit Anspruch 3, bei der der Grünleuchtstoff Tb-aktiviertes Cermagnesiumaluminat ist. 20
12. Leuchtstoffmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche in Verbindung mit Anspruch 3, bei der der Grünleuchtstoff Mn-aktiviertes Zinksilikat (Willemit) ist. 25
13. Leuchtstofflampe beschichtet mit einer Leuchtstoffmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche. 30
14. Leuchtstofflampe nach Anspruch 13, bei der die Leuchtstoffmischung aus zwei Schichten besteht, wobei die von der Gasentladung abgewandte Schicht im wesentlichen aus dem bzw. der Mischung der mehreren Halophosphatleuchtstoffe und die der Gasentladung zugewandte Schicht im wesentlichen aus den restlichen Komponenten der Leuchtstoffmischung besteht. 35
15. Leuchtstofflampe nach Anspruch 13 oder 14, bei der nicht-lumineszierendes Material der Leuchtstoffmischung zugemischt ist und/oder als zusätzliche eigene Schicht aufgebracht wird. 40

45

50

55

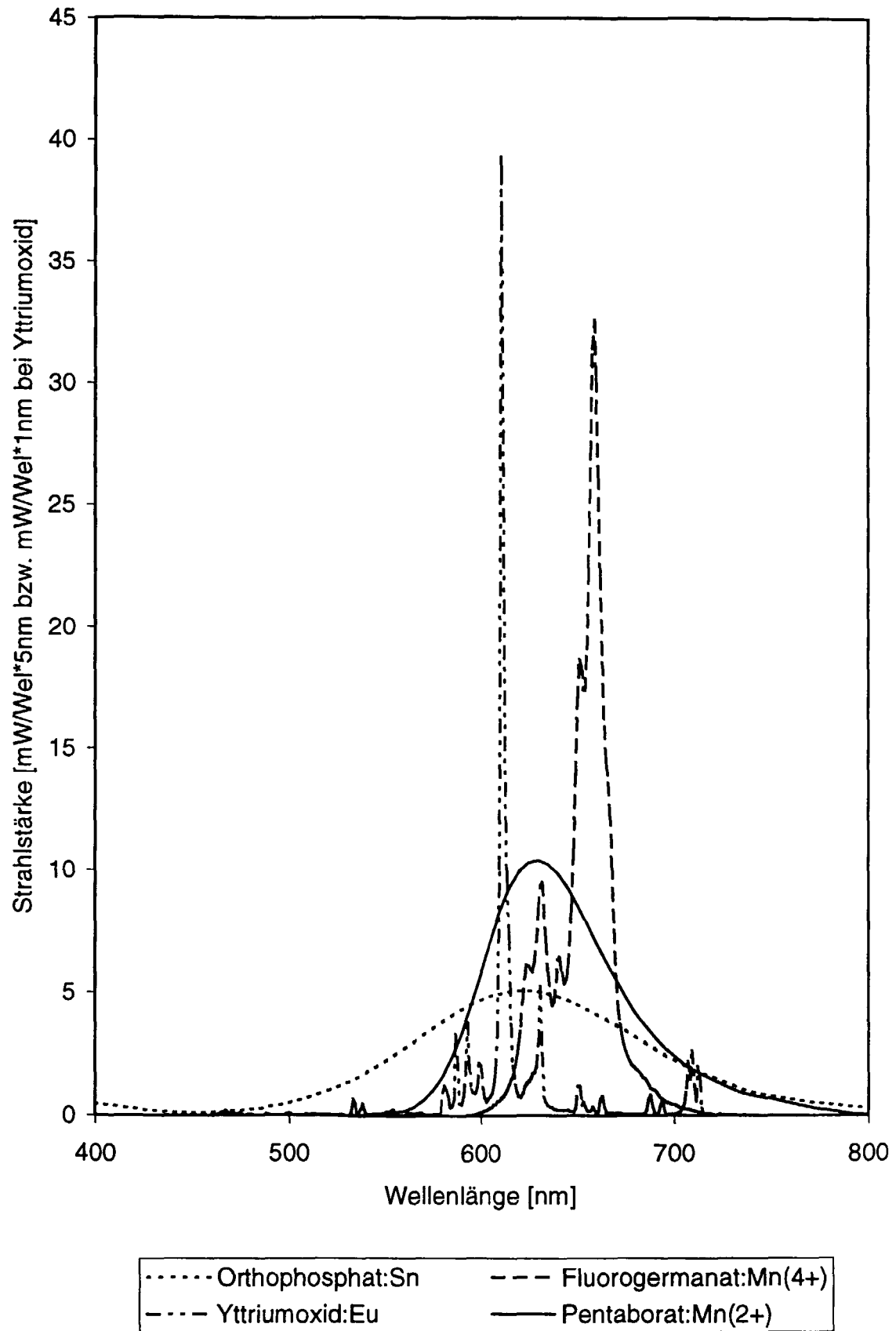
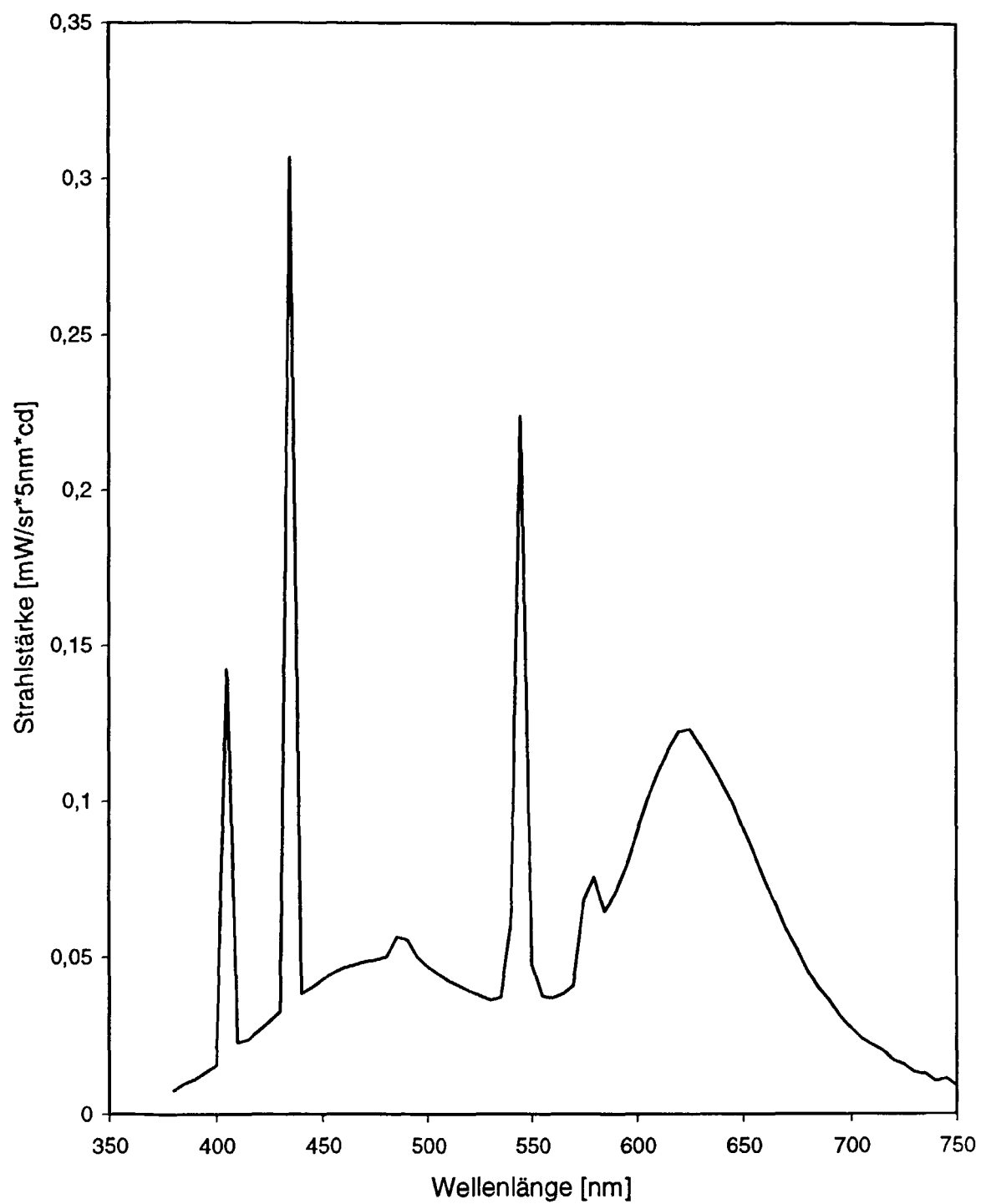


Fig. 1

**Fig. 2**