



(11) **EP 1 985 717 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.10.2008 Patentblatt 2008/44

(51) Int Cl.:
C22C 7/00 (2006.01) **H01J 61/20 (2006.01)**
H01J 61/24 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07008717.6**

(22) Anmeldetag: **28.04.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **Umicore AG & Co. KG
63457 Hanau-Wolfgang (DE)**

(72) Erfinder:

- **Ptaschek, Georg
61200 Melbach (DE)**
- **Di Vincenzo Calogero
63454 Hanau-Mittelbuchen (DE)**

(54) Amalgamkugeln für Energiesparlampen und ihre Herstellung

(57) Energiesparlampen enthalten in einem Gasentladungskolben eine Gasfüllung aus Quecksilberdampf und Argon. Für das Füllen des Gasentladungskolben mit Quecksilber werden Amalgamkugeln eingesetzt. Es wird ein Zinnamalgam mit einem hohen Gewichtsanteil von Quecksilber zwischen 30 und 70 Gew.% vorgeschlagen. Wegen des hohen Quecksilbergehaltes weisen die

Amalgamkugeln an der Oberfläche flüssige Amalgamphasen auf. Durch Beschichten der Kugeln mit einem Zinnpulver werden die flüssigen Amalgamphasen an der Oberfläche in ein festes Amalgam mit hohem Zinngehalt überführt. Hierdurch wird ein Verkleben der Amalgamkugeln bei der Lagerung und Verarbeitung verhindert.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Amalgamkugeln für die Einbringung von Quecksilber in moderne Energiesparlampen.

5 [0002] Moderne Energiesparlampen vom TFL- (Tube Fluorescent Lamp) oder CFL-Typ (Compact Fluorescent Lamp) gehören zu den Niederdruck-Gasentladungslampen. Sie bestehen aus einem Gasentladungskolben, der mit einer Mischung aus Quecksilberdampf und Argon gefüllt und innen mit einem fluoreszierenden Leuchtstoff beschichtet ist. Die im Betrieb emittierte Ultravioletstrahlung des Quecksilbers wird von der Leuchtstoff-Beschichtung durch Fluoreszenz in sichtbares Licht umgewandelt. Die Lampen werden daher auch als Fluoreszenzlampen bezeichnet.

10 [0003] Das für den Betrieb der Lampen benötigte Quecksilber wurde früher als flüssiges Metall in die Gasentladungskolben dosiert. Seit langem ist es jedoch bekannt, das Quecksilber in Form von Amalgamkugeln in die Gasentladungskolben einzubringen. Dies erleichtert die Handhabung des toxischen Quecksilbers und erhöht die Genauigkeit der Dosierung.

15 [0004] Die US 4,145,634 beschreibt die Verwendung von Amalgampellets mit 36 Atom-% Indium, die wegen des hohen Quecksilbergehalts schon bei Raumtemperatur hohe flüssige Anteile enthalten. Die Pellets neigen daher zum Verkleben, wenn sie untereinander Kontakt bekommen. Durch Beschichten der Pellets mit geeigneten Materialien in Pulverform kann das verhindert werden. Vorgeschlagen werden stabile Metalloxide (Titanoxid, Zirkonoxid, Siliziumdioxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid), Graphit, Glaspulver, Phosphore, Borax, Antimonoxid und Metallpulver, die kein Amalgam mit Quecksilber bilden (Aluminium, Eisen und Chrom).

20 [0005] Die WO 94/18692 beschreibt die Verwendung von Pellets aus Zinkamalgam mit 5 bis 60, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, Quecksilber. Zur Fertigung von sphäroidalen Amalgampellets wird das in der US 4,216,178 beschriebene Verfahren verwendet, bei dem das geschmolzene Amalgam durch eine zu Vibrationen angeregte Auslaufdüse in kleine Tropfen zerteilt und in einem Kühlmedium unter die Erstarrungstemperatur abgekühlt wird. Die Pellets werden gemäß der WO 94/18692 nicht beschichtet.

25 [0006] Zur Herstellung von Amalgamkugeln aus der Schmelze muß das Amalgam auf eine Temperatur erwärmt werden, bei der das Amalgam vollständig aufgeschmolzen ist. Das ist bei einem Zinkamalgam erst bei einer Temperatur oberhalb von 420 °C mit Sicherheit gewährleistet. Diese hohen Verarbeitungstemperaturen machen wegen des damit verbundenen hohen Dampfdrucks von Quecksilber entsprechende Sicherheitsvorkehrungen wegen der Toxizität des Quecksilbers notwendig.

30 [0007] Die JP 2000251836 beschreibt für die Herstellung von Fluoreszenzlampen die Verwendung von Amalgampellets aus Zinnamalgam. Das Zinnamalgam weist bevorzugt nur einen geringen Quecksilbergehalt auf mit einem Zinn/Quecksilber-Atomverhältnis zwischen 90-80 : 10-20. Dies entspricht einem Quecksilbergehalt von 15,8 bis 29,7 Gew.-%. Die JP 2000251836 macht keine Angaben darüber, wie aus dem Amalgam kugelförmige Pellets hergestellt werden.

35 [0008] Nachteilig bei dem in der JP 2000251836 beschriebenen Zinnamalgam ist der geringe Quecksilbergehalt. Das macht relativ große Amalgamkugeln notwendig, wenn eine bestimmte Menge von Quecksilber in die Entladungslampen eingebracht werden soll. Wegen der auch bei Energiesparlampen zunehmenden Miniaturisierung kann dies zu Problemen bei der Konstruktion und Fertigung der Lampen führen.

40 [0009] Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, Amalgamkugeln aus Zinnamalgam zur Verfügung zu stellen, die einen hohen Quecksilbergehalt aufweisen und ohne Gefährdung der menschlichen Gesundheit sicher gelagert und bei der Herstellung von Energiesparlampen eingesetzt werden können.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch Amalgamkugeln aus einem Zinnamalgam, welches einen Quecksilbergehalt zwischen 30 und 70 Gew.-% aufweist. Bevorzugt weisen die Amalgamkugeln einen Quecksilbergehalt von 30 bis 60 und insbesondere von 40 bis 55 Gew.-% auf.

45 [0011] Die Kugeln können nach einem in der EP 1381485 B1 beschriebenen Verfahren aus einer Schmelze des Amalgams hergestellt werden. Hierzu wird das vollständig aufgeschmolzene Amalgam in ein Kühlmedium mit einer Temperatur unterhalb der Erstarrungstemperatur des Amalgams eingetropft. Vorteilhaft ist hierbei, daß Zinnamalgam schon bei Temperaturen unterhalb von 230 °C vollständig aufschmelzen. Der Aufwand für die Gewährleistung der Arbeitsplatzsicherheit bei der Herstellung der Zinnamalgam-Kugeln ist daher deutlich geringer als im Falle der Zinkamalgam-Kugeln.

50 [0012] Für die Zwecke der Erfindung sind Amalgamkugeln mit Durchmessern zwischen 50 und 2000, bevorzugt zwischen 500 und 1500 µm geeignet.

[0013] Es hat sich gezeigt, daß auf der Oberfläche der so hergestellten Amalgamkugeln flüssige Phasen auftreten, so daß die Kugeln bei Lagerung und Handhabung miteinander verkleben, wenn keine Maßnahmen dagegen unternommen werden. Das Verkleben kann zum Beispiel verhindert werden, wenn die Amalgamkugeln bei Temperaturen unter 8 °C gelagert und verarbeitet werden. Für die Lagerung wird eine Temperatur von -18 °C bevorzugt.

55 [0014] Die Neigung der Amalgamkugeln zum Verkleben kann unterbunden werden, wenn die Kugeln mit einem Pulver eines Metalls beschichtet werden, welches mit Quecksilber ein Amalgam bildet. Durch die Amalgamierung des Metallpulvers bildet sich auf den Kugeln eine Oberflächenschicht mit einem geringen Quecksilbergehalt aus, die bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen der Amalgamkugeln keine flüssigen Phasen mehr enthält und somit die Klebefrei-

gung gegenüber den unbehandelten Kugeln unterbindet.

[0015] Das für die Beschichtung eingesetzte Metallpulver sollte keine Teilchen mit einem Korndurchmesser größer als 100 µm enthalten. Teilchen mit größeren Korndurchmessern amalgamieren nur unvollständig und führen zu einer rauen Oberfläche der Kugeln, die eine Dosierung der Kugeln erschwert. Bevorzugt wird eine Metallpulver verwendet, dessen Pulverteilchen einen Korndurchmesser von kleiner als 80 µm aufweisen. Als geeignete Metalle haben sich Zinn und Zink erwiesen. Zinn ist dabei bevorzugt.

[0016] Zur Beschichtung der Amalgamkugeln mit dem Metallpulver können die Kugeln zum Beispiel in einem rotierenden Kessel vorgelegt und unter ständigem Umwälzen mit dem Metallpulver bestreut werden, bis kein Verkleben der Kugeln mehr feststellbar ist.

[0017] Zur weiteren Erläuterung der Erfindung dient die folgende Tabelle. Sie zeigt berechnete Werte für die Gesamtmasse (Sn+Hg) und die Quecksilbermasse (Hg) von Zinnamalgam-Kugeln in Abhängigkeit vom Durchmesser der Kugeln und für Zinnamalgam mit Quecksilbergehalten zwischen 20 und 50 Gew.-%. In der Tabelle sind außerdem die Dichten ρ der verschiedenen Amalgame angegeben, wie sie für die Berechnungen verwendet wurden.

[0018] Durch Verwendung von Zinnamalgam mit hohen Quecksilbergehalten kann mit Kugeln gleichen Durchmessers deutlich mehr Quecksilber in die Gasentladungskolben eingebracht werden als mit einem Zinnamalgam mit geringem Quecksilbergehalt von nur 20 Gew.-%. So enthalten Amalgamkugeln aus einem SnHg50 mit 50 Gew.-% Quecksilber etwa die dreifache Masse an Quecksilber wie Amalgamkugeln aus SnHg20 mit nur 20 Gew.-% Quecksilber.

Tabelle: Gesamtmasse und Quecksilbermasse in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser für Zinnamalgam-Kugeln mit Quecksilbergehalten zwischen 20 und 50 Gew.-%

\emptyset [mm]	SnHg20 $\rho = 8,05 \text{ g/cm}^3$		SnHg30 $\rho = 8,48 \text{ g/cm}^3$		SnHg40 $\rho = 8,96 \text{ g/cm}^3$		SnHg50 $\rho = 9,5 \text{ g/cm}^3$	
	Sn+Hg [mg]	Hg [mg]	Sn+Hg [mg]	Hg [mg]	Sn+Hg [mg]	Hg [mg]	Sn+Hg [mg]	Hg [mg]
0,70	1,45	0,29	1,5	0,46	1,6	0,64	1,7	0,85
0,80	2,16	0,43	2,3	0,68	2,4	0,96	2,5	1,27
0,90	3,07	0,61	3,2	0,97	3,4	1,37	3,6	1,81
1,00	4,21	0,84	4,4	1,33	4,7	1,88	5,0	2,49
1,10	5,61	1,12	5,9	1,77	6,2	2,50	6,6	3,31
1,20	7,28	1,46	7,7	2,30	8,1	3,24	8,6	4,30
1,30	9,26	1,85	9,7	2,92	10,3	4,12	10,9	5,46
1,40	11,56	2,31	12,2	3,65	12,9	5,15	13,6	6,82
1,50	14,22	2,84	15,0	4,49	15,8	6,33	16,8	8,39

Patentansprüche

1. Amalgamkugeln für Fluoreszenzlampen,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Amalgamkugeln ein Zinnamalgam mit einem Zinngehalt zwischen 30 und 70 Gew.-% enthalten.
2. Amalgamkugeln nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kugeln mit einem Pulver eines Metalls beschichtet sind, welches mit Quecksilber ein Amalgam bildet.
3. Amalgamkugeln nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Pulverteilchen einen Korndurchmesser kleiner als 100 µm aufweisen.
4. Amalgamkugeln nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Pulver aus Zinn oder Zink besteht.

5. Amalgamkugeln nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kugeln einen Durchmesser zwischen 50 und 2000 µm aufweisen.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung der Amalgamkugeln nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Amalgam vollständig aufgeschmolzen wird und die Schmelze in ein Kühlmedium mit einer Temperatur unterhalb der Erstarrungstemperatur des Amalgams eingetrofpt wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Amalgamkugeln bei Raumtemperatur unter ständigem Umwälzen mit einem Pulver eines Metalls bestreut werden, welches mit Quecksilber ein Amalgam bildet, bis kein Verkleben der Kugeln mehr feststellbar ist.
- 15 8. Verwendung der Amalgamkugeln nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für die Herstellung von Fluoreszenzlampen.

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	JP 2000 251836 A (MATSUGAKI YAKUHIN KOGYO KK) 14. September 2000 (2000-09-14) * Zusammenfassung * -----	1-8	INV. C22C7/00 H01J61/20 H01J61/24
A	US 2006/006784 A1 (TAKAHARA YUICHIRO [JP] ET AL) 12. Januar 2006 (2006-01-12) * Absätze [0121], [0225], [0228] - [0230] * -----	1-8	
A	US 2005/265018 A1 (YASUDA TAKEO [JP] ET AL) 1. Dezember 2005 (2005-12-01) * Absätze [0056] - [0060], [0099] * -----	1-8	
A	US 4 071 288 A (EVANS GEORGE S ET AL) 31. Januar 1978 (1978-01-31) * Spalte 4, Zeile 53 - Spalte 5, Zeile 2 * -----	1-8	
A	EP 0 136 866 A2 (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO [JP]) 10. April 1985 (1985-04-10) * Zusammenfassung; Abbildung 1 * -----	1-8	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)			
C22C H01J B22F			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
München	5. Oktober 2007	GONZALEZ JUNQUERA, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 00 8717

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-10-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2000251836	A	14-09-2000	KEINE		
US 2006006784	A1	12-01-2006	CN 1765001 A WO 2004073012 A1 KR 20050099551 A	26-04-2006 26-08-2004 13-10-2005	
US 2005265018	A1	01-12-2005	CN 1694221 A	09-11-2005	
US 4071288	A	31-01-1978	DE 2630307 A1 JP 52008687 A JP 55038498 U NL 7606141 A US 4015162 A	20-01-1977 22-01-1977 12-03-1980 11-01-1977 29-03-1977	
EP 0136866	A2	10-04-1985	DE 3485382 D1 US 4615846 A	06-02-1992 07-10-1986	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4145634 A [0004]
- WO 9418692 A [0005] [0005]
- US 4216178 A [0005]
- JP 2000251836 B [0007] [0007] [0008]
- EP 1381485 B1 [0011]