

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 228 005 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.03.92**

(51) Int. Cl.⁵: **H01J 9/395**

(21) Anmeldenummer: **86117329.2**

(22) Anmeldetag: **12.12.86**

(54) **Speicherelement zum Dosieren und Einbringen von flüssigem Quecksilber in eine Entladungslampe.**

(30) Priorität: **19.12.85 DE 3545073**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.07.87 Patentblatt 87/28

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.03.92 Patentblatt 92/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 301 465
GB-A- 2 063 556
US-A- 3 657 589

(73) Patentinhaber: **Patent-Treuhand-Gesellschaft
für elektrische Glühlampen mbH**
Hellabrunner Strasse 1
W-8000 München 90(DE)

(72) Erfinder: **Schuster, Werner, Dr.**
Weidenweg 1
W-8088 Eching(DE)

EP 0 228 005 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Speicherelement zum Dosieren und Einbringen von flüssigem Quecksilber oder flüssigen Quecksilberlegierungen in eine Entladungslampe.

Quecksilber wird für den Betrieb von fast allen Entladungslampen benötigt. Bei Hochdruckentladungslampen wird das Quecksilber in Form von Halogenidverbindungen oder durch direktes Eintropfen über den Pumpstengel in das Entladungsgefäß gebracht. Bei Niederdruckentladungslampen dagegen ist es üblich, neben dem direkten Eintropfen für das Dosieren und Einbringen Behälter aus Glas oder Metall zu verwenden, in die das Quecksilber bzw. die Quecksilberlegierung gefüllt wird. Diese Behälter werden nahe einer Elektrode im Innern des Entladungsgefäßes angebracht und mit Hilfe von induzierter Hochfrequenz oder Laserstrahlen nach dem Verschließen des Gefäßes geöffnet, so daß das Quecksilber austreten kann. Ein Beispiel dafür ist in der DE-OS 30 41 398 aufgeführt.

Aufgrund der hohen Oberflächenspannung ist eine exakte Dosierung von flüssigem Quecksilber, insbesondere in kleinsten Mengen praktisch nicht möglich. Daher wird in den meisten Fällen eine weit höhere Menge in die Lampe eingefüllt, als für den Betrieb benötigt wird. Bei direktem Einbringen des flüssigen Quecksilbers wird somit auch verhindert, daß die Quecksilbertropfen im Pumpstengel hängenbleiben, was dann der Fall ist, wenn die Tröpfchen eine gewisse Mindestgröße unterschreiten.

Neuerdings ist in der DE-Patentanmeldung 35 34 208.0 auch ein Verfahren vorgeschlagen, bei der ein Strang flüssigen Quecksilbers unter den Erstarrungspunkt abgekühlt wird. Von diesem gefrorenen Strang werden dann Teilstränge der benötigten Länge, d.h. der benötigten Quecksilbermenge abgetrennt und in das Entladungsgefäß eingebracht. Dieses Verfahren ermöglicht eine wesentlich genauere Dosierung. Das Verfahren ist jedoch maschinentechnisch sehr aufwendig und, da die entsprechenden Vorrichtungen in die Fertigungsmaschinen für die Lampen integriert sein müssen, nur mit großem Aufwand zu realisieren.

Aus DE-A-2301465 geht ein gesinteter Speicher aus Wolfram hervor, woraus Metall/Metall-Halogenide als Zusätze für das Arbeitsgas freigegeben werden können. Für Quecksilber aber, ist solch ein Speicher ungeeignet.

Die Verarbeitung von flüssigem Quecksilber stellt eine große Umwelt- bzw. Arbeitsplatzbelastung dar, da Quecksilber einen relativ hohen Dampfdruck besitzt, wobei der Dampf stark toxisch ist. Beim Auftreffen auf harte Unterlagen verspritzt es in winzige Tröpfchen, die nur sehr schwer wieder aufgesammelt werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Speicherelement zum Dosieren und Einbringen von flüssigem Quecksilber bzw. flüssigen Quecksilberlegierungen zu schaffen, das eine genaue Dosierung des Quecksilbers und eine einfache Einbringung des Quecksilbers in die Lampe ermöglicht. Dabei sollten die physikalischen Eigenschaften des Quecksilbers bzw. der Quecksilberlegierung, wie z.B. der hohe Dampfdruck, nicht verändert werden.

Das Speicherelement zum Dosieren und Einbringen von flüssigem Quecksilber oder flüssigen Quecksilberlegierungen in eine Entladungslampe ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß es ein nicht-gesinteter poröser Preßkörper ist, der in seinen Poren die festgelegte Menge des Dosierstoffes speichert und aus einem einzigen Metall besteht, dessen Schmelzpunkt über 250 °C liegt, wobei das Metall des Preßkörpers mit Quecksilber keine Legierung bildet, von Quecksilber benetzbar ist und eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweist. Der Preßkörper kann aber auch aus mindestens zwei eine Mischung bzw. eine Legierung bildenden Metallen bestehen, wobei diese Mischung bzw. Legierung ihrerseits mit Quecksilber keine Legierung bildet, von Quecksilber benetzbar ist und einen Schmelzpunkt hat, der über 250 °C liegt und außerdem das erste Metall mehr als 50 Gew.-% Anteil am Preßkörper besitzt und das zweite bzw. die weiteren Metalle Elemente sind, die die Oxidationsbeständigkeit des ersten Metalls erhöhen.

Ein solcher Preßkörper speichert pro Gewichtseinheit des Metalls eine genau festlegbare Menge des Quecksilbers bzw. der Quecksilberlegierung, wie weiter unten noch näher ausgeführt wird. Messungen ergaben, daß bei Preßkörpern aus unterschiedlichen Chargen, die jeweils unter den gleichen Verfahrensbedingungen hergestellt wurden, die gespeicherte Quecksilbermenge höchstens um $\pm 10\%$ schwankt. Auf diese Weise läßt sich abhängig vom Gewicht des Preßkörpers jede gewünschte Menge des Quecksilbers bzw. der Quecksilberlegierung sogar im mg-Bereich erhalten. Der Preßkörper kann sehr einfach in die Entladungslampe eingebracht werden, wobei er weder durch eine Zwischenlagerung noch durch Berührung einen Speicherverlust erleidet. Bei einer längeren Lagerung muß diese natürlich entweder unter Vakuum oder aber unter Schutzgas erfolgen, da aufgrund des hohen Dampfdrucks das Quecksilber in normaler Atmosphäre wegdampft. Eine Überdosierung des Quecksilbers in der Lampe ist somit nicht mehr erforderlich. Als weiterer Vorteil ist es möglich, den Preßkörper im Pumpstengel zu fixieren, wodurch Leuchtstoffabtragungen, wie sie durch das Eintropfen von flüssigem Quecksilber verursacht werden, ausgeschlossen sind. Durch die Wärme bei der Aufheizung der Elektroden wird sodann das Quecksilber aus dem Preßkörper freigesetzt.

Ein solcher Preßkörper läßt sich herstellen, indem das Quecksilber oder die Quecksilberlegierung in eine oder mehrere Elektrolysegefäße mit jeweils unterschiedlichen Metallsalzlösungen und einer Anode des entsprechenden Metalls gegeben und elektrolytisch mit dem jeweiligen Metall der Salzlösung angereichert wird, so daß eine oder mehrere Quecksilber-Metallsuspensionen gebildet werden. Im Fall, daß es sich um mehrere Quecksilber-Metallsuspensionen handelt, werden diese sodann in bestimmten Verhältnissen gemischt, das entstandene Suspensionsprodukt mit wasserfreiem Glycerin überschichtet und bei mindestens 100 °C getempert. Anschließend wird das Glycerin dekantiert und das Suspensionsprodukt gewaschen und getrocknet. Das nicht gespeicherte Quecksilber bzw. die nicht gespeicherte Quecksilberlegierung wird abgefiltert, der verbleibende Filterkuchen in die Bohrung eines Stahlzylinders gefüllt und das überschüssige Quecksilber bzw. die überschüssige Quecksilberlegierung mit Hilfe eines Stempels unter hohem Druck herausgepreßt. Mit Hilfe des Preßdruckes läßt sich dabei der Quecksilbergehalt des Preßkörpers variieren.

Auf diese Weise entsteht ein spröder Preßling, der sodann pulverisiert wird und aus dem dann Preßkörper der entsprechenden Dimensionen, z.B. in Pillenform, hergestellt werden können.

Als erstes bzw. einziges Metall für den Preßkörper eignen sich theoretisch alle Elemente der vierten bis achten Nebengruppe des Periodensystems, sofern sie mit Quecksilber keine Legierung bilden, aber von Quecksilber benetzbar sind. Praktisch kommen jedoch nur solche Metalle in Frage, die nicht toxisch und/oder radioaktiv sind und eine möglichst kostengünstige Herstellung des Preßkörpers ermöglichen. Als geeignet in diesem Sinn erwiesen sich die Metalle Eisen und Nickel, wobei hier ein zweites Metall wie Kupfer benötigt wird, um eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit zu erreichen. Auch mit einem Preßkörper aus Eisen, Chrom und evtl. Nickel lassen sich gute Speichereigenschaften erzielen.

Für den Fall, daß die Herstellung des Preßkörpers und das Einbringen des Preßkörpers in das Entladungsgefäß unter einer Schutzgasatmosphäre abgewickelt wird, kann auf die Beigabe des bzw. der weiteren Metalle zur Oxidationshemmung verzichtet werden. Untersuchungen an Preßkörpern aus Eisen, denen kein die Oxidation hemmendes Metall beigegeben war, zeigten, daß diese Preßkörper, wenn sie an der Luft gelagert werden (neben dem Verdampfen von Quecksilber), im Laufe der Zeit Quecksilbertropfen abgeben, da mit fortschreitender Oxidation die Benetzbarkeit des Körpers sinkt.

Besonders gute Ergebnisse bezüglich Quecksilberspeicherung, Oxidationsbeständigkeit sowie

vollständiger Quecksilberabgabe bei Erwärmung im Entladungsgefäß zeigten Preßkörper aus 75 bis 99,5 Gew.-% Eisen und als Rest zu 100 % aus 25 bis 0,5 Gew.-% Kupfer. Auch Preßkörper aus 55 bis 80 Gew.-% Nickel und 45 bis 20 Gew.-% Kupfer speichern das Quecksilber sehr gut und besitzen eine hohe Oxidationsbeständigkeit. Sie haben jedoch den Nachteil, daß sie bei Raumtemperatur ca. die Hälfte des Quecksilbers hartnäckig festhalten und erst oberhalb 80 bis 100 °C wieder freigeben. Im Fall einer Zusammensetzung aus Eisen, Chrom und evtl. Nickel sollte der Preßkörper insbesondere aus 65 bis 75 Gew.-% Eisen, 12 bis 25 Gew.-% Chrom und als Rest zu 100 % aus 23 bis 0 Gew.-% Nickel bestehen. Ein solcher Preßkörper besitzt jedoch nicht die hohe Oxidationsbeständigkeit wie die beiden oben erwähnten Preßkörperzusammensetzungen.

Patentansprüche

1. Speicherelement zum Dosieren und Einbringen von flüssigem Quecksilber oder flüssigen Quecksilberlegierungen in eine Entladungslampe, dadurch gekennzeichnet, daß das Speicherelement ein nicht-gesinteter poröser Preßkörper ist, der in seinen Poren die festgelegte Menge des Dosierstoffes speichert und aus einem einzigen Metall besteht, dessen Schmelzpunkt über 250 °C liegt, wobei das Metall des Preßkörpers mit Quecksilber keine Legierung bildet, von Quecksilber benetzbar ist und eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweist.
2. Speicherelement zum Dosieren und Einbringen von flüssigem Quecksilber oder flüssigen Quecksilberlegierungen in eine Entladungslampe, dadurch gekennzeichnet, daß das Speicherelement ein nicht-gesinteter poröser Preßkörper ist, der in seinen Poren die festgelegte Menge des Dosierstoffes speichert und aus mindestens zwei eine Mischung bzw. eine Legierung bildenden Metallen besteht, wobei diese Mischung bzw. Legierung ihrerseits mit Quecksilber keine Legierung bildet, von Quecksilber benetzbar ist und einen Schmelzpunkt hat, der über 250 °C liegt und außerdem das erste Metall mehr als 50 Gew.-% Anteil am Preßkörper besitzt und das zweite bzw. die weiteren Metalle Elemente sind, die die Oxidationsbeständigkeit des ersten Metalls erhöhen.
3. Speicherelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das einzige bzw. das erste Metall ein Element der vierten bis achten Nebengruppe des Periodensystems ist.

4. Speicherelement nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Metall Eisen ist.
5. Speicherelement nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Metall Nickel ist. 5
6. Speicherelement nach Anspruch 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Metall Kupfer ist. 10
7. Speicherelement nach Anspruch 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Metalle Chrom und Nickel sind. 15
8. Speicherelement nach Anspruch 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßkörper aus 75 bis 99,5 Gew.-% Eisen und als Rest zu 100 % aus 25 bis 0,5 Gew.-% Kupfer besteht. 20
9. Speicherelement nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßkörper aus 55 bis 80 Gew.-% Nickel und als Rest zu 100 % aus 45 bis 20 Gew.-% Kupfer besteht. 25
10. Speicherelement nach Anspruch 4 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßkörper aus 65 bis 75 Gew.-% Eisen, 12 bis 25 Gew.-% Chrom und als Rest zu 100 % aus 23 bis 0 Gew.-% Nickel besteht. 30

Claims

1. Storage element for dosing and introducing liquid mercury or liquid mercury alloys into a discharge lamp, characterized in that the storage element is an unsintered porous pressed moulding which stores the specified amount of the dosing substance in its pores and consists of a single metal whose melting point is above 250 °C, the metal of the pressed moulding not forming an alloy with mercury, being capable of being wetted by mercury and having a high oxidation resistance. 35
2. Storage element for dosing and introducing liquid mercury or liquid mercury alloys into a discharge lamp, characterized in that the storage element is an unsintered porous pressed moulding which stores the specified amount of the dosing substance in its pores and consists of at least two metals which form a mixture or an alloy, said mixture or alloy for its part not forming an alloy with mercury, being capable of being wetted by mercury and having a melting point which is above 250 °C, and in addition, the first metal contributes more than 50% 40

by weight to the pressed moulding and the second or the further metals are elements which increase the oxidation resistance of the first metal.

3. Storage element according to Claim 1 or 2, characterised in that the single metal or the first metal is an element of the fourth to eighth subgroup of the periodic table.
4. Storage element according to Claims 2 and 3, characterised in that the first metal is iron.
5. Storage element according to Claims 2 and 3, characterised in that the first metal is nickel.
6. Storage element according to Claims 2, 4 and 5, characterised in that the second metal is copper.
7. Storage element according to Claims 2, 3 and 4, characterised in that the further metals are chromium and nickel.
8. Storage element according to Claims 4 and 6, characterised in that the pressed moulding consists of 75 to 99.5% by weight of iron and the remainder to 100% of 25 to 0.5% by weight of copper.
9. Storage element according to Claims 5 and 6, characterised in that the pressed moulding consists of 55 to 80% by weight of nickel and the remainder to 100% of 45 to 20% by weight of copper.
10. Storage element according to Claims 4 and 7, characterised in that the pressed moulding consists of 65 to 75% by weight of iron, 12 to 25% by weight of chromium and the remainder to 100% of 23 to 0% by weight of nickel.

Revendications

1. Élément de stockage pour doser et introduire du mercure liquide ou des alliages liquides du mercure dans une lampe à décharge, caractérisé en ce que l'élément de stockage est un corps moulé poreux non fritté, qui stocke, dans ses pores, la quantité fixée de la substance à doser et est réalisé en un seul métal, dont le point de fusion est supérieur à 250 °C, le métal du corps moulé ne formant aucun alliage avec le mercure, pouvant être mouillé par ce dernier et possédant une stabilité à l'oxydation. 45
2. Élément de stockage pour doser et introduire du mercure liquide ou des alliages liquides du 50

- mercure dans une lampe à décharge, caracté-
risé en ce que l'élément de stockage est un
corps moulé poreux non fritté, qui stocke, dans
ses pores, la quantité fixée de la substance à
doser et est constitué par au moins deux mé- 5
taux formant un mélange ou un alliage, ce
mélange ou cet alliage ne formant pour sa part
aucun alliage avec le mercure, et pouvant être
mouillé par ce dernier et possédant un point
de fusion supérieur à 250° C, et qu'en outre le 10
corps moulé contient plus de 50 % en poids
du premier métal et que le second ou les
autres métaux sont des éléments qui augmen-
tent la stabilité du premier métal à l'oxydation. 15
3. Élément de stockage selon la revendication 1
ou 2, caractérisé en ce que le métal unique ou
le premier métal est un élément faisant partie
des quatrième aux huitième groupes secondai- 20
res du système périodique.
4. Élément de stockage selon les revendications
2 et 3, caractérisé en ce que le premier métal
est du fer. 25
5. Élément selon les revendications 2 et 3, carac-
térisé en ce que le premier métal est du nic-
kel.
6. Élément de stockage selon les revendications 30
2, 4 et 5, caractérisé en ce que le second
métal est du cuivre.
7. Élément de stockage selon les revendications
2, 3 et 4, caractérisé en ce que les autres 35
métaux sont du chrome et du nickel.
8. Élément de stockage selon les revendications
4 et 6, caractérisé en ce que le raccord moulé
est formé de 75 à 99,5 % en poids de fer, le 40
complément à 100 % étant constitué de 25 à
0,5 % en poids de cuivre.
9. Élément de stockage selon les revendications
5 à 6, caractérisé en ce que le corps moulé 45
est constitué de 55 à 80 % en poids de nickel,
le complément à 100 % étant formé de 45 à
20 % en poids de cuivre.
10. Élément de stockage selon les revendications 50
4 et 7, caractérisé en ce que le corps moulé
est formé de 65 à 75 % en poids de fer, 12 à
25 % en poids de chrome, le complément à
100 % étant formé de 23 à 0 % en poids de 55
nickel.