



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0713939-0 A2**



(22) Data de Depósito: 21/06/2007  
(43) Data da Publicação: 04/12/2012  
(RPI 2187)

(51) *Int.Cl.:*  
H01J 7/20  
H01J 61/28  
C22C 7/00  
C22C 13/00  
C22C 22/00  
H01J 7/18

(54) **Título:** MÉTODO DE LIBERAÇÃO DE MERCÚRIO, PROCESSO PARA FABRICAR COMPOSIÇÕES, MISTURA, E, DISPENSADOR DE MERCÚRIO

(57) **Resumo:** MÉTODO DE LIBERAÇÃO DE MERCÚRIO, PROCESSO PARA FABRICAR COMPOSIÇÕES, MISTURA, E, DISPENSADOR DE MERCÚRIO. É descrito um método para liberar mercúrio em dispositivos que requerem isto, em particular lâmpadas fluorescentes baseadas na utilização de composições de manganês-mercúrio.

(30) **Prioridade Unionista:** 11/07/2006 IT MI2006A001344

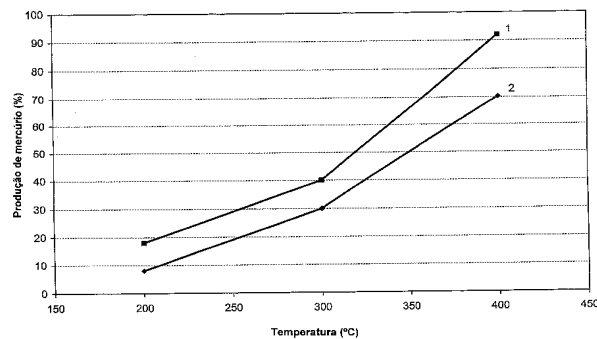
(73) **Titular(es):** Saes Getters S.P.A

(72) **Inventor(es):** Alessandro Gallitognotta, Alessio Corazza, Vincezo Massaro

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT IT2007000442 de 21/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/007404de  
17/01/2008



“MÉTODO DE LIBERAÇÃO DE MERCÚRIO, PROCESSO PARA FABRICAR COMPOSIÇÕES, MISTURA, E, DISPENSADOR DE MERCÚRIO”

5 A presente invenção é direcionada para um método para liberar mercúrio.

Métodos e sistemas para liberar mercúrio são utilizados particularmente em lâmpadas fluorescentes.

10 O método de dosar diretamente mercúrio líquido por meio de alimentadores de seringa é incapaz de fornecer uma dosagem exata e reproduzível de quantidades cada vez menores do elemento, que são requeridas pelas lâmpadas atuais.

15 Alguns métodos conhecidos são baseados em sistemas mecânicos que são carregados com mercúrio metálico. Por exemplo, as Patentes US Números 4.823.047 e 4.278.908 divulgam cápsulas feitas de metal ou vidro, respectivamente, que contém mercúrio líquido enquanto a Patente US 4.808.136 e o Pedido de Patente EP 568.317 divulgam a utilização de pílulas porosas ou esférulas (feitas de material metálico ou cerâmico, respectivamente) que são impregnadas com mercúrio que é então liberado por aquecimento. Contudo, também com estes métodos, a quantidade de mercúrio  
20 liberada é dificilmente reproduzível e, principalmente no caso de cápsulas, podem surgir problemas de construção.

Outros documentos divulgam a utilização de compostos de mercúrio tais como a Patente US 3.657.589 relacionada a compostos de Ti-Zr-Hg (sendo de importância particular o composto  $Ti_3Hg$ ) ou a Patente US  
25 5.520.560 que lida com a utilização de compostos de acordo com a Patente US Número 3.657.589 em mistura com ligas de cobre e estanho, que tem funções de promover a liberação de mercúrio. Contudo, estes compostos requerem temperaturas bastante elevadas para a liberação de mercúrio, genericamente acima de  $500^{\circ}C$ , pelo que, um processo térmico específico de

temperatura elevada é requerido para produzir mercúrio metálico dentro da lâmpada vedada.

Finalmente, existe um grande número de documentos relacionados a amálgamas que são empregadas, tais como o Pedido de Patente Internacional WO 94/18.692 a respeito de amálgamas com cinco ou a Patente US 5.598.069 a respeito de uma amálgama com índio-prata. Contudo, a amálgama genericamente tem um teor de mercúrio que não é particularmente importante e, acima de tudo, tem uma tendência de liberar mercúrio já em temperaturas relativamente baixas, por exemplo, de aproximadamente 100°C; as amálgamas podem assim perder quantidades não desprezíveis de mercúrio ainda durante as etapas de fabricação da lâmpada nas quais este fenômeno é indesejável, com poluição possível do ambiente de trabalho; por exemplo, as lâmpadas podem sofrer tratamentos térmicos para aprimorar a remoção de impurezas gasosas que são aprisionadas nos fósforos sem estarem ainda resfriadas até a temperatura ambiente quando a amálgama é introduzida, começando assim a liberar mercúrio quando a lâmpada não está ainda vedada.

Um objetivo da presente invenção é fornecer um método para dispensar mercúrio que supere no mínimo parte dos problemas mencionados acima.

Este objetivo é alcançado com a presente invenção empregando composições de manganês-mercúrio que contém entre cerca de 30% e 90,1% em peso de mercúrio.

Entre as composições úteis para serem empregadas no método da invenção, é de particular interesse aquela que compreende cerca de 55% e aquela que compreende cerca de 75% em peso de mercúrio.

A invenção será descrita em detalhe no que segue com referência aos desenhos, nos quais:

As figuras 1a até 1d mostram algumas configurações possíveis de dispensadores de mercúrio a serem utilizados no método da invenção;

A figura 2 mostra um produto semi-acabado a partir do qual dispensadores de mercúrio podem ser obtidos, nos quais composições Mn-Hg são misturadas com estanho metálico;

5 A figura 3 mostra, de maneira gráfica, a produção de mercúrio como uma função da temperatura de duas composições de acordo com a invenção;

A figura 4 mostra, de maneira gráfica, a produção de mercúrio como uma função da temperatura de uma composição de acordo com a invenção, que é misturada com um estanho metálico; e

10 A figura 5 mostra, de maneira gráfica, a produção de mercúrio como uma função da temperatura de uma composição de acordo com a invenção, depois de um tratamento de aquecimento de duração relativamente longa.

15 As composições da invenção compreendem diversas formas de compostos entre os dois elementos. Percentagens de mercúrio de 78,5% e 90,1% em peso correspondem a dois compostos inter-metálicos reais  $MnHg$  e  $Mn_2Hg_5$ , respectivamente, enquanto as composições intermediárias podem consistir de misturas entre estes dois compostos e possíveis amálgamas.

20 Estas composições podem ser obtidas por reação dos dois metais na relação de peso desejada, por exemplo, em temperaturas de cerca de  $500^{\circ}C$  durante um tempo compreendido entre 1 e 5 horas. A reação é usualmente realizada em um frasco de quartzo que, por razões de segurança, pode ser contido em um reator ou carcaça de aço. Mercúrio é utilizado na forma líquida, enquanto manganês é utilizado em forma de pó, para aprimorar  
25 o contato entre os dois elementos; o interior do frasco pode ser evacuado ou enchido com um gás inerte. Manganês é preferivelmente pré-tratado por aquecimento a vácuo, por exemplo a  $400^{\circ}C$  durante 2 horas para remover os gases aprisionados que durante a reação poderiam provocar sobre-pressões e quebras do frasco. Uma vez que manganês é de baixa densidade com relação

a mercúrio, seu pó solto flutua sobre o mercúrio e durante a reação uma interface de material reagido pode resultar, a qual pode ser um obstáculo para um progresso adicional da reação; portanto, seria preferível comprimir os pós de manganês em forma de pastilhas a serem empilhadas no frasco até alcançar a sua extremidade superior, pelo que, mercúrio pode circundá-las ao longo de todo o comprimento da pilha. Ao final da reação o frasco é aberto e um único corpo bastante compacto é retirado, o qual pode ser facilmente moído para obter pós com tamanho de partícula desejado, por exemplo, de menos do que metade de 1 mm.

10 A última etapa do processo para fabricar as composições de acordo com a invenção é um tratamento térmico a cerca de 60°C sob aspiração tal como com um vácuo de cerca de  $10^{-3}$  hectoPascal (hPa), para remover possíveis traços de mercúrio não reagido que, de outra maneira, poderiam evaporar em estágios indesejados do processo de fabricação de lâmpada, ou mesmo mais cedo, durante a armazenagem da composição, com um possível risco de poluição do ambiente de trabalho.

15 As composições da invenção não têm na prática qualquer emissão de mercúrio até cerca de 150°C e, conseqüentemente, elas podem ser introduzidas em lâmpadas que resultam de etapas de fabricação a quente precedentes sem fazer com que o elemento seja liberado. Emissão de mercúrio pode então ser forçada a ocorrer com um tratamento de ativação adequado em temperaturas compreendidas entre cerca de 200 a 450°C.

20 A figura 1 mostra algumas configurações possíveis de dispensadores de mercúrio feitos com as composições descritas no que precede. Os dispensadores podem ser produzidos com pós de uma composição apenas de Mn-Hg, por exemplo, comprimindo os pós para obter uma pastilha 10 (figura 1a) ou uma esférula 11 (figura 1b); em alternativa, é possível fabricar dispensadores nos quais os pós são suportados, por exemplo, depositando pós 12 das composições Mn-Hg sobre uma tira metálica 13 e

cortando da tira comprimentos 14 que formam os dispensadores únicos (figura 1c), ou carregando os pós da composição de Mn-Hg em um recipiente aberto 16, obtendo assim o dispensador 17 (figura 1d). Outras configurações não mostradas nos desenhos são possíveis, tais como as couraças para lâmpadas catodo que carregam uma trilha de um material de liberação de mercúrio da Patente US 6.107.737, ou os corpos alongados cheios com pós de um material de liberação de mercúrio da Patente US 6.679.745 B2 e da Patente US 6.680.571 B1 (ver em particular a figura 3 desta última Patente).

Os inventores também se asseguraram que a presença de estanho metálico na mistura mecânica com as composições em pó é capaz de aumentar de maneira significativa os valores de produção de mercúrio destas composições quando a temperatura de fusão do estanho é alcançada. A relação em peso entre a composição de Mn-Hg e estanho pode variar ao redor de 4:1 e 1:9; com relações de Mn-Hg/Sn mais elevadas do que 4:1 a quantidade de estanho é muito pequena e o efeito de aumentar a produção é obtido apenas em uma fração dos pós dando origem assim a um dispensador de mercúrio de propriedades não homogêneas, enquanto que com relações de menos do que 1:9 existe estanho em excesso, o que envolve o problema de baixas quantidades de Hg disponíveis no dispensador.

A mistura entre a composição escolhida de Mn-Hg e estanho, feita na relação de peso desejada, pode ser formada na forma de pastilhas ou esférulas tais como por meio de compressão. Contudo, é preferível formar corpos da mistura extrusando os pós misturados de estanho e da composição Mn-Hg explorando a plasticidade de estanho que permite formar corpos extrusados com boas características de resistência mecânica; para assegurar as propriedades mecânicas do sistema, nesta configuração a relação em peso Mn-Hg/Sn é preferivelmente mais baixa do que 2. A figura 2 mostra uma configuração possível de um corpo extrusado; o corpo 20 tem seção transversal circular (por exemplo, com diâmetro entre cerca de 1 e 5 mm, para

obter dispensadores de mercúrio para lâmpadas) e comprimento indefinido; a partir do corpo 20 é possível obter por corte uma série de dispensadores 21, seja imediatamente à jusante da extrusão ou na localização onde as lâmpadas são fabricadas. Operando de maneira correta, o carregamento linear de mercúrio no corpo 20 é homogêneo através de todo o seu comprimento, de modo que pré-ajustando a distância entre dois cortes subseqüentes, e conseqüentemente o comprimento de dispensadores 21, é possível assegurar com boa reprodutibilidade a quantidade de mercúrio presente em cada dispensador.

10 A invenção será descrita ainda mais nos exemplos a seguir.

### **EXEMPLO 1**

Este exemplo é relativo à produção de uma primeira composição de MnHg que é útil no método da invenção.

Um frasco aberto de quartzo que tem volume interno de cerca de 50 cm<sup>3</sup> é colocado sobre a placa de uma balança de pesar; 15 g de mercúrio líquido são derramadas no frasco. Separadamente 5 g de manganês em pó que tem tamanho de partícula de menos do que 60 microns que é anteriormente submetida a um tratamento de desgaseificação, que consiste em aquecimento sob vácuo a 400°C durante 2 horas, são pesados; os pós de manganês são derramados no frasco que é então vedado com chama; todas as operações precedentes são realizadas em uma caixa de manipulação sob atmosfera de argônio. O frasco fechado é colocado em um forno enquanto submetendo a mistura ao ciclo térmico seguinte: aumentar a temperatura até 500°C em meia hora, manter esta temperatura por 1 hora, resfriar para 200°C, manter nesta segunda temperatura por 4 horas e finalmente resfriamento natural até alcançar a temperatura ambiente, o que requer cerca de 2 horas. Ao final deste tratamento térmico o frasco é retirado do forno e é quebrado, extraindo assim um corpo pulverulento que é moído para recuperar a fração de tamanho de partícula de menos do que 50 microns. O pó assim selecionado sofre um

tratamento térmico suave a 60°C durante de 3 horas sob bombeamento para remover possíveis traços de mercúrio não reagido.

### **EXEMPLO 2**

Este exemplo é direcionado à fabricação de uma segunda  
5 composição de Mn-Hg que é útil no método da invenção.

O mesmo procedimento do Exemplo 1 é repetido, começando neste caso de 11 g de mercúrio e 9 g de manganês.

### **EXEMPLO 3**

Este exemplo é relativo à medição das características de  
10 liberação de mercúrio a partir do pó obtido no Exemplo 1.

Com o pó do exemplo 1 três dispositivos de dispensação de mercúrio são fabricados, carregando para cada dispensador 100 mg de pó para um recipiente cilíndrico de 6 mm de diâmetro e 1,5 mm de altura (do tipo mostrado na figura 1d) e comprimindo os pós no recipiente com um punção  
15 que aplica uma pressão de 700 kg/cm<sup>2</sup>; os três dispensadores assim obtidos são referidos de forma comum como amostra 1 no que segue. Fios de termopar são soldados a cada um dos três dispensadores para detectar a temperatura durante o tratamento subsequente. O primeiro dispensador de amostra 1 é pesado, inserido em um bulbo de vidro evacuado aquecido por  
20 indução a partir do exterior do bulbo até 200°C em 10 segundos, mantido nesta temperatura durante 20 segundos e, finalmente, deixado resfriar até a temperatura ambiente; o bulbo é então aberto e o dispensador é pesado. Por meio de diferença de peso a produção de mercúrio da amostra 1 a 200°C é  
25 obtida como uma porcentagem com relação ao mercúrio contido inicialmente. O procedimento é repetido com os segundo e terceiro dispensadores trazidos para 300 e 400°C, respectivamente. Os três valores de produção de mercúrio assim obtidos são plotados de maneira gráfica na figura 3 como curva 1.

### **EXEMPLO 4**

Este exemplo é relativo à medição de características de

liberação de mercúrio do pó obtido no Exemplo 2.

O teste do Exemplo 3 é repetido na amostra 2 formada de 3 dispensadores fabricados começando de pós do Exemplo 2. Os três valores de produção de mercúrio assim obtidos são plotados de maneira gráfica na figura 3 como curva 2.

#### **EXEMPLO 5**

Este exemplo é relativo a medições de características de liberação de mercúrio de uma mistura entre pós de estanho e da composição do Exemplo 2.

Três dispensadores de mercúrio são produzidos seguindo o procedimento do Exemplo 4, porém empregando uma mistura formada de 60 mg de pó de composição de manganês-mercúrio com 40 mg de pó de estanho com tamanho de partícula menor do que 150 microns. Os três dispensadores são trazidos a 250, 300 e 400°C, respectivamente. Os três valores de produção de mercúrio são plotados como curva 3 na figura 4 que, para razões de comparação, mostra também a curva 2 da figura 3 (relacionada à mesma composição de manganês-mercúrio porém sem adição de estanho).

#### **EXEMPLO 6**

Este exemplo é relativo às medições de características de liberação de mercúrio de uma mistura entre pós de estanho e da composição do exemplo 2 empregando um tempo de ativação mais longo que é adotado na fabricação de letreiros de neon.

O teste do Exemplo 5 é repetido com as seguintes diferenças: os dispensadores são carregados com uma mistura formada de 50 mg de pó da composição de Mn-Hg do Exemplo 2 com 50 mg de pó de estanho com tamanho de partícula menor do que 150 microns; os três dispensadores são trazidos para 260, 300 e 350°C, respectivamente; e, a ativação é realizada aquecendo cada dispensador na temperatura de teste em 10 segundos, mantendo-o nesta temperatura por 110 segundos e finalmente deixando o

dispensador resfriar até temperatura ambiente.

Os três valores de produção de mercúrio são plotados como curva 4 na figura 5.

5 Como pode ser observado da análise dos resultados, as composições da invenção mostram boas características de produção de mercúrio na faixa de 200 a 400°C. Em adição, as misturas com estanho aumentam substancialmente a produção de mercúrio.

## REIVINDICAÇÕES

- 5 1. Método de liberação de mercúrio, caracterizado pelo fato de consistir em aquecer a uma temperatura entre 200 e 450°C uma composição de manganês-mercúrio que contém entre cerca de 30% e 90% em peso de mercúrio.
2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dita composição conter cerca de 55% de mercúrio.
3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dita composição conter cerca de 75% de mercúrio.
- 10 4. Processo para fabricar composições a serem utilizadas no método como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de consistir em reagir manganês e mercúrio na relação de peso desejada dentro de um reator vedado sob vácuo ou sob uma atmosfera de gás inerte, a uma temperatura de cerca de 500°C durante um tempo entre 1 e 5 horas, e
- 15 submeter o produto da reação a um tratamento térmico a cerca de 60°C sob uma pressão reduzida para remover o mercúrio não reagido.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de, antes da reação com mercúrio, o manganês ser aquecido sob vácuo para sua desgaseificação.
- 20 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato do aquecimento sob vácuo do manganês ter lugar a 400°C durante 2 horas.
7. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do manganês ser empregado na forma de pós soltos.
- 25 8. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do manganês ser empregado na forma de pastilhas obtidas por meio de compressão de pós.
9. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do produto da reação entre mercúrio e manganês ser moído para

obter pós.

10. Mistura, caracterizada pelo fato de ser entre estanho e uma composição de manganês-mercúrio contendo desde cerca de 30% e 90,1% em peso de mercúrio.

5 11. Mistura de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato da relação em peso entre a composição de manganês-mercúrio e estanho poder variar entre cerca de 4:1 e 1:9.

10 12. Mistura de acordo com uma das reivindicações 10 ou 11, caracterizada pelo fato de ambos, a composição de manganês-mercúrio e estanho serem na forma em pó.

15 13. Dispensador de mercúrio para utilização no método como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser na forma de uma pastilha (10) obtida por meio de compressão de pós de uma composição de manganês-mercúrio que contém entre cerca de 30% e 90,1% em peso de mercúrio.

20 14. Dispensador de mercúrio para utilização no método como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser na forma de uma esférula (11) obtida por meio de compressão de pós de uma composição de manganês-mercúrio que contém entre cerca de 30% e 90,1% em peso de mercúrio.

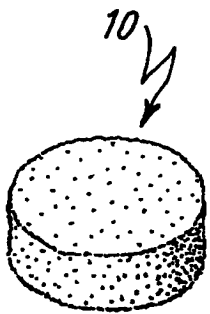
25 15. Dispensador de mercúrio para utilização no método como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser na forma de um comprimento (14) obtido de uma tira metálica (13) que tem depositada sobre a mesma pós (12) de uma composição de manganês-mercúrio que contém entre cerca de 30 e 90,1% em peso de mercúrio.

16. Dispensador de mercúrio (17) para utilização no método como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser formado como um recipiente aberto (16) que tem carregados no mesmo pós (15) de uma composição de manganês-mercúrio que contém entre cerca de 30% e

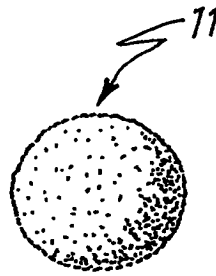
90,1% em peso de mercúrio.

17. Dispensador de mercúrio (21) caracterizado pelo fato de ser formado cortando um corpo contínuo (20) obtido por extrusão de uma mistura de pós como definida na reivindicação 12.

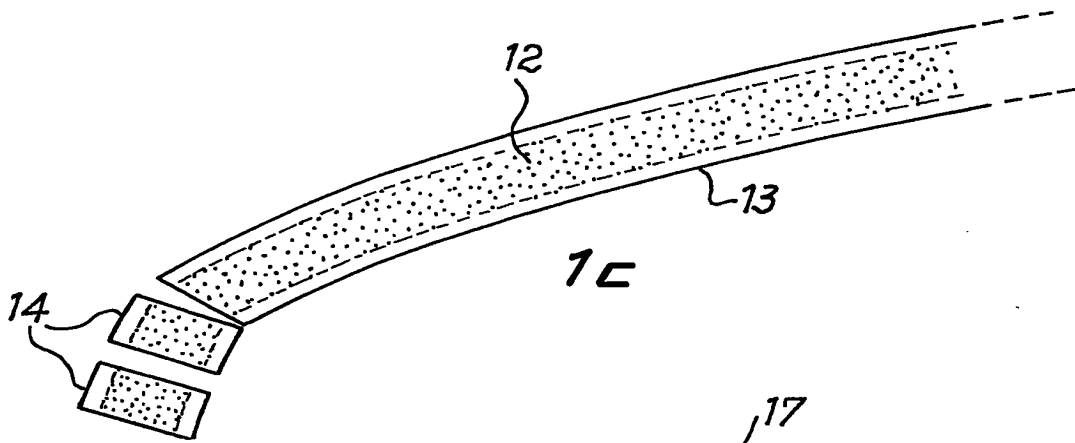
Fig. 1



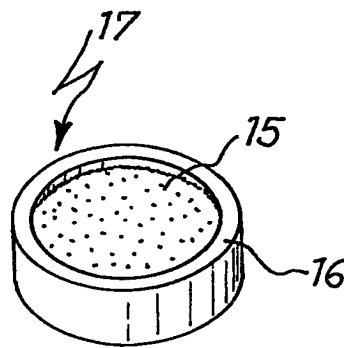
1a



1b

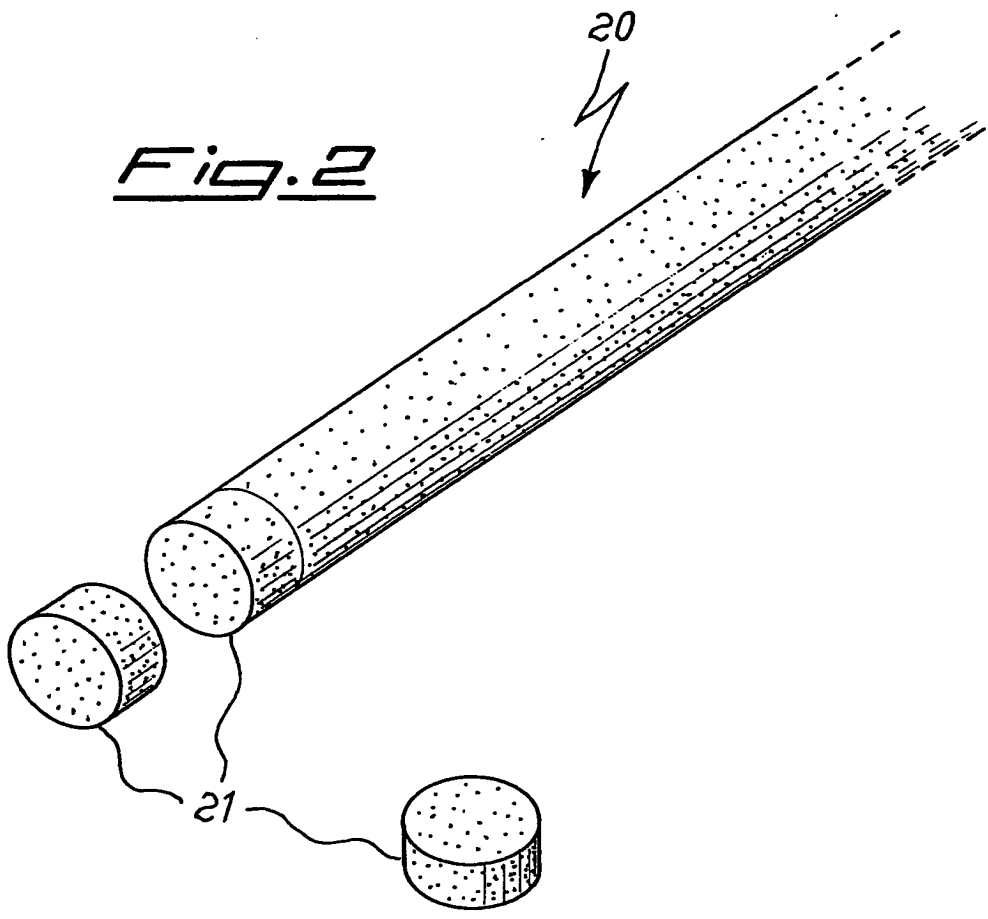


1c



1d

Fig. 2



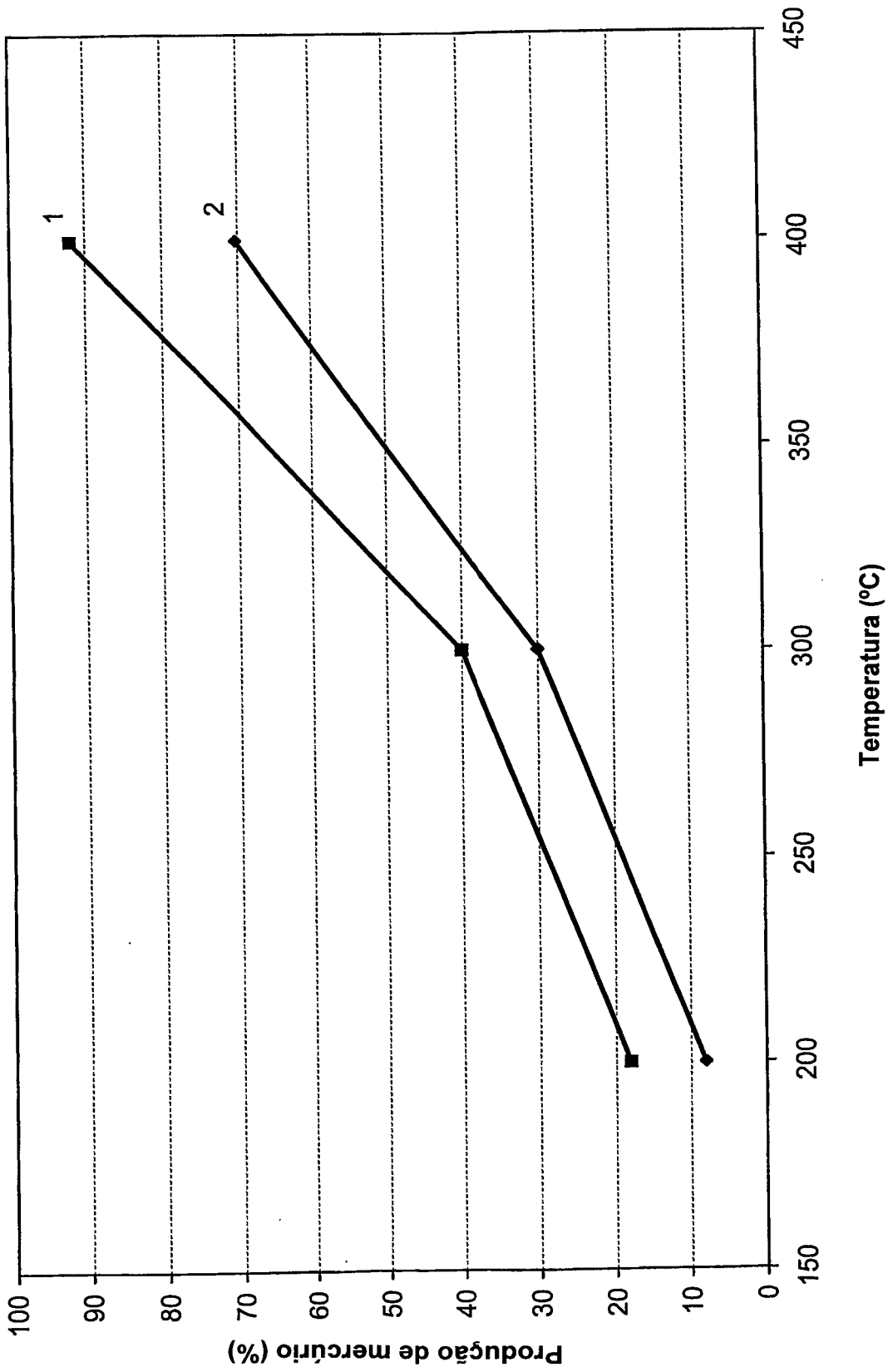


Fig. 3

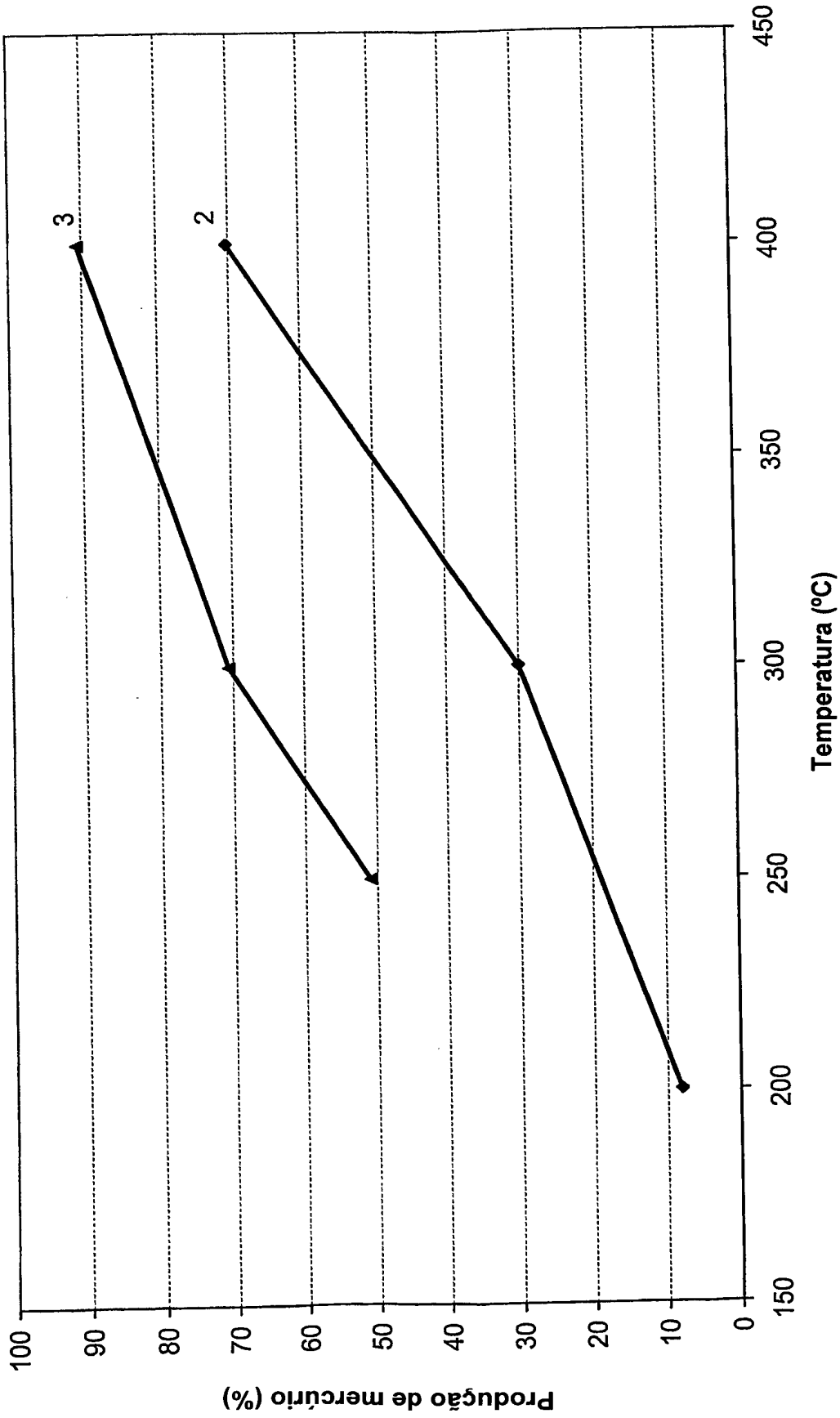


Fig. 4

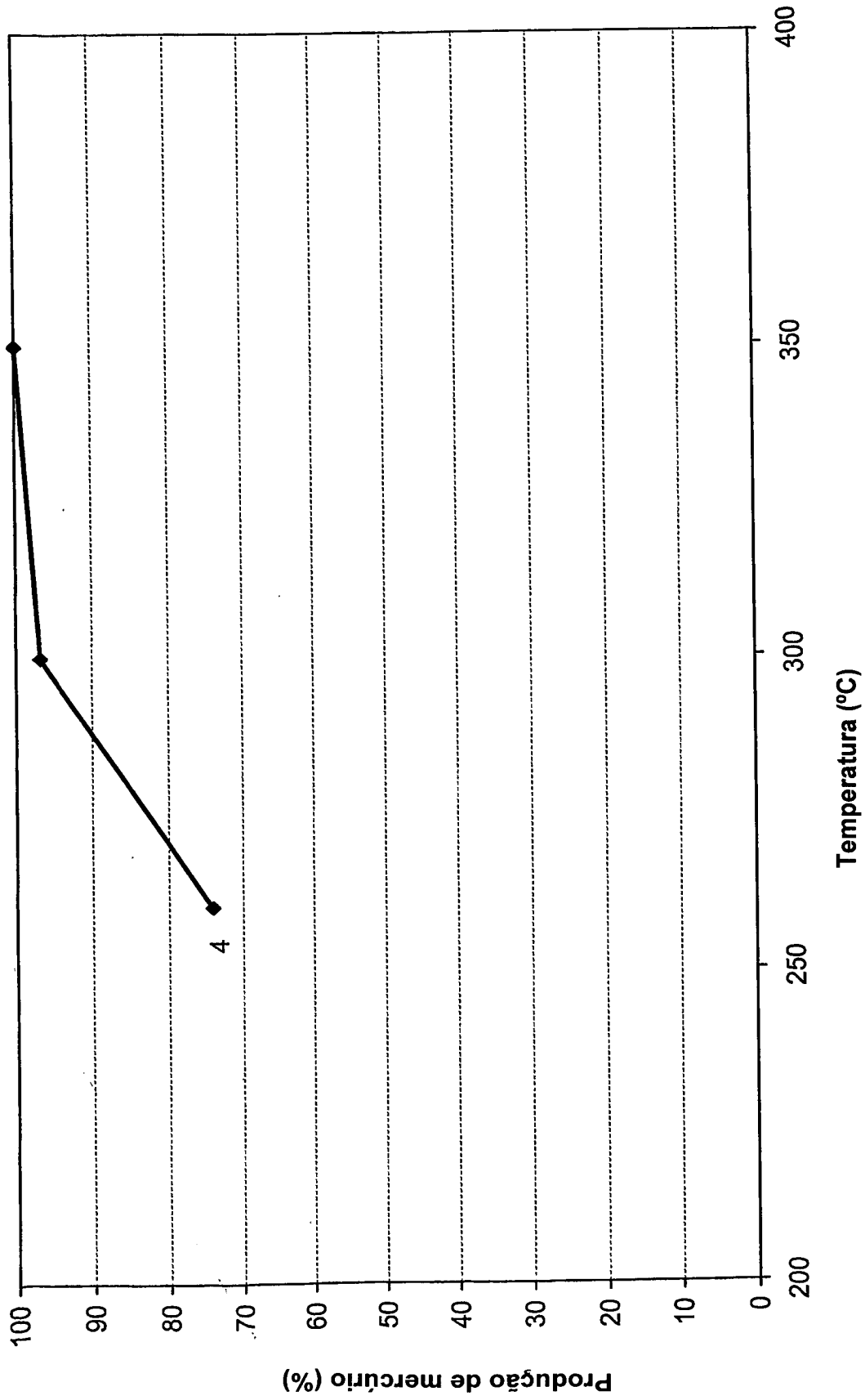


Fig. 5

RESUMO

“MÉTODO DE LIBERAÇÃO DE MERCÚRIO, PROCESSO PARA FABRICAR COMPOSIÇÕES, MISTURA, E, DISPENSADOR DE MERCÚRIO”

5                   É descrito um método para liberar mercúrio em dispositivos que requerem isto, em particular lâmpadas fluorescentes baseadas na utilização de composições de manganês-mercúrio.