



(11)

EP 2 497 841 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
02.09.2015 Patentblatt 2015/36

(51) Int Cl.:
C22C 5/06 ^(2006.01) **C22C 7/00** ^(2006.01)
C22C 13/00 ^(2006.01) **C23C 26/00** ^(2006.01)
C23C 30/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11157478.6**

(22) Anmeldetag: **09.03.2011**

(54) **Sn-Ag-Cu-Legierungen**

Sn-Ag-Cu-Alloys

Sn-Ag-Cu-Alliages

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.2012 Patentblatt 2012/37

(73) Patentinhaber: **Umicore AG & Co. KG**
63457 Hanau-Wolfgang (DE)

(72) Erfinder:
• **Hutin, Olivier**
63505, Langenselbold (DE)

• **Ringestein, Hans-Martin**
60385, Frankfurt (Main) (DE)

(74) Vertreter: **Clauswitz, Kai-Uwe Wolfram**
Umicore AG & Co. KG
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 145 028 WO-A1-94/18692
US-A- 4 145 634 US-A1- 2006 006 784
US-B2- 7 538 479

EP 2 497 841 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] 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 befüllt und innen mit einem fluoreszierenden Leuchtstoff beschichtet ist. Die im Betrieb emittierte Ultraviolettstrahlung des Quecksilbers wird von der Leuchtstoff-Beschichtung durch Fluoreszenz in sichtbares Licht umgewandelt. Die Lampen werden daher auch als Fluoreszenzlampen bezeichnet. Bräunungs- und Entkeimungslampen funktionieren nach dem gleichen Prinzip, sind jedoch auf die Emission von UV-Strahlung optimiert und weisen meist keinen Leuchtstoff auf.

[0002] Das für den Betrieb dieser 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.

[0003] 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, Phosphor, Borax, Antimonoxid und Metallpulver, die kein Amalgam mit Quecksilber bilden (Aluminium, Eisen und Chrom).

[0004] 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.

[0005] Zur Herstellung von Amalgatkugeln aus der Schmelze muß das Amalgam auf eine Temperatur erwärmt werden, bei der das Amalgam vollständig ausgeschmolzen 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.

[0006] Die JP 2000251836 beschreibt für die Herstellung von Fluoreszenzlampen die Verwendung von Amalgampellets aus Zinkamalgam. 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.

[0007] 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,

[0008] EP 2145028 zeigt Amalgamkugeln mit höherem Quecksilbergehalt, welche jedoch zum Verkleben neigen. Dieses Problem wird durch eine vorgeschlagene Beschichtung der Amalgamkugeln mit einem amalgambildenden Metallpulver reduziert.

[0009] Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, Amalgamkugeln bereit zu stellen, die einen hohen Quecksilbergehalt aufweisen, ohne Gefährdung der menschlichen Gesundheit sicher gelagert und bei der Herstellung von Niederdruck-Gasentladungslampen wie Energiesparlampen eingesetzt werden können und die verbesserten Eigenschaften hinsichtlich ihrer Neigung zum Verkleben aufweisen.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch Amalgamkugeln, wobei die Kugeln mit einem Legierungspulver beschichtet sind, wobei das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 24 Gew.-% bis 75 Gew.-%, Kupfer (Cu) 5 Gew.-% bis 43 Gew.-% oder 20 Gew.-% bis 30 Gew.%, Zinn (Sn) 10 Gew.-% bis 48 Gew.%, Zink (Zn) 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.%, Indium (In) 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 20 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder

das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder

5 das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteil der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder

10 das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder

15 das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen. besitzt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

20 **[0011]** Die Amalgamkugeln gemäß der Erfindung sind Amalgame der Metalle Zinn (Sn), Zink (Zn), Wismut (Bi), Indium (In) und deren Legierungen miteinander. Insbesondere sind dies Amalgame mit einem Quecksilbergehalt zwischen 30 und 70 Gew.-%, in weiteren Ausgestaltungen der Erfindung weisen mit 40 bis 60 und insbesondere von 40 bis 55 Gew.-% Quecksilbergehalt. Bei Amalgamkugeln mit diesen Quecksilbergehalten handelt es sich insbesondere um Zinnamal-

25 SnHg30 bis SnHg70, oder SnHg40 bis SnHg60, oder SnHg45 bis SnHg55 oder SnHg50 oder ZnHg30 bis ZnHg70, oder ZnHg40 bis ZnHg60, oder ZnHg45 bis ZnHg55, oder Bi ad 100 Gew.-%, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, Sn 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% Quecksilber (BiSn10-30Hg10-40). Die Problematik der Erfindung tritt aber auch bei anderen Amalgamkugeln auf, die weitaus geringere Quecksilbermengen beinhalten, wie Amalgame von Wismut, Indium oder deren Mischungen und Quecksilber. Hierbei handelt es sich insbesondere um Amalgamkugeln der Zusammensetzung Bi ad 100 Gew.-%, In 25 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Hg 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, oder Bi ad 100 Gew.-%, In 29 Gew.-% bis 32 Gew.-%, Hg 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, wie beispielsweise BiIn29Hg3,5, BiIn29Hg5 oder BiIn32Hg3,5 oder auch Wismutamalgame mit 3 Gew.-% bis 30 Gew.-% Quecksilbergehalt (BiHg3 bis BiHg30). Die Anteile der Metalle der Legierung ergänzen sich jeweils zu 100 Gew.-%.

[0012] Für die Zwecke der Erfindung sind Amalgamkugeln mit Durchmessern zwischen 50 μm und 3000 μm , insbesondere 100 μm bis 2500 μm , oder 200 μm bis 2000 μm oder zwischen 500 μm und 1500 μm besonders geeignet.

35 **[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. Die Neigung der Amalgamkugeln zum Verkleben kann weitgehend unterbunden werden, wenn die entfetteten Kugeln mit einem Legierungspulver gemäß der Erfindung beschichtet werden. Die Legierungspulver bilden dabei in der Regel mit dem Quecksilber ein Amalgam. Durch die Amalgamierung des Legierungspulvers bildet sich auf

40 den Kugeln eine Oberflächenschicht mit einem geringen Quecksilbergehalt aus, die bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen der Amalgamkugeln keine flüssigen Phasen mehr enthält und somit die Klebneigung im Vergleich zu unbehandelten Kugeln unterbindet.

[0014] Das für die Beschichtung eingesetzte Legierungspulver sollte weniger oder keine Teilchen mit einem Kerndurchmesser größer als 100 μm enthalten. Teilchen mit größeren Korndurchmessern amalgamieren nur unvollständig und füllen zu einer rauen Oberfläche der Kugeln, die eine Dosierung der Kugeln erschwert. Besser ist in diesem Aspekt ein Legierungspulver zu verwenden, dessen Pulverteilchen einen Korndurchmesser von kleiner als 80 μm aufweisen. Außerdem sind Legierungspulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 2 μm bis 20 μm oder von 5 μm bis 15 μm oder von 2 μm bis 15 μm oder von 5 μm bis 20 μm oder von 2 μm bis 5 μm gut geeignet. An die Form der Pulverteilchen werden im Allgemeinen keine besonderen Anforderungen gestellt, so daß sphärische, winklige, plättchenförmige flockenförmige, nadelförmige, körnige Legierungspulver oder deren Kombinationen verwendet werden können.

[0015] Als für die Legierungspulver geeignete Metalle haben sich die folgenden Legierungen erwiesen:

55 Silber (Ag) 24 Gew.-% bis 75 Gew.-%, Kupfer (Cu) 5 Gew.-% bis 43 Gew.-% oder 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%, Zinn (Sn) 10 Gew.-% bis 48 Gew.-%, Zink (Zn) 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen;

Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 20 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-%, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen;

Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-%, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen;

Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-%, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen.

[0016] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weisen die Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% auf, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen.

[0017] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weisen die Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% auf, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen.

[0018] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weisen die Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% auf, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen.

[0019] Geeignete Kombinationen der Elemente Silber, Zink, Indium und Gold, Palladium und Platin (einzeln oder in Kombination miteinander) sind in der folgenden Tabelle 1 beschrieben. Geeignete Zusammensetzungen der Legierungspulver sind in den folgenden Tabellen 3, 12 und 15 aufgeführt, wo auch die Kupfer- und Silbergehalte angegeben sind. Einzelne Kombinationen werden bezeichnet mit der Nummer der Tabelle, gefolgt von der Nummer der jeweiligen Kombination der Elemente Silber, Zink, Indium sowie Gold, Palladium und Platin (einzeln oder in Kombination miteinander) aus Tabelle 1. Beispielsweise bedeutet die Legierungszusammensetzung 3.013 die Kombination der Elemente Silber, Zink, Indium sowie Gold, Palladium und Platin wie in Tabelle 1, Position Nr. 13 (also 56 bis 72 Gew.-% Silber, 0 bis 3 Gew.-% Zink, 0 bis 5 Gew.-% Indium, 0 bis 5 Gew.-% Gold, Palladium und Platin) mit den in Tabelle 3 angegebenen Gehalten von Kupfer und Silber.

	Silber (Ag) Gew.-%	Zink (Zn) Gew.-%	Indium (In) Gew.-%	Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt) Gew.-%
1.	24 bis 75	0 bis 3	0 bis 5	0 bis 5
2.	24 bis 75	0 bis 3	0 bis 5	0,1 bis 5
3.	24 bis 75	0 bis 3	0 bis 5	1 bis 8
4.	24 bis 75	0 bis 3	0,1 bis 5	0 bis 5
5.	24 bis 75	0 bis 3	0,1 bis 5	0,1 bis 5
6.	24 bis 75	0 bis 3	0,1 bis 5	1 bis 8
7.	24 bis 75	0,1 bis 3	0 bis 5	0 bis 5
8.	24 bis 75	0,1 bis 3	0 bis 5	0,1 bis 5
9.	24 bis 75	0,1 bis 3	0 bis 5	1 bis 8
10.	24 bis 75	0,1 bis 3	0,1 bis 5	0 bis 5
11.	24 bis 75	0,1 bis 3	0,1 bis 5	0,1 bis 5

EP 2 497 841 B1

(fortgesetzt)

	Silber (Ag) Gew.-%	Zink (Zn) Gew.-%	Indium (In) Gew.-%	Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt) Gew.-%
12.	24 bis 75	0,1 bis 3	0,1 bis 5	1 bis 8
13.	56 bis 72	0 bis 3	0 bis 5	0 bis 5
14.	56 bis 72	0 bis 3	0 bis 5	0,1 bis 5
15.	56 bis 72	0 bis 3	0 bis 5	1 bis 8
16.	56 bis 72	0 bis 3	0,1 bis 5	0 bis 5
17.	56 bis 72	0 bis 3	0,1 bis 5	0,1 bis 5
18.	56 bis 72	0 bis 3	0,1 bis 5	1 bis 8
19.	56 bis 72	0,1 bis 3	0 bis 5	0 bis 5
20.	56 bis 72	0,1 bis 3	0 bis 5	0,1 bis 5
21.	56 bis 72	0,1 bis 3	0 bis 5	1 bis 8
22.	56 bis 72	0,1 bis 3	0,1 bis 5	0 bis 5
23.	56 bis 72	0,1 bis 3	0,1 bis 5	0,1 bis 5
24.	56 bis 72	0,1 bis 3	0,1 bis 5	1 bis 8

Tabelle 3

[0020] Tabelle 3 besteht aus 12 Legierungszusammensetzungen 3.013 bis 3.024, wobei die Gehalte der Elemente Silber, Zink, Indium und Gold, Palladium und Platin (einzeln oder in Kombination miteinander) in Gewichtsprozent jeweils in Tabelle 1 angegeben sind und die Gehalte an Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-% und an Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-% betragen und sich die Mengenanteile der Metalle zu 100 Gew.-% ergänzen.

Tabelle 12

[0021] Tabelle 12 besteht aus 24 Legierungszusammensetzungen 12.001 bis 12.024, wobei die Gehalte der Elemente Silber, Zink, Indium und Gold, Palladium und Platin (einzeln oder in Kombination miteinander) in Gewichtsprozent jeweils in Tabelle 1 angegeben sind und die Gehalte an Zinn (Sn) 10 Gew.-% bis 48 Gew.-% und an Kupfer (Cu) 5 Gew.-% bis 43 Gew.-% betragen und sich die Mengenanteile der Metalle zu 100 Gew.-% ergänzen.

Tabelle 15

[0022] Tabelle 15 besteht aus 12 Legierungszusammensetzungen 15.013 bis 15.024, wobei die Gehalte der Elemente Silber, Zink, Indium und Gold, Palladium und Platin (einzeln oder in Kombination miteinander) in Gewichtsprozent jeweils in Tabelle 1 angegeben sind und die Gehalte an Zinn (Sn) 20 Gew.-% bis 35 Gew.-% und an Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-% betragen und sich die Mengenanteile der Metalle zu 100 Gew.-% ergänzen.

[0023] Besonders geeignete Kombinationen von Amalgamkugeln bestimmter Größen und Zusammensetzungen mit Zusammensetzungen von Legierungspulvern finden sich in der folgenden Tabelle 20. Die Zusammensetzungen der Legierungspulver finden sich in den Tabellen 3, 12 und 15, auf die sich die Tabelle 20 bezieht. Einzelne Kombinationen werden bezeichnet mit der Nummer der Tabelle 20, gefolgt von der Nummer der jeweiligen Kombination von Amalgam, Kugeldurchmesser und der anzuwendenden Beschichtungstabelle. Beispielsweise bedeutet die Kombination 20.005 die Kombination eines binären Zinnamalgams mit 30 bis 70 Gew.-% Quecksilber und einem Durchmesser von 50 bis 2000 µm mit den Beschichtungen der Tabelle 15.

Nr.	Amalgam (Bereich In Gew.-%)					Kugeldurchmesser im Bereich von µm	Beschichtung gemäß Tabelle
	Sn	Zn	Bi	In	Hg		
1.	ad 100				30-70	50 bis 2000	3

EP 2 497 841 B1

(fortgesetzt)

	Nr.	Amalgam (Bereich In Gew.-%)				Kugeldurchmesser im Bereich von µm	Beschichtung gemäß Tabelle
5	2.	ad 100			30-70	500 bis 1500	3
	3.	ad 100			30-70	50 bis 2000	12
10	4.	ad 100			30-70	500 bis 1500	12
	5.	ad 100			30-70	60 bis 2000	15
15	6.	ad 100			30-70	500 bis 1500	15
	7.	ad 100			40-55	50 bis 2000	3
20	8.	ad 100			40-55	500 bis 1500	3
	9.	ad 100			40-55	60 bis 2000	12
25	10.	ad 100			40-55	500 bis 1500	12
	11.	ad 100			40-55	50 bis 2000	15
30	12.	ad 100			40-55	500 bis 1500	15
	13.		ad 100		40-60	50 bis 2000	3
	14.		ad 100		40-60	500 bis 1500	3
35	15.		ad 100		40-60	50 bis 2000	12
	16.		ad 100		40-60	600 bis 1500	12
	17.		ad 100		40-60	50 bis 2000	15
40	18.		ad 100		40-60	500 bis 1500	15
	19.			ad 100	25-35 2-8	50 bis 2000	3
	20.			ad 100	25-35 2-8	600 bis 1500	3
45	21.			ad 100	26-35 2-8	50 bis 2000	12
	22.			ad 100	25-35 2-8	500 bis 1500	12
50	23.			ad 100	25-35 2-8	50 bis 2000	15
	24.			ad 100	26-35 2-8	500 bis 1500	15
55	25.		35-60	5-20	30-45	50 bis 2000	3
	26.		35-60	5-20	30-45	600 bis 1500	3

(fortgesetzt)

Nr.	Amalgam (Bereich In Gew.-%)					Kugeldurchmesser im Bereich von μm	Beschichtung gemäß Tabelle
27.		35-60	5-20		30-45	500 bis 1500	12
28.		36-60	5-20		30-45	50 bis 2000	15
29.		35-60	5-20		30-45	500 bis 1600	15
30.		0,2-0,8	ad 100	29-31	1-3	500 bis 1500	3
31.		0,2-0,8	ad 100	29-31	1-3	500 bis 1500	15

[0024] Die Amalgamkugeln 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. Bevorzugt liegt die Temperatur des Kühlmediums 10 bis 20 °C unterhalb der Liquidustemperatur des Amalgams. In einer Ausgestaltung der Erfindung wird über das geschmolzene Amalgam über eine vibrierende Düse in das Kühlmedium eingetropft, wobei in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung die Düse in das Kühlmedium eintaucht. Der Aufwand für die Gewährleistung der Arbeitsplatzsicherheit bei der Herstellung der Amalgamkugeln wird daher deutlich reduziert. Vorteilhaft ist weiter, daß Zinnamalgame schon bei Temperaturen unterhalb von 230 °C vollständig aufschmelzen.

[0025] Als Kühlmedium wird bevorzugt ein mineralisches, ein organisches oder ein synthetisches Öl verwendet. Gut bewährt hat sich ein Silikonöl. Nach Bildung der Amalgamkugeln im Kühlmedium werden sie vom Kühlmedium abgetrennt und entfettet.

[0026] Zur Beschichtung der Amalgamkugeln mit dem Metall- oder Legierungspulver können die Kugeln nach dem Entfetten zum Beispiel in einem rotierenden Kessel vorgelegt und unter ständigem Umwälzen mit dem Metall- oder Legierungspulver bestreut werden, bis kein Verkleben der Kugeln mehr feststellbar ist. Gut geeignete Vorrichtungen zur Durchführung dieses Verfahrensschrittes sind z.B. V-Blender, Tubularmischer oder Dragierkessel. Die hierbei auf die Amalgamkugeln aufgebrauchte Menge an Metall- oder Legierungspulver beträgt zwischen 1 und 10, bevorzugt zwischen 2 und 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Amalgamkugeln.

[0027] Eine weitere Verminderung der Verklebungsneigung erhält man, wenn die Amalgamkugeln nach der Beschichtung mit dem Metall- oder Legierungspulver zusätzlich mit einem Pulver eines Metalloxids in einer Menge von 0,001 bis 1, bevorzugt 0,01 bis 0,5 und insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Amalgamkugeln beschichtet werden. Zu diesem Zweck kann genauso vorgegangen werden wie bei der Aufbringung des Metall- oder Legierungspulvers. Geeignete Metalloxide für diese Beschichtung sind zum Beispiel Titanoxid, Zirkonoxid, Siliziumoxid und Aluminiumoxid. Bevorzugt wird ein durch Flammenpyrolyse hergestelltes Aluminiumoxid mit einer mittleren Korngröße von weniger als 5, bevorzugt von weniger als 1 μm verwendet. Die Beschichtung der Amalgamkugeln erfolgt also dadurch, daß die Amalgamkugeln nach dem Abtrennen vom Kühlmedium entfettet und bei Raumtemperatur unter ständigem Umwälzen mit einem oben beschriebenen Legierungspulver bestreut werden, bis kein Verkleben der Kugeln mehr feststellbar ist. Eine weitere Verminderung der Verklebungsneigung kann dadurch bewirkt werden, daß die Amalgamkugeln in einem weiteren Schritt unter ständigem Umwälzen zusätzlich mit einem Pulver eines Metalloxids beschichtet werden. Eine weitere Verminderung der Verklebungsneigung kann dadurch bewirkt werden, daß die Amalgamkugeln nach dem Bestreuen mit Legierungspulver einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Diese Wärmebehandlung kann durch eine Temperung der Amalgamkugeln bei einer Temperatur von 35°C bis 100°C für eine Zeit von 2 bis 20 Stunden durchgeführt werden. In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann einer der Schritte ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bestreuen der Amalgamkugeln mit Legierungspulver, Beschichten mit einem Metalloxid oder Wärmebehandeln der Amalgamkugeln wiederholt werden. In diesem Fall wird also die gewünschte Beschichtung mit Legierungspulver oder Metalloxid nicht in einem Schritt erreicht, sondern es wird in einem ersten Schritt das Legierungspulver aufgebracht und (gegebenenfalls nach dem Abtrennen von überschüssigem Legierungspulver) in einem weiteren Schritt erneut mit einem Legierungspulver beschichtet, wie oben beschrieben. Auf gleiche Weise kann auch Metalloxid in mehreren Schritten aufgebracht werden. Die Legierungspulver bzw. Metalloxide, die in den verschiedenen Schritten aufgebracht werden können gleich oder verschieden sein, so daß auch mehrschichtige Beschichtungen, gegebenenfalls auch alternierende Legierungspulver- und Metalloxidschichten erhältlich sind, wobei auch die Legierungspulver und Metalloxid jeweils voneinander unterschiedlich sein können.

[0028] Werden verschiedene Legierungspulver oder Metalloxidpulver aufgebracht, so können sich diese in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden, aber auch lediglich in physikalischen Eigenschaften wie zum Beispiel Par-

tikelgrößen bzw. Partikelgrößenverteilungen. Eine Beschichtung mit zwei unterschiedlichen Legierungspulver gemäß der Erfindung liegt also auch dann vor, wenn beispielsweise in einem ersten Schritt eine Beschichtung mit einem Legierungspulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 50 μm und in einem folgenden Schritt eine Beschichtung mit einem Legierungspulver der gleichen chemischen Zusammensetzung und einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 15 μm aufgebracht werden.

[0029] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Niederdruck-Gasentladungslampen, insbesondere Fluoreszenzlampen, Bräunungs- oder Entkeimungstampen mit den Schritten:

- Bereitstellen von Amalgamkugeln gemäß der Erfindung;
- Bereitstellen eines Glaskörpers für die Niederdruck-Gasentladungslampe;
- Einbringen einer oder mehrerer Amalgamkugeln in den Glaskörper;
- Verschließen des Glaskörpers.

[0030] Die gemäß der Erfindung mit Legierungspulver beschichteten Amalgamkugeln werden bereitgestellt wie oben beschrieben. Der Glaskörper der Gasentladungs- bzw. Fluoreszenzlampe ist im einfachsten Fall ein Glasrohr, welches ein- oder mehrfache gebogen sein kann und oft einen Durchmesser von etwa 4 mm bis 80 mm hat, insbesondere von 6 mm bis 40 mm. Für herkömmliche Leuchtstoffröhren kann ein einfaches, gerades Glasrohr verwendet werden, für Energiesparlampen werden meist mehrfach gebogene Glasrohre mit einem Durchmesser von 4 bis 10 mm verwendet. Die Amalgamkugeln gemäß der Erfindung werden dann in das Glasrohr eingebracht. Diese werden dabei meist an bestimmten Stellen platziert, die mit einer Aufnahme für die Amalgamkugeln versehen sind oder an einem vorgesehenen Ort fixiert werden, so daß die Amalgamkugeln an diesem Ort verbleiben. An diesem Ort können die Amalgamkugeln auch bei der späteren Verwendung der Fluoreszenzlampe erwärmt werden. Das Einbringen kann auch erfolgen, indem die Amalgamkugel oder die Amalgamkugeln gemäß der Erfindung in der Aufnahme fixiert und dann eingebracht werden. Die Aufnahme kann hierbei auch ein Teil sein, welches an oder in der Fluoreszenzlampe angebracht wird, wie beispielsweise ein Verschuß für den Glaskörper. In dem Glaskörper wird dann -sofern nicht bereits geschehen- die gewünschte Atmosphäre hergestellt, was beispielsweise durch Spülen mit einem Gas (wie Argon), Evakuieren des Glaskörpers oder einer Kombination daraus bewirkt werden kann. Zur Erzeugung von sichtbarem Licht muß der Glaskörper mit einem fluoreszierenden Leuchtstoff versehen sein. Als Leuchtstoffe werden oft Calciumhalophosphate eingesetzt. Das Vorgehen im Einzelnen hierzu ist dem Fachmann bekannt und wird bei Leuchtstofflampen im Allgemeinen durchgeführt. Der Glaskörper der Lampe wird dann verschlossen und gegebenenfalls nachbearbeitet. Die Nachbearbeitung kann mehrere Nachfolgende Schritte umfassen, wie das Reinigen, Versehen mit elektrischen Kontakten bzw. Fassungen oder Montage eines Schnrtzbehälters. Diese Möglichkeiten zur Nachbearbeitung sind als solche bekannt und umfassen beispielsweise Schritte wie Nachreinigung, Anbringen von Kontakten oder Fassungen oder auch dem Anbringen elektrische und/oder elektronischer Bauteile, wie dem Anbringen von Vorschaltgeräten.

[0031] Außerdem wurde überraschend gefunden, daß die Pulverbeschichtung die Quecksilber-Reabsorptionseigenschaften günstig beeinflusst. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch Amalgamkugeln, die gemäß der Erfindung mit einem Legierungspulver beschichtet sind, auch wenn diese Amalgamkugeln ohne Beschichtung nicht zur Verklebung miteinander neigen. Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Kontrolle der Reabsorption von Quecksilber in Amalgamkugeln durch Beschichten der Amalgamkugeln mit einem Legierungspulver, welches eine oben beschriebene Zusammensetzung aufweist.

[0032] Die auf die Amalgamkugeln aufgetragenen Pulverschichten verbessern die Handhabbarkeit der Amalgamkugeln mit Dosierautomaten. In solchen Dosierautomaten können sich die Amalgamkugeln im Mittel bis zu drei Stunden bei Raumtemperatur befinden, bevor sie in eine Fluoreszenzlampe eingefüllt werden. Dabei hat sich gezeigt, daß die Amalgamkugeln gemäß der Erfindung die mittlere Aufenthaltsdauer von 24 Stunden bei Temperaturen von bis zu 40 °C im Dosierautomaten ohne Beanstandungen überstehen.

Beispiele

[0033] Gemäß dem Verfahren nach der EP 1381485 werden Amalgamkugeln der unten angegebenen Zusammensetzungen mit einem Durchmesser von etwa 1 mm $\pm$ 0,1 mm hergestellt, klassiert und nach dem Entfetten mit einem in der Tabelle angegebenen Legierungspulver durch einminütiges Umwälzen in einem Tubularmischer beschichtet. Zur Prüfung der Standfestigkeit der Amalgamkugeln wird eine Menge von etwa 4000 Amalgamkugeln in einen Dosierautomaten gegeben und mit einer Rotationsgeschwindigkeit von einer Umdrehung pro Minute in Fluoreszenzlampen eingebracht. Die Standzeit wird gemäß dem unten angegebenen Schema bewertet, wobei jeweils die Zeit bestimmt wird, bei der entweder aufgrund Verklebens der Kugeln die Produktion unterbrochen werden musste oder bei visueller Inspektion

EP 2 497 841 B1

eine so große Menge an Verunreinigungen durch abgelöstes Legierungspulver festgestellt wird, daß eine Unterbrechung zum Reinigen des Dosierautomaten und der Beschickung mit neuen Amalgamkugeln erforderlich ist. Bei den Amalgamkugeln, die mit 0 bewertet sind und als Amalgam eine SnHg50-Legierung aufweisen, werden die verbliebenen Kugeln für 4 Stunden bei 50 Grad Celsius getempert und nach dem Abkühlen erneut in einem Dosierautomaten wie oben beschrieben getestet. Diese wärmebehandelten Kugeln weisen eine Standzeit auf, welche stets zu einer besseren Bewertung führte (also + oder ++). Die Vergleichsbeispiele zeigen nur eine geringe Verbesserung der Standzeiten (weniger als eine Stunde). Bewertung: ++ Standzeit >5h, + Standzeit >4h, 0 Standzeit >3h, - Standzeit <1h

Tabelle: Beispiele und Vergleichsbeispiele

Beispiel						Legierungspulver zur Beschichtung				
Nr.	Amalgam (Gew.-%)					Bewertung	Zusammensetzung (Gew.-%)			
	Sn	Zn	Bi	In	Hg		%Ag	%Cu	%Sn	Andere
1.	ad 100				50	0	44,5	30	26,5	-
2.	ad 100				50	++	70	12	18	-
3.	ad 100				50	0	43,1	26,1	30,8	-
4.	ad 100				50	++	69,3	10,9	19,4	Zn: 0,4
5.	ad 100				50	0	42	26	32	-
6.	ad 100				60	+	50	20	30	-
7.	ad 100				50	0	40,5	27,6	31,9	-
8.	ad 100				50	+	69,2	18,6	11,9	Zn: 0,3
9.	ad 100				50	0	45	24	30,5	Zn: 0,5
10.	ad 100				50	+	60	12	28	-
11.	ad 100				50	0	40,6	27,6	31,9	-
12.	ad 100				50	+	72	28	-	-
13.	ad 100				50	++	69,5	10,5	19,5	Zn: 0,5
14.	ad 100				50	0	45,5	23	31,6	-
15.	ad 100				50	++	60	12	28	-
16.	ad 100				50	+	67,9	13,3	18,8	-
17.	ad 100				50	0	40	28	32	-
18.	ad 100				50	++	60,5	11,5	28	-
19.	ad 100				50	+	43	25	32	-
20.	ad 100				50	+	57	25	28	-
21.	ad 100				50	0	46	22,5	31,5	-
22.	ad 100				50	+	52,5	17,5	29,7	Pd: 0,3
23.	ad 100				40	0	44,5	30	25,5	-
24.	ad 100				40	++	70	12	18	-
25.	ad 100				40	0	43,1	26,1	30,8	-
26.	ad 100				40	++	69,3	10,9	19,4	Zn: 0,4
27.	ad 100				40	0	42	26	32	-
28.	ad 100				40	++	60	20	30	-
29.	ad 100				40	0	40,5	27,6	31,9	-
30.	ad 100				40	+	69,2	18,6	11,9	Zn: 0,3

EP 2 497 841 B1

(fortgesetzt)

Beispiel						Legierungspulver zur Beschichtung				
Nr.	Amalgam (Gew.-%)					Bewertung	Zusammensetzung (Gew.-%)			
	Sn	Zn	Bi	In	Hg		%Ag	%Cu	%Sn	Andere
31.	ad 100				40	+	45	24	30,5	Zn: 0,5
32.	ad 100				40	+	60	12	28	-
33.	ad 100				40	0	40,5	27,6	31,9	-
34.	ad 100				40	+	72	28	-	-
35.	ad 100				40	++	69,5	10,6	19,5	Zn: 0,5
36.	ad 100				40	+	45,5	23	31,5	-
37.	ad 100				40	++	60	12	28	-
38.	ad 100				40	+	67,9	13,3	18,8	-
39.	ad 100				40	0	40	28	32	-
40.	ad 100				40	++	60,5	11,5	28	-
41.	ad 100				40	0	43	25	32	-
42.	ad 100				40	++	57	25	28	-
43.	ad 100				40	0	46	22,5	31,5	-
44.	ad 100				40	+	52,5	17,5	29,7	Pd: 0,3
45.		ad 100			60	+	44,5	30	25,5	-
46.		ad 100			50	+	70	12	18	-
47.		ad 100			50	0	43,1	26,1	30,8	-
48.		ad 100			50	++	69,3	10,9	19,4	Zn: 0,4
49.		ad 100			60	0	42	26	32	-
50.		ad 100			50	+	50	20	30	-
51.		ad 100			50	0	40,5	27,6	31,9	-
52.		ad 100			50	+	69,2	18,6	11,9	Zn: 0,3
53.		ad 100			50	0	45	24	30,6	Zn: 0,5
54.		ad 100			60	+	60	12	28	-
55.		ad 100			50	0	40,5	27,6	31,9	-
56.		ad 100			50	++	72	28	-	-
57.		ad 100			50	++	69,5	10,5	19,5	Zn: 0,5
58.		ad 100			50	0	45,5	23	31,5	-
59.		ad 100			50	++	60	12	28	-
60.		ad 100			50	+	67,9	13,3	18,8	-
61.		ad 100			50	0	40	28	32	-
62.		ad 100			50	++	60,5	11,5	28	-
63.		ad 100			50	0	43	25	32	-
64.		ad 100			50	0	57	25	28	-
65.		ad 100			50	0	46	22,5	31,5	-
66.		ad 100			50	+	52,5	17,5	29,7	Pd: 0,3

EP 2 497 841 B1

(fortgesetzt)

Beispiel						Legierungspulver zur Beschichtung				
Nr.	Amalgam (Gew.-%)					Bewertung	Zusammensetzung (Gew.-%)			
	Sn	Zn	Bi	In	Hg		%Ag	%Cu	%Sn	Andere
67.			ad 100	29	5	+	44,5	30	25,5	-
68.			ad 100	29	5	++	70	12	18	-
69.			ad 100	29	5	0	43,1	26,1	30,8	-
70.			ad 100	29	5	++	69,3	10,9	19,4	Zn: 0,4
71.			ad 100	29	5	0	42	26	32	-
72.			ad 100	29	5	+	50	20	30	-
73.			ad 100	29	5	+	40,5	27,6	31,9	-
74.			ad 100	29	5	+	69,2	18,6	11,9	Zn: 0,3
75.			ad 100	29	5	0	45	24	30,5	Zn: 0,5
76.			ad 100	29	5	+	60	12	28	-
77.			ad 100	29	5	0	40,5	27,6	31,9	-
78.			ad 100	29	5	+	72	28	-	-
79.			ad 100	29	5	++	69,5	10,5	19,5	Zn: 0,5
80.			ad 100	29	5	0	45,5	23	31,5	-
81.			ad 100	29	5	++	60	12	28	-
82.			ad 100	29	5	+	67,9	13,3	18,8	-
83.			ad 100	29	5	0	40	28	32	-
84.			ad 100	29	5	++	60,5	11,5	28	-
85.			ad 100	29	5	0	43	25	32	-
86.			ad 100	29	5	+	57	25	28	-
87.			ad 100	29	5	0	46	22,5	31,5	-
88.			ad 100	29	5	0	52,6	17,5	29,7	Pd: 0,3
89.	20		ad 100		20	0	44,5	30	25,5	-
90.	20		ad 100		20	++	70	12	18	-
91.	20		ad 100		20	0	43,1	26,1	30,8	-
92.	20		ad 100		20	++	69,3	10,9	19,4	Zn: 0,4
93.	20		ad 100		20	0	42	26	32	-
94.	20		ad 100		20	+	50	20	30	-
95.	20		ad 100		20	0	40,5	27,6	31,9	-
96.	20		ad 100		20	+	69,2	18,6	11,9	Zn: 0,3
97.	20		ad 100		20	0	45	24	30,5	Zn: 0,5
98.	20		ad 100		20	+	60	12	28	-
99.	20		ad 100		20	0	40,5	27,6	31,9	-
100.	20		ad 100		20	+	72	28	-	-
101.	20		ad 100		20	+	69,5	10,5	19,5	Zn: 0,5
102.	20		ad 100		20	+	45,5	23	31,5	-

(fortgesetzt)

Beispiel						Legierungspulver zur Beschichtung				
Nr.	Amalgam (Gew.-%)					Bewertung	Zusammensetzung (Gew.-%)			
	Sn	Zn	Bi	In	Hg		%Ag	%Cu	%Sn	Andere
103.	20		ad 100		20	++	60	12	28	-
104.	20		ad 100		20	+	67,9	13,3	18,8	-
105.	20		ad 100		20	0	40	28	32	-
106.	20		ad 100		20	++	60,5	11,5	28	-
107.	20		ad 100		20	+	43	25	32	-
108.	20		ad 100		20	++	57	25	28	-
109.	20		ad 100		20	0	46	22,5	31,5	-
110.	20		ad 100		20	++	52,5	17,5	29,7	Pd: 0,3
Vergleichsbeispiele										
111.	ad 100				50	-	-	100	-	-
112.	ad 100				50	-	-	-	100	-
113.	ad 100				50	-	-	-	-	Zn: 100
114.	ad 100				40	-	-	100	-	-
115.	ad 100				40	-	-	-	100	-
116.	ad 100				40	-	-	-	-	Zn: 100
117.		ad 100			60	-	-	100	-	-
118.		ad 100			50	-	-	-	100	-
119.		ad 100			50	-	-	-	-	Zn: 100
120.			ad 100	29	5	-	-	100	-	-
121.			ad 100	29	5	-	-	-	100	-
122.			ad 100	29	5	-	-	-	-	Zn: 100
123.	20		ad 100		20	-	-	100	-	-
124.	20		ad 100		20	-	-	-	100	-
125.	20		ad 100		20	-	-	-	-	Zn: 100

Patentansprüche

- Amalgamkugeln, welche mit einem Legierungspulver beschichtet sind, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 24 Gew.-% bis 75 Gew.-%, Kupfer (Cu) 5 Gew.-% bis 43 Gew.-% oder 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%, Zinn (Sn) 10 Gew.-% bis 48 Gew.-%, Zink (Zn) 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 20 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5

Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, oder das Legierungspulver die Zusammensetzung Silber (Ag) 56 Gew.-% bis 72 Gew.-%, Kupfer (Cu) 12,5 Gew.-% bis 28 Gew.-%, Zinn (Sn) 0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Zink (Zn) 0 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Indium (In) 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% und Gold, Palladium und Platin (Au/Pd/Pt), einzeln oder in Kombination miteinander, von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% aufweist, wobei sich die Mengenanteile der Metalle zu insgesamt 100 Gew.-% ergänzen, beisitzt.

2. Amalgamkugeln nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Pulvertelchen einen Korndurchmesser kleiner als 100 µm aufweisen.
3. Amalgamkugeln nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Amalgam ein Zinnamalgam oder Zinkamalgam mit einem Quecksilbergehalt von 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% oder ein Amalgam der Zusammensetzung Wismut (Bi) ad 100 Gew.-%, Zinn (Sn) 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, Quecksilber (Hg) 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% oder ein Amalgam der Zusammensetzung Wismut (Bi) ad 100 Gew.-%, Indium (In) 25 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Quecksilber (Hg) 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% oder ein Amalgam der Zusammensetzung Wismut (Bi) ad 100 Gew.-%, Quecksilber (Hg) 3 Gew.-% bis 30 Gew.-% ist, wobei sich die Anteile jeweils zu 100 Gew.-%, ergänzen.
4. Amalgamkugeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Amalgamkugeln in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf ihr Gewicht, mit dem Legierungspulver beschichtet sind.
5. Amalgamkugeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Amalgamkugeln zusätzlich mit einem Pulver eines Metalloxids in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-% beschichtet sind.
6. Amalgamkugeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß das Amalgam eines der Metalle Zinn (Sn), Zink(Zn), Wismut (Bi), Indium (In) und deren Legierungen miteinander ist.
7. Amalgamkugeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kugeln einen Durchmesser zwischen 50 und 3000 µm aufweisen.
8. Verfahren zur Herstellung der Amalgamkugeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Amalgam vollständig aufgeschmolzen wird und die Schmelze in ein Kühlmedium mit einer Temperatur unterhalb der Erstarrungstemperatur des Amalgams eingetropft wird und anschließend die gebildeten Amalgamkugeln vom Kühlmedium abgetrennt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Amalgamkugeln nach dem Abtrennen vom Kühlmedium entfettet und bei Raumtemperatur unter ständigem Umwälzen mit einem Legierungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 2 bestreut werden, bis

kein Verkleben der Kugeln mehr feststellbar ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 9, wobei die Amalgamkugeln nach dem Bestreuen mit Legierungspulver einer Wärmebehandlung unterzogen werden.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, wobei mindestens einer der Schritte ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bestreuen der Amalgamkugeln mit Legierungspulver, Beschichten mit einem Metalloxid oder Wärmebehandeln der Amalgamkugeln wiederholt wird.

12. Verfahren zur Kontrolle der Reabsorption von Quecksilber in Amalgamkugeln für Niederdruck-Gasentladungslampen durch Beschichten der Amalgamkugeln mit einem Legierungspulver, welches eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 aufweist.

13. Verwendung der Amalgamkugeln nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für die Herstellung von Niederdruck-Gasentladungslampen.

14. Niederdruck-Gasentladungslampe, enthaltend mindestens eine Amalgamkugel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welche in der Niederdruck-Gasentladungslampen eingeschlossen ist.

15. Verfahren zur Herstellung von Niederdruck-Gasentladungslampen, welches mindestens die folgenden Schritte aufweist:

- Bereitstellen von Amalgamkugeln nach einem Verfahren eines der Ansprüche 8 bis 11;
- Bereitstellen eines Glaskörpers für die Niederdruck-Gasentladungslampe;
- Einbringen einer oder mehrerer Amalgamkugeln in den Glaskörper;
- Verschließen des Glaskörpers.

Claims

1. Amalgam balls which are coated with an alloy powder, **characterized in that** the alloy powder has the composition silver (Ag) from 24% by weight to 75% by weight, copper (Cu) from 5% by weight to 43% by weight or from 20% by weight to 30% by weight, tin (Sn) from 10% by weight to 48% by weight, zinc (Zn) from 0.1% by weight to 3% by weight, indium (In) from 0.1% by weight to 5% by weight and gold, palladium and platinum (Au/Pd/Pt), individually or in combination with one another, from 0.1% by weight to 5% by weight, where the proportions of the metals add up to a total of 100% by weight, or the alloy powder has the composition silver (Ag) from 56% by weight to 72% by weight, copper (Cu) from 12.5% by weight to 28% by weight, tin (Sn) from 20% by weight to 35% by weight, zinc (Zn) from 0% by weight to 3% by weight, indium (In) from 0% by weight to 5% by weight and gold, palladium and platinum (Au/Pd/Pt), individually or in combination with one another, from 0% by weight to 5% by weight, where the proportions of the metals add up to a total of 100% by weight, or the alloy powder has the composition silver (Ag) from 56% by weight to 72% by weight, copper (Cu) from 12.5% by weight to 28% by weight, tin (Sn) from 0% by weight to 35% by weight, zinc (Zn) from 0% by weight to 3% by weight, indium (In) from 0% by weight to 5% by weight and gold, palladium and platinum (Au/Pd/Pt), individually or in combination with one another, from 0% by weight to 5% by weight, where the proportions of the metals add up to a total of 100% by weight, or the alloy powder has the composition silver (Ag) from 56% by weight to 72% by weight, copper (Cu) from 12.5% by weight to 28% by weight, tin (Sn) from 0% by weight to 35% by weight, zinc (Zn) from 0.1% by weight to 3% by weight, indium (In) from 0% by weight to 5% by weight and gold, palladium and platinum (Au/Pd/Pt), individually or in combination with one another, from 0% by weight to 5% by weight, where the proportions of the metals add up to a total of 100% by weight, or the alloy powder has the composition silver (Ag) from 56% by weight to 72% by weight, copper (Cu) from 12.5% by weight to 28% by weight, tin (Sn) from 0% by weight to 35% by weight, zinc (Zn) from 0% by weight to 3% by weight, indium (In) from 0.1% by weight to 5% by weight and gold, palladium and platinum (Au/Pd/Pt), individually or in combination with one another, from 0% by weight to 5% by weight, where the proportions of the metals add up to a total of 100% by weight, or the alloy powder has the composition silver (Ag) from 56% by weight to 72% by weight, copper (Cu) from 12.5% by weight to 28% by weight, tin (Sn) from 0% by weight to 35% by weight, zinc (Zn) from 0% by weight to 3% by weight, indium (In) from 0.1% by weight to 5% by weight and gold, palladium and platinum (Au/Pd/Pt), individually or in combination with one another, from 0% by weight to 5% by weight, where the proportions of the metals add up to a total of 100% by weight,

indium (In) from 0% by weight to 5% by weight and gold, palladium and platinum (Au/Pd/Pt), individually or in combination with one another, from 0.1% by weight to 5% by weight, where the proportions of the metals add up to a total of 100% by weight, or

the alloy powder has the composition silver (Ag) from 56% by weight to 72% by weight, copper (Cu) from 12.5% by weight to 28% by weight, tin (Sn) from 0% by weight to 35% by weight, zinc (Zn) from 0% by weight to 3% by weight, indium (In) from 0% by weight to 5% by weight and gold, palladium and platinum (Au/Pd/Pt), individually or in combination with one another, from 1% by weight to 8% by weight, where the proportions of the metals add up to a total of 100% by weight.

2. Amalgam balls according to Claim 1,

characterized in that

the powder particles have a particle diameter of less than 100 μm .

3. Amalgam balls according to Claim 1 or 2,

characterized in that the amalgam is a tin amalgam or zinc amalgam having a mercury content of from 30% by weight to 70% by weight or an amalgam having the composition bismuth (Bi) to 100% by weight, tin (Sn) from 10% by weight to 30% by weight, mercury (Hg) from 10% by weight to 40% by weight or an amalgam having the composition bismuth (Bi) to 100% by weight, indium (In) from 25% by weight to 35% by weight, mercury (Hg) from 1% by weight to 20% by weight or an amalgam having the composition bismuth (Bi) to 100% by weight, mercury (Hg) from 3% by weight to 30% by weight, where the proportions in each case add up to 100% by weight.

4. Amalgam balls according to one or more of Claims 1 to 3,

characterized in that

the amalgam balls are coated with an amount of from 1 to 10% by weight, based on the weight of the ball, of the alloy powder.

5. Amalgam balls according to one or more of Claims 1 to 4,

characterized in that

the amalgam balls are additionally coated with an amount of from 0.001 to 1% by weight of a powder of a metal oxide.

6. Amalgam balls according to one or more of Claims 1 to 5,

characterized in that the amalgam is an amalgam of the metals tin (Sn), zinc (Zn), bismuth (Bi), indium (In) and alloys of these with one another.

7. Amalgam balls according to one or more of Claims 1 to 6,

characterized in that

the balls have a diameter in the range from 50 to 3000 μm .

8. Process for producing the amalgam balls according to one or more of Claims 1 to 7,

characterized in that

the amalgam is completely melted and the melt is introduced dropwise into a cooling medium having a temperature below the solidification temperature of the amalgam and the amalgam balls formed are subsequently separated off from the cooling medium.

9. Process according to Claim 8,

characterized in that

the amalgam balls are degreased after having been separated from the cooling medium and are sprinkled at room temperature with an alloy powder according to one or more of Claims 1 to 2 while agitating continually until the balls no longer stick together.

10. Process according to one or more of Claims 8 to 9, wherein the amalgam balls are subjected to a heat treatment after sprinkling with alloy powder.

11. Process according to one or more of Claims 8 to 10, wherein at least one of the steps selected from the group consisting of sprinkling of the amalgam balls with alloy powder, coating with a metal oxide or heat treatment of the amalgam balls is repeated.

12. Method of controlling the reabsorption of mercury in amalgam balls for low-pressure gas discharge lamps by coating

the amalgam balls with an alloy powder having a composition according to Claim 1.

13. Use of the amalgam balls according to any of Claims 1 to 7 for producing low-pressure gas discharge lamps.

14. Low-pressure gas discharge lamp containing at least one amalgam ball according to any of Claims 1 to 7 which is enclosed in the low-pressure gas discharge lamp.

15. Process for producing low-pressure gas discharge lamps, which comprises at least the following steps:

- provision of amalgam balls by a process according to any of Claims 8 to 11;
- provision of a glass body for the low-pressure gas discharge lamp;
- introduction of one or more amalgam balls into the glass body;
- closing of the glass body.

Revendications

1. Billes d'amalgame, qui sont revêtues d'une poudre d'alliage, **caractérisées en ce que** la poudre d'alliage présente la composition suivante: argent (Ag) 24 % en poids à 75 % en poids, cuivre (Cu) 5 % en poids à 43 % en poids ou 20 % en poids à 30 % en poids, étain (Sn) 10 % en poids à 48 % en poids, zinc (Zn) 0,1 % en poids à 3 % en poids, indium (In) 0,1 % en poids à 5 % en poids et or, palladium et platine (Au/Pd/Pt), isolément ou en combinaison entre eux, 0,1 % en poids à 5 % en poids, les proportions des métaux totalisant ensemble 100 % en poids, ou la poudre d'alliage présente la composition suivante: argent (Ag) 56 % en poids à 72 % en poids, cuivre (Cu) 12,5 % en poids à 28 % en poids, étain (Sn) 20 % en poids à 35 % en poids, zinc (Zn) 0 % en poids à 3 % en poids, indium (In) 0 % en poids à 5 % en poids et or, palladium et platine (Au/Pd/Pt), isolément ou en combinaison entre eux, 0 % en poids à 5 % en poids, les proportions des métaux totalisant ensemble 100 % en poids, ou la poudre d'alliage présente la composition suivante: argent (Ag) 56 % en poids à 72 % en poids, cuivre (Cu) 12,5 % en poids à 28 % en poids, étain (Sn) 0 % en poids à 35 % en poids, zinc (Zn) 0 % en poids à 3 % en poids, indium (In) 0 % en poids à 5 % en poids et or, palladium et platine (Au/Pd/Pt), isolément ou en combinaison entre eux, 0 % en poids à 5 % en poids, les proportions des métaux totalisant ensemble 100 % en poids, ou la poudre d'alliage présente la composition suivante: argent (Ag) 56 % en poids à 72 % en poids, cuivre (Cu) 12,5 % en poids à 28 % en poids, étain (Sn) 0 % en poids à 35 % en poids, zinc (Zn) 0,1 % en poids à 3 % en poids, indium (In) 0 % en poids à 5 % en poids et or, palladium et platine (Au/Pd/Pt), isolément ou en combinaison entre eux, 0 % en poids à 5 % en poids, les proportions des métaux totalisant ensemble 100 % en poids, ou la poudre d'alliage présente la composition suivante: argent (Ag) 56 % en poids à 72 % en poids, cuivre (Cu) 12,5 % en poids à 28 % en poids, étain (Sn) 0 % en poids à 35 % en poids, zinc (Zn) 0 % en poids à 3 % en poids, indium (In) 0,1 % en poids à 5 % en poids et or, palladium et platine (Au/Pd/Pt), isolément ou en combinaison entre eux, 0 % en poids à 5 % en poids, les proportions des métaux totalisant ensemble 100 % en poids, ou la poudre d'alliage présente la composition suivante: argent (Ag) 56 % en poids à 72 % en poids, cuivre (Cu) 12,5 % en poids à 28 % en poids, étain (Sn) 0 % en poids à 35 % en poids, zinc (Zn) 0 % en poids à 3 % en poids, indium (In) 0 % en poids à 5 % en poids et or, palladium et platine (Au/Pd/Pt), isolément ou en combinaison entre eux, 0,1 % en poids à 5 % en poids, les proportions des métaux totalisant ensemble 100 % en poids, ou la poudre d'alliage présente la composition suivante: argent (Ag) 56 % en poids à 72 % en poids, cuivre (Cu) 12,5 % en poids à 28 % en poids, étain (Sn) 0 % en poids à 35 % en poids, zinc (Zn) 0 % en poids à 3 % en poids, indium (In) 0 % en poids à 5 % en poids et or, palladium et platine (Au/Pd/Pt), isolément ou en combinaison entre eux, 1 % en poids à 8 % en poids, les proportions des métaux totalisant ensemble 100 % en poids.
2. Billes d'amalgame selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** les particules de poudre présentent un diamètre de grain inférieur à 100 µm.
3. Billes d'amalgame selon la revendication 1 ou 2, **caractérisées en ce que** l'amalgame est un amalgame d'étain ou un amalgame de zinc avec une teneur en mercure de 30 % en poids à 70 % en poids ou un amalgame présentant la composition suivante: bismuth (Bi) pour 100 % en poids, étain (Sn) 10 % en poids à 30 % en poids, mercure (Hg) 10 % en poids à 40 % en poids, ou un amalgame présentant la composition suivante: bismuth (Bi) pour 100 % en poids, indium (In) 25 % en poids à 35 % en poids, mercure (Hg) 1 % en poids à 20 % en poids, ou un amalgame présentant la composition suivante: bismuth (Bi) pour 100 % en poids, mercure (Hg) 3 % en poids à 30 % en poids, les proportions totalisant ensemble 100 % en poids.

4. Billes d'amalgame selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisées en ce que** les billes d'amalgame sont revêtues avec la poudre d'alliage en une quantité de 1 à 10 % en poids, rapportée à leur poids.
- 5 5. Billes d'amalgame selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisées en ce que** les billes d'amalgame sont revêtues en plus avec une poudre d'un oxyde métallique en une quantité de 0,001 à 1 % en poids.
6. Billes d'amalgame selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisées en ce que** l'amalgame est un des métaux étain (Sn), zinc (Zn), bismuth (Bi), indium (In) et de leurs alliages entre eux.
- 10 7. Billes d'amalgame selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisées en ce que** les billes présentent un diamètre compris entre 50 et 3000 μm .
8. Procédé de production des billes d'amalgame selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'on fond entièrement l'amalgame et on le fait égoutter dans un milieu réfrigérant à une température inférieure à la température de solidification de l'amalgame et ensuite on sépare les billes d'amalgame formées du milieu réfrigérant.
- 15 9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'on dégraisse les billes d'amalgame après la séparation du milieu réfrigérant et on disperse sur elles, à la température ambiante et sous un mouvement de circulation continu, une poudre d'alliage selon une ou plusieurs des revendications 1 ou 2, jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer de collage des billes.
- 20 10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 8 à 9, dans lequel on soumet les billes à un traitement thermique après la dispersion de la poudre d'alliage.
- 25 11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 8 à 10, dans lequel on répète au moins une des étapes sélectionnée dans le groupe comprenant la dispersion de poudre d'alliage sur les billes d'amalgame, le revêtement avec un oxyde métallique ou le traitement thermique des billes d'amalgame.
- 30 12. Procédé pour le contrôle de la réabsorption de mercure dans des billes d'amalgame pour des lampes à décharge à basse pression par revêtement des billes d'amalgame avec une poudre d'alliage, qui présente une composition selon la revendication 1.
- 35 13. Utilisation des billes d'amalgame selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication de lampes à décharge à basse pression.
14. Lampe à décharge à basse pression, contenant au moins une bille d'amalgame selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui est incorporée dans la lampe à décharge à basse pression.
- 40 15. Procédé de fabrication de lampes à décharge à basse pression, qui présente au moins les étapes suivantes:
 - préparation de billes d'amalgame par un procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11;
 - préparation d'un corps de verre pour la lampe à décharge à basse pression;
 - introduction d'une ou de plusieurs billes d'amalgame dans le corps de verre;
 - 45 - fermeture du corps de verre.

50

55

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 [0003]
- WO 9418692 A [0004]
- US 4216178 A [0004]
- JP 2000251836 B [0006] [0007]
- EP 2145028 A [0008]
- EP 1381485 B1 [0024]
- EP 1381485 A [0033]