

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 076 481
B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
27.01.88

51

Int. Cl.: **H 01 K 1/32, H 01 K 3/00**

21

Anmeldenummer: **82109069.3**

22

Anmeldetag: **01.10.82**

54

Halogenglühlampe und Verfahren zum Schutz ihrer Innenoberfläche.

30

Priorität: **02.10.81 DE 3139294**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.83 Patentblatt 83/15

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.01.88 Patentblatt 88/4

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

56

Entgegenhaltungen:
FR - A - 2 337 939
GB - A - 2 021 556
US - A - 4 133 665

73

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

72

Erfinder: **Wurster, Ewald, Dr. Dipl.-Phys.,
Oberfeldallee 6, D-8022 Grünwald (DE)**
Erfinder: **Heidemann, Albert, Dr. Dipl.-Phys.,
Savitsstrasse 29a, D-8000 München 81 (DE)**

EP 0 076 481 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 eine Glühlampe mit einem Kolben aus Weichglas und einer Inertgasfüllung mit Halogenzusatz, bei der Vorsorge getroffen ist, dass eine Reaktion der Halogenbestandteile des Füllgases mit den Alkali-Ionen des Kolbenglases nicht möglich ist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Lampe.

Bei bekannten Halogenglühlampen wurde die Möglichkeit einer Reaktion zwischen Halogenen und den Alkali-Ionen gleich von vornherein vermieden, indem der Lampenkolben aus Quarz- oder Hartglas, die beide keine oder nur geringe Anteile an Alkali-Ionen enthalten, hergestellt ist. Da diese Gläser jedoch hohe Verarbeitungstemperaturen verlangen, möchte man dazu übergehen, Halogenglühlampen mit Kolben aus Weichglas zu fertigen.

Die Härte des Glases ist durch den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bzw. die sogenannte Transformationstemperatur bestimmt. Gläser mit Alkali-Gehalt, beispielsweise Natronkalkglas, haben eine grössere thermische Ausdehnung als Gläser ohne Alkali-Gehalt und werden als «Weichgläser» bezeichnet. Diese Gläser haben den Vorteil, dass sie sich gegenüber Quarz- und Hartgläsern günstiger bearbeiten lassen.

Bei der Verwendung von Weichglaskolben für Halogenglühlampen tritt die Schwierigkeit auf, dass der Halogenanteil des Füllgases mit den Alkali-, insbesondere Na-Ionen des Kolbenglases zu einer thermisch stabilen Verbindung reagiert, z. B. nach der Reaktion



Dadurch wird der wirksame Halogenanteil des Füllgases verringert, wodurch der Wolfram-Halogen-Kreisprozess, der eine Halogenglühlampe kennzeichnet, nicht mehr aufrechterhalten werden kann, was bekanntlich zu Lampenschwärzung führt. Zusätzlich führen die Reaktionsprodukte aus Alkali und Halogen zu unerwünschten Niederschlägen im Lampenkolben.

Ein ähnlich gelagertes Problem stellt sich auch bei der Herstellung von Leuchtstofflampen. Der hohe Alkaligehalt des aus Weichglas gefertigten Lampenkolbens würde eine schnelle Vergrauung des Leuchtstoffs und damit eine Abnahme der Lichtausbeute bewirken. Dem wird in der GB-A-2 021 556 dadurch entgegengewirkt, dass während des Ziehens des Glasrohres der Alkaligehalt der Innenoberfläche durch Einblasen eines «saurigen Gases» reduziert wird. Wegen der geringen Betriebstemperaturen von Leuchtstofflampen (ca. 40°C) sind die erforderlichen Schichtdicken sehr gering (< 1 µm).

Um bei Halogenglühlampen eine Reaktion der Halogenbestandteile des Füllgases mit den Alkali-Bestandteilen des Kolbenglases zu verhindern, ist

aus der FR-A-2 337 939 bereits bekannt, die Innenoberfläche des Kolbens und die Oberfläche der innenliegenden Bauteile mit einer Schutzschicht zu versehen, die im wesentlichen aus einem Metalloxid (Al_2O_3) besteht. Während sich bei Hartgläsern aufgrund des geringen Alkaligehalts damit zufriedenstellende Resultate erzielen lassen, ist diese Massnahme bei Verwendung von Weichgläsern (mit hohem Alkaligehalt) aufgrund der aus optischen Gründen gering zu haltenden Schichtdicke (0,001 bis 1 µm) unzulänglich; die erzielten Lampenlebensdauern liegen in der Grössenordnung von nur 25 Stunden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Halogenglühlampe mit einem Kolben aus Weichglas zu schaffen, bei der eine schädliche Wirkung der halogenhaltigen Füllung zuverlässig vermieden und eine verlängerte Lampenlebensdauer erzielt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass das Kolbenglas im Bereich seiner Innenoberfläche an Alkali-(Na)Ionen verarmt ist und die durch die Alkali-Ionen-Verarmung entstandenen Leerstellen durch Ersatzionen aus der Gruppe der Erdalkalimetalle (Mg, Ca) aufgefüllt sind.

Zur Verfahrenssicherheit kann die Innenoberfläche des Kolbens mit einer zusätzlichen Schicht aus einem Metall- oder Halbmetalloxid überzogen sein.

Die Herstellungsweise der erfindungsgemässen Halogenglühlampe entspricht bis auf die Verfahrensschritte des Spülens und Füllens der Lampe der Herstellungsweise herkömmlicher Glühlampen und bedarf somit keiner näheren Beschreibung.

Die spezielle Behandlung des Weichglases erfolgt durch Spülen des Lampenkolbens mit einem Behandlungsgas, das in der Lage ist, die Alkali-Ionen, insbesondere Na-Ionen, aus dem Kolbenglas herauszulösen. Vorzugsweise soll ein Behandlungsgas Verwendung finden, das Ionensorten aus der Reihe der Halogene F, Cl, Br und J abspaltet, die mit den Na-Ionen aus dem Kolbenglas reagieren. Als Behandlungsgas eignet sich beispielsweise HCl, da Salzsäure in der Reaktion mit Na Kochsalz nach der Formel



bildet und dieses Kochsalz mit Wasser leicht aus dem Lampenkolben herausgewaschen werden kann. Wenn das verwendete Glasmaterial Behandlungstemperaturen über 700°C zulässt, ist ein Auswaschen nicht unbedingt nötig, da das entstehende NaCl sublimiert und mit dem Behandlungsgas aus dem Glaskolben strömt bzw. gepumpt werden kann. Durch dieses Spülen soll die ansonsten während des Betriebes in der Lampe ablaufende Reaktion zwischen den Halogenbestandteilen des Füllgases und den Na-Ionen aus dem Kolbenglas vorweggenommen werden. Damit jedoch diese Reaktion in einem wesentlich kürzeren Zeitraum ablaufen kann, müssen beeinflussbare Grössen variiert werden.

Übert die vereinfachte Formel

$$x^2 = \text{const} \cdot D \cdot t$$

mit

x = Verarmungstiefe

const = best. Konstante

D = Diffusionskonstante für Na-Ionen

t = Zeit

(Herleitung siehe Lehrbücher der Experimentalphysik, z.B. Pohl: «Einführung in die Mechanik, Akustik und Wärmelehre»), wobei die Diffusionskonstante wiederum abhängt von

– der Glaszusammensetzung und

– der Betriebstemperatur des Lampenkolbens, lässt sich die Na-Verarmungstiefe errechnen, die erreicht werden würde, wenn die Halogenglüh-

lampe ohne Vorbehandlung betrieben wird. Diese Na-Verarmungstiefe ist gleichzusetzen mit der, die nach der Vorbehandlung des Lampenkolbens erreicht werden soll, so dass während der Lampenbetriebsdauer keine schädliche Na-Konzentration an die Innenoberfläche nachdiffundieren kann. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusionszeit der Na-Ionen aus dem Glasinneren zur Oberfläche bestimmt ist.

Unter der Annahme, dass die Diffusionskonstante beispielsweise für Natronkalksilikatglas $D = 0,005 \exp(-20\,000/RT)$ beträgt (s. «Diffusion Studies in Glass» von E.L. Williams aus der Zeitschrift «The Glass Industry», August 1962), die Betriebstemperatur 270°C ($\approx 540\text{ K}$), die Lampenlebensdauer 200 h, die Konstante ≈ 1 und $R = 2$ ist, ergibt sich eine Verarmungstiefe x von

$$x \approx \sqrt{D \cdot t} = \sqrt{0,005 \exp\left(\frac{-20000}{2 \cdot 540}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \cdot 200 \cdot 3600 \text{ sec}}$$

$$x \approx 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Beeinflussbare Größen sind nach dieser Formel nur die Behandlungstemperatur ($T_{\text{Beh.}}$) und die Behandlungsdauer ($t_{\text{Beh.}}$). Daraus lässt sich folgende Tabelle aufstellen:

$T_{\text{Beh.}} (^\circ\text{C})$	500	600	700	usw.
$t_{\text{Beh.}} (\text{min})$	47,5	10,7	3,3	...

Hierbei muss allerdings vorausgesetzt werden, dass sich die Diffusionskonstante zwischen Behandlungs- und Betriebstemperatur nur aufgrund der Temperatur ändert, also Vorfaktor und Aktivierungsenergie unverändert bleiben.

Die beschriebene Behandlung der Glasoberfläche kann in verschiedenen Stadien der Kolben- bzw. Lampenherstellung erfolgen. Eine Behandlung während des Blasens der Kolben bzw. des Ziehens der Glasrohre, aus denen die Kolben gefertigt werden, hat den Vorteil, dass die erforderlichen Temperaturen in diesen Verfahrensschritten durchlaufen werden, so dass kein zusätzliches Erhitzen des Glases erfolgen muss.

Zur Behandlung der fertigen Lampenkolben besteht die Möglichkeit, diese in einem Behälter anzuordnen, der von HCl in reiner Form oder mit einem Trägergas wie N_2 , Ar oder Kr durchströmt wird. Der Behälter ist auf eine Temperatur aufgeheizt, so dass die Temperatur der zu behandelnden Kolben mehr als 500°C beträgt. Nach vorstehender Tabelle sollte das Gas bei einer Behandlungstemperatur von beispielsweise 700°C wenigstens 3,3 min auf die Innenoberfläche des Lampenkolbens einwirken, damit sichergestellt ist, dass während der Lampenbetriebsdauer von etwa 200 Stunden und einer Lampenbetriebstemperatur von etwa 270°C keine schädliche Na-Konzentration an die Innenoberfläche nachdiffundieren kann.

Die Behandlung der Lampenkolben ist auch in einem geschlossenen Behälter möglich, der eine ausreichende Menge an HCl enthält. Wegen der bei Na-Extraktion entstehenden Veränderungen der Glasoberflächen – Entstehen von Spannungen, Erhöhung der Erweichungstemperatur – ist es allerdings von Vorteil, nur diejenigen Kolbenteile zu behandeln, die nicht im Bereich der Quetschung bzw. Einschmelzung der fertigen Glühlampe liegen. Dazu kann das Behandlungsgas in den parallel erhitzten Kolben geblasen werden.

Die Behandlung kann auch an einer fertigen Stengellampe durchgeführt werden, beispielsweise integriert in die vor dem Füllen der Lampe im Verfahrensablauf meist vorgesehenen Pump- und Spülschritte. Eine Alkali-Verarmung in diesem Stadium der Lampenfertigung hat zudem den Vorteil, dass in den nachfolgenden Verfahrensschritten keine Temperaturen mehr auftreten, die, wie beispielsweise beim Verschmelzen des Lampenkolbens mit dem Fussgestell, in kleinen Bereichen der Kolbeninnenfläche zu einer Nachdiffusion von Na-Ionen aus dem Glasinneren führen können. Die Reaktionsprodukte werden nach der Behandlung aus der Stengellampe gepumpt oder gespült.

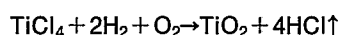
Bei allen Behandlungsmöglichkeiten, insbesondere bei solchen, die vor dem Quetschen bzw. Einschmelzen der Lampe durchgeführt werden, ist es vorteilhaft, die behandelten Kolben einer Temperatur zu unterziehen, um die Gefahr von Glassprüngen zu vermeiden.

Nachdem der Vorgang der Alkali-Verarmung im Bereich der Innenoberfläche des Lampenkolbens abgeschlossen ist, werden die im Glasgefüge entstandenen Leerstellen durch andere Ionen aufge-

füllt. Dadurch wird ein zu rasches Nachdiffundieren der in tieferen Schichten liegenden Na-Ionen verhindert. Zum Auffüllen dieser Leerstellen eignen sich insbesondere Mg-, Ca-Ionen, da diese in ihrem Durchmesser annähernd gleich gross sind wie die Na-Ionen und somit durch Einlagerung dieser Ionen das Glasgefüge kaum verändert wird und keine Spannungen im Kolbenglas auftreten. Dabei werden zwei Na⁺-Ionen durch ein Mg²⁺-, Ca²⁺-Ion ersetzt. Wegen der daraus resultierenden zweifachen Verkettung im Glasgefüge sind Mg- und/oder Ca-Ionen wesentlich diffusions- und reaktionsträger als Na-Ionen und gehen deshalb mit den Halogenbestandteilen des Füllgases der Lampe keine Verbindung ein.

Die Ersatz-Ionen werden in die Leerstellen eingebracht, indem Schmelzen oder Lösungen von Salzen dieser Ionen mit der Na-verarmten Oberfläche in Berührung gebracht werden. Die dissoziierten Ionen diffundieren in die Glasoberfläche ein und sättigen dort die durch die Na-Extraktion entstandenen freien Bindungen ab. Auch nach diesem Verfahrensschritt ist es möglich, die Lampe mit ihrem endgültigen Füllgas zu füllen und wie herkömmliche Glühlampen fertigzustellen.

Sowohl nach der Alkali-Verarmung als auch nach dem Auffüllen der Leerstellen im Glasgefüge mit Ersatz-Ionen kann die Innenoberfläche des Lampenkolbens mit einer zusätzlichen Schutzschicht versehen werden, die eine noch grössere Sicherheit bietet, dass keine Na-Ionen das Füllgas der Halogenglühlampe verunreinigen. Die Schutzschicht wird in Form einer Metall- und/oder Halbmetall-Halogenverbindung, beispielsweise TiCl₄, SiCl₄, auf die Innenoberfläche des Kolbens aufgebracht und verbindet sich dort oder auf dem Weg dorthin durch Reaktion mit Wasser- und Sauerstoff unter Abgabe des Halogens zu einem Metall- bzw. Halbmetalloxid nach beispielsweise der Formel:



Auch beim Aufbringen dieser Schutzschicht auf die Innenoberfläche des behandelten Weichglaskolbens ist es vorteilhaft, wenn die Halogenbestandteile der Metall- und/oder Halbmetall-Halogenverbindung mit denen des Füllgases übereinstimmen und nach abgeschlossener Reaktion als Halogenzusatz in der Lampe verbleiben. Diese Reaktion kann auch in der fertigen Lampe durchgeführt werden.

Verwendung finden können derart behandelte Lampenkolben auch bei allen konventionellen Lampen (bisher ohne Halogenzusatz), für die nunmehr die Zugabe von Halogen möglich wird, falls die Betriebstemperatur am Kolben > 200 °C ist, so dass der Wolfram-Halogen-Kreisprozess ablaufen kann. Durch das Halogen wird das vorzeitige Schwärzen verhindert. – Ausserdem können die erfindungsgemässen Lampen durch die niedrigeren Verarbeitungstemperaturen billiger hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Glühlampen mit einem Kolben aus Weichglas und einer Inertgasfüllung mit Halogenzusatz, bei der Vorsorge getroffen ist, dass eine Reaktion der Halogenbestandteile des Füllgases mit den Alkali-Ionen des Kolbenglases nicht möglich ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Kolbenglas im Bereich seiner Innenoberfläche an Alkali-Ionen verarmt ist und die durch die Alkali-Ionen-Verarmung entstandenen Leerstellen im Glasgefüge des Lampenkolbens durch Ersatz-Ionen aus der Gruppe der Erdalkalimetalle ausgefüllt sind.

2. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ersatz-Ionen für an Na-Ionen verarmtes Glas vorzugsweise Magnesium- oder Calcium-Ionen Verwendung finden.

3. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenoberfläche des Kolbens mit einer gegenüber Halogen beständigen Schutzschicht aus einem Überzug eines Metall- und/oder Halbmetalloxids überzogen ist.

4. Glühlampe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht aus einem Überzug aus SiO₂, TiO₂, B₂O₃ oder einer Mischung dieser Oxide besteht.

5. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Lampenkolben von einem Behandlungsgas durchströmt wird, das in der Lage ist, Alkali-Ionen aus dem Kolbenglas herauszulösen, wobei die Behandlungstemperatur zwischen 500 °C und dem Erweichungspunkt des Glases liegt, und anschliessend die alkaliverarmte Innenoberfläche des Kolbenglases mit Schmelzen oder Lösungen von Erdalkali-Salzen in Berührung gebracht wird, wobei die Temperatur so gewählt ist, dass Erdalkali-Ionen in die Oberfläche des Glases eindringen und dort Plätze einnehmen, die ursprünglich von Alkali-Ionen besetzt waren.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandlungsgas Ionensorten aus der Gruppe der Halogene F, Cl, Br, J abspaltet, die mit den Alkali-Ionen des Kolbenglases reagieren.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandlungsgas Chlor- oder Bromwasserstoffgas ist und in reiner Form oder mit einem Trägergas wie N₂, Ar, Kr mit der Innenoberfläche des Lampenkolbens in Berührung gebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Halogenbestandteile des Behandlungsgases mit den Halogenbestandteilen des Füllgases der Lampe übereinstimmen und als Halogenzusatz in der Lampe verbleiben.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenoberfläche des Lampenkolbens, die an Na-Ionen verarmt worden ist, mit Schmelzen oder Lösungen von Mg- bzw. Ca-Salzen in Berührung gebracht wird, wobei die Temperatur so gewählt ist, dass Mg- oder Ca-Ionen in die Oberfläche des Glases eindringen und dort Plätze einnehmen, die ursprünglich von den Na-Ionen besetzt waren.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Halogen beständige Schutzschicht in Form einer Metall- und/oder Halbmetail-Halogenverbindung auf die Innenoberfläche des Kolbens gebracht wird und sich dort oder auf dem Weg dorthin durch Reaktion mit Wasser- und Sauerstoff unter Abgabe des Halogens zu einem Metall- und/oder Halbmetailloxid verbindet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht in Form einer Metall-Chlor-Verbindung auf die Innenoberfläche des Kolbens gebracht wird und sich dort oder auf dem Weg dorthin durch Reaktion mit Wasser- und Sauerstoff unter Abgabe des Chlors zu einem Metalloxid verbindet.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Halogenbestandteile der Metall- und/oder Halbmetailverbindung mit den Halogenbestandteilen des Füllgases der Lampe übereinstimmen und als Halogenzusatz in der Lampe verbleiben.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Metall- und/oder Halbmetail-Halogenverbindung mit Wasser- und Sauerstoff in der fertigen Lampe durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Halogen beständige Schutzschicht durch Aufdampfen des entsprechenden Metall- und/oder Halbmetailoxids auf die Innenoberfläche des Kolbens gebracht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Halogen beständige Schutzschicht im Tauchverfahren auf den Lampenkolben aufgebracht wird.

Claims

1. An incandescent lamp with a bulb of soft glass and a filling of inert gas containing a halogen additive, with care being taken that a reaction of the halogen constituents of the filling gas with the alkali ions of the bulb glass is impossible, wherein the bulb glass is depleted of alkali ions in the region of its inner surface, and the vacancies in the glass lattice of the lamp bulb generated by the depletion of alkali ions are filled with replacement ions from the group of the alkaline earth metals.

2. An incandescent lamp as claimed in claim 1, wherein the ions of magnesium or calcium are preferably used as replacement ions for glass depleted of sodium ions.

3. An incandescent lamp as claimed in claim 1, wherein the inner surface of the bulb is coated with a halogen resistant protective layer of a metal oxide and/or semimetal oxide.

4. An incandescent lamp as claimed in claim 3, wherein the protective layer consists of a coating of at least one oxide selected from the group consisting of SiO_2 , TiO_2 and B_2O_3 .

5. A method of manufacturing an incandescent lamp as claimed in claim 1, wherein a treatment gas, capable of removing the alkali ions from the

bulb glass, is passed through the lamp bulb, the treatment temperature lying between 500°C and the softening point of the glass, whereupon the inner surface of the bulb glass depleted of alkali ions is brought into contact with molten or dissolved alkaline earth salts, with the temperature being selected such that alkaline earth ions penetrate into the surface of the glass where they occupy the vacancies originally occupied by the alkali ions.

6. A method as claimed in claim 5, wherein the treatment gas dissociates to form ion types of the group of the halogens F, Cl, Br, I which react with the alkali ions of the bulb glass.

7. A method as claimed in claim 6, wherein the treatment gas contains hydrogen chloride or hydrogen bromide and is contacted, either alone or together with a carrier gas such as N_2 , Ar or Kr, with the inner surface of the lamp bulb.

8. A method as claimed in claims 6 or 7, wherein the halogen constituents of the treatment gas are the same as the halogen constituents of the filling gas of the lamp and remain in the lamp as the halogen additive.

9. A method as claimed in claim 5, wherein the inner surface of the lamp bulb having been depleted of sodium ions is brought into contact with the molten or dissolved magnesium salts or calcium salts, with the temperature being selected such that the magnesium ions or calcium ions penetrate into the surface of the glass where they occupy the vacancies originally occupied by the sodium ions.

10. A method as claimed in one of the preceding claims, wherein the halogen resistant protective layer is applied to the inner surface of the bulb in the form of a metal halogen compound and/or a semi-metal halogen compound and combines to a metal oxide and/or a semi-metal oxide, on the inner surface of the bulb or on the way to the said inner surface, by reacting with hydrogen and oxygen and release of the halogen.

11. A method as claimed in claim 10, wherein the protective layer is applied to the inner surface of the bulb in the form of a metal-chlorine compound and combines to a metal oxide, on the inner bulb surface or on the way to the inner bulb surface, by reacting with hydrogen and oxygen and release of the chlorine.

12. A method as claimed in claim 10, wherein the halogen constituents of the metal compound and/or semi-metal compound are the same as the halogen constituents of the filling gas of the lamp and remain in the lamp as the halogen additive.

13. A method as claimed in claim 10, wherein the reaction of the metal halogen compound and/or semi-metal halogen compound is carried out with hydrogen and oxygen in the finished lamp.

14. A method as claimed in claim 10, wherein the halogen resistant protective layer is applied to the inner surface of the bulb by vapor deposition of the respective metal oxide and/or semi-metal oxide.

15. A method as claimed in claim 10, wherein the halogen resistant protective layer is applied to the lamp bulb in a dipping step.

Revendications

1. Lampe à incandescence comprenant une ampoule en verre tendre et un remplissage de gaz inerte avec addition d'halogènes dans laquelle on prend des précautions pour qu'une réaction des constituants halogénés du gaz de remplissage sur les ions de métal alcalin du verre de l'ampoule ne soit pas possible, caractérisée en ce que le verre de l'ampoule est appauvrie en ions de métal alcalin dans la région de sa surface intérieure et les emplacements vides créés par l'appauvrissement en ions de métal alcalin dans la texture du verre de l'ampoule de la lampe sont remplis par des ions de remplacement provenant du groupe des métaux alcalino-terreux.

2. Lampe à incandescence suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise de préférence des ions magnésium et des ions calcium comme ions de remplacement pour le verre appauvri en ions Na.

3. Lampe à incandescence suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la surface intérieure de l'ampoule est revêtue d'une couche de protection résistant aux halogènes et constituée d'un revêtement en un oxyde métallique et/ou en un oxyde de métalloïde.

4. Lampe à incandescence suivant la revendication 3, caractérisée en ce que la couche de protection est constituée d'un revêtement en SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 ou en un mélange de ces oxydes.

5. Procédé de fabrication d'une lampe à incandescence suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer dans l'ampoule de la lampe un gaz de traitement qui est en mesure de dissoudre des ions alcalins du verre de la lampe, la température de traitement étant comprise entre 500 °C et le point de ramollissement du verre et ensuite à mettre la surface intérieure du verre de l'ampoule appauvrie en métal alcalin en contact avec des sels fondus de métal alcalino-terreux ou des solutions de métaux alcalino-terreux en choisissant la température de façon que des ions du métal alcalino-terreux pénètrent dans la surface du verre et y prennent les places qui étaient occupées à l'origine par des ions de métal alcalin.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le gaz de traitement libère des types d'ions du groupe des halogènes F, Cl, Br, I qui réagissent sur les ions de métal alcalin du verre de l'ampoule.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le gaz de traitement et de l'acide chlorhydrique gazeux ou de l'acide bromhydrique gazeux est mis en contact sous forme pure ou

avec un gaz porteur comme N_2 , Ar, Kr avec la surface intérieure de l'ampoule de la lampe.

8. Procédé suivant la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que les constituants halogénés du gaz de traitement correspondent aux constituants halogénés du gaz de remplissage de la lampe et restent dans la lampe en tant qu'additifs halogénés.

9. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre la surface intérieure de l'ampoule de la lampe qui a été appauvrie en ions Na en contact avec des sels fondus de Mg ou Ca ou des solutions de sels de Mg ou Ca en choisissant la température de façon que des ions Mg ou Ca pénètrent dans la surface du verre et y prennent des places qui étaient occupées à l'origine par les ions Na.

10. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer la couche de protection résistant aux halogènes sous forme d'un composé halométallique et/ou métalloïdique sur la surface intérieure de l'ampoule et à l'y combiner alors qu'elle s'y trouve ou alors qu'elle s'y dépose en faisant réagir sur de l'hydrogène et de l'oxygène avec dégagement de l'halogène pour obtenir un oxyde métallique et/ou oxyde métalloïdique.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer la couche de protection sous la forme d'un composé chlorométallique sur la surface intérieure de l'ampoule et à la combiner alors qu'elle s'y trouve ou qu'elle s'y dépose en la faisant réagir avec de l'hydrogène et de l'oxygène avec dégagement de chlore pour obtenir un oxyde métallique.

12. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que les constituants halogénés du composé métallique et/ou métalloïdique correspondent aux constituants halogénés du gaz de remplissage de la lampe et restent dans la lampe en tant qu'additifs halogénés.

13. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer la réaction du composé halo métallique et/ou halo-métalloïdique sur l'hydrogène et l'oxygène dans la lampe finie.

14. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer la couche de protection résistant aux halogènes en déposant l'oxyde métallique et/ou métalloïdique sous forme de vapeur sur la surface intérieure de l'ampoule.

15. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer la couche de protection résistant aux halogènes sur l'ampoule de la lampe par un procédé par immersion.