

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 12222**

---

⑤4 Luminophore pour lampe à bronzer.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 09 K 11/463.

⑫ Date de dépôt..... 2 juin 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 15 juin 1979, n° 048,919.*

④1 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

---

⑦1 Déposant : GTE PRODUCTS CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦2 Invention de : Robert W. Wolfe.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Videon SA, 5 bis, rue Mahias, 92100 Boulogne.

---

LUMINOPHORE POUR LAMPE A BRONZER.

La présente invention concerne les luminophores à base d'aluminate émettant dans la région des ultraviolets (UV) du spectre électromagnétique, et plus précisément, de tels luminophores comprenant du cérium et des métaux alcalino-terreux.

5 L'invention concerne également les lampes à bronzer incorporant de tels luminophores.

Dans le brevet britannique 1,452,083, il est décrit un luminophore pour lampe fluorescente émettant dans l'ultraviolet, dont la formule chimique est  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  et ayant une structure magnéto-plombite.

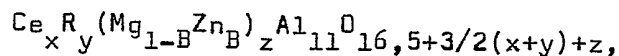
10 Dans le brevet britannique 1,194,014, le luminophore décrit a pour formule  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  et présente également une structure magnéto-plombite. Bien que le  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  et le  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  aient des structures similaires, l'incorporation de magnésium dans le second décale la crête d'émission des UV excités, la crête se situant à 460 nanomètres  
15 pour le  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{19}$  et à 370 nanomètres pour le  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ . Ces luminophores sont auto-activés par l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ .

Au cours des études sur les aluminates présentant une structure magnéto-plombite ou B-alumine, on a découvert qu'en remplaçant partiellement le cérium par du baryum, du strontium ou du calcium, il  
20 était possible d'améliorer de façon importante la précision de la température de l'émission des aluminates de magnésium cérium. Ainsi de tels aluminates dans lesquels des métaux alcalino-terreux ont été substitués partiellement au cérium présentent un meilleur rendement que les aluminates de magnésium cérium appliqués aux lampes fluorescentes dont la température de l'enveloppe extérieure est de l'ordre  
25 de 200 et 400°C en fonctionnement. De tels aluminates incluant des métaux alcalino-terreux sont décrits dans le brevet américain 4,088,922.

Dans le brevet américain 4,153,572, il est décrit un luminophore comprenant un aluminat dans lequel le magnésium a été partiellement remplacé par de l'yttrium et émettant des UV. Un tel luminophore présente des caractéristiques optimales pour le traitement du psoriasis.

On sait que certains ions tels que  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ , lorsqu'ils sont introduits dans l'enveloppe de verre colorée des lampes fluorescentes, assurent l'absorption du rayonnement nocif bronzant émis dans la région des UV-B, ce qui permet d'utiliser pour ces lampes à bronzer certains autres luminophores qui autrement seraient écartés en raison de l'énergie élevée qu'ils émettent dans cette région. Cependant, ces absorbeurs d'énergie dans le verre tendent également à absorber l'énergie rayonnée dans la région des UV-A diminuant ainsi la puissance de bronzage de la lampe.

Selon la présente invention, des luminophores à base d'aluminat de magnésium-cérium dans lesquels on a partiellement substitué des métaux alcalino-terreux au cérium, présentent un rayonnement énergétique maximal dans la région des UV-A et minimal dans celle des UV-B. De ce fait, de tels luminophores trouvent leur application dans les lampes à bronzer fluorescentes. Selon l'invention, la formule molaire de tels luminophores est la suivante:



dans laquelle  $\text{R} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{ou Ca}$

$x$  est compris entre 0,80 et 0,95

$y$  est compris entre 0,02 et 0,15,

$z$  est compris entre 0,80 et 1,0, et

$B$  est compris entre 0 et 0,5

Les lampes incorporant de tels luminophores présentent des caracté-

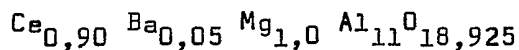
ristiques nettement meilleures que les lampes incluant d'autres luminophores, aussi bien en ce qui concerne l'augmentation du rayonnement énergétique dans la région des UV-A qu'en ce qui concerne la diminution de ce dernier dans la région des UV-B.

- 5 Par région des UV-A il faut entendre la région du spectre électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 315 et 400 nanomètres en opposition à la région des UV-B qui est située en dessous des 315 nanomètres.

On peut aisément trouver dans le commerce le luminophore  $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$   
10 pour ses applications au bronzage.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, avantages et caractéristiques de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit dans laquelle un tableau est incorporé.

Les luminophores conformes à la présente invention peuvent être  
15 aisément obtenus en mélangeant en quantité requise les matériaux de base appropriés, puis en chauffant le mélange en atmosphère réductrice pendant un temps modéré. Température, temps de chauffe et atmosphère réductrice ne sont pas critiques, mais on utilise de préférence un mélange d'hydrogène et d'azote, ou de l'hydrogène pur,  
20 chauffé à une température de l'ordre de 1450 à 1750°C et un temps de chauffage compris entre 1 et 5 heures. De même le choix des matériaux initiaux n'est pas critique mais doit, bien sur, se porter sur ceux qui permettent d'obtenir la composition finale après chauffage. On peut utiliser des matériaux donnant des oxydes au chauffage, tels  
25 qu'hydroxydes, carbonates, sulfates, nitrates, etc... De préférence, on emploie du  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ , ou  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{CeF}_3$ . La composition préférée a la formule molaire suivante:



Selon un exemple de préparation d'un tel luminophore, on mélange 2,330 grammes de  $\text{CeO}_2$ , 0,632 gramme de  $\text{MgO}$  et 0,135 gramme de  $\text{BaF}_2$  à 13,470 grammes de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Le mélange ainsi obtenu est chauffé à 1550°C pendant 4 heures en atmosphère ammoniacquée dissociée (75 volumes de  $\text{N}_2$  pour 25 volumes de  $\text{H}_2$ ). Le luminophore résultant dont la formule est donnée ci-dessus est essentiellement en phase magnéto-plombite hexagonale, et lorsqu'il est incorporé à une lampe fluorescente conventionnelle de 40 watts, il présente une crête d'intensité d'émission à 349 nanomètres environ. L'énergie émise par la lampe après 100 heures de fonctionnement est la suivante:

0,15 watt en UV-B (inférieur à 315 nm)

11,20 watts en UV-A (entre 315 et 400 nm)

rendement après 100 heures de fonctionnement : 97,9%

Le rendement est défini par le rapport de l'énergie dans la région des UV-A et de l'énergie émise initialement par la lampe. Par exemple:

Rendement (%) après 100 heures =

$$\frac{\text{énergie émise à la 100}^{\text{ème}} \text{ heure}}{\text{énergie émise à la 1}^{\text{ère}} \text{ heure}} \times 100$$

Le tableau ci-après donne les caractéristiques de lampes incluant le luminophore décrit ainsi que d'autres luminophores conforme à l'invention. Toutes ces caractéristiques sont données pour des lampes à vapeur de mercure à basse pression dont la transmission spectrale du verre décroît de 90% aux environs de 350 nm à presque 0% aux environs de 270 nm. Une partie de l'énergie en UV-A et la majeure partie de l'énergie en UV-B du luminophore sont absorbées par le verre de la lampe, et les valeurs indiquées concernent les lampes et non les luminophores. En rapport avec ce tableau, il faut noter d'abord que les luminophores conformes à la présente invention présentent un rayon-

nement énergétique; après 100 heures de fonctionnement, dans la région des UV-A, comparable ou supérieur à celui des luminophores à haute température décrits dans le brevet américain 4,088,922. Toutefois, les luminophores à haute température présentant un rayonnement

5 énergétique comparable en UV-A présentent également un rayonnement en UV-B qui est inopportun. D'autre part, les luminophores conformes à la présente invention présentent un rayonnement énergétique dans les UV-A supérieur à celui des autres luminophores testés et, en particulier au luminophore décrit dans le brevet américain 4,153,572

10 incluant de l'yttrium, au luminophore décrit dans le brevet britannique 1,452,083 ainsi qu'au luminophore du commerce au silicate de baryum. Enfin, les luminophores conformes à la présente invention ont, après 100 heures de fonctionnement, un rendement supérieur à celui du luminophore décrit dans le brevet britannique 1,452,083 et

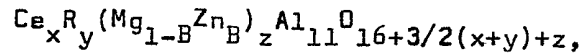
15 à celui du luminophore du commerce.

Bien que seuls certains modes préférés de réalisation de l'invention aient été décrits, il est évident que toute modification apportée par l'Homme de l'Art dans l'esprit de l'invention ne sortirait pas du cadre de la présente invention.

T A B L E A U					
Source	Composition	Emission crête (nm)	Energie émise en Watt après 100 h. de fonctionnement		% Rendement de la lampe après 100 h. de fonctionnement
			(UVB) 315nm	(UVA) 315-400nm	
Invention	Ce <sub>0,90</sub> Sr <sub>0,05</sub> Mg <sub>1,0</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>18,9</sub>	349	0,14	10,2	96,6
"	Ce <sub>0,90</sub> Ca <sub>0,05</sub> Mg <sub>1,0</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>18,9</sub>	349	0,14	10,5	96,9
"	Ce <sub>0,90</sub> Ba <sub>0,05</sub> Mg <sub>1,0</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>18,9</sub>	349	0,15	11,2	97,9
"	Ce <sub>0,95</sub> Ba <sub>0,05</sub> Mg <sub>1,0</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>19,0</sub>	349	0,15	10,5	96,9
U.S. 4,088,922	Ce <sub>0,49</sub> Sr <sub>0,3</sub> Mg <sub>0,61</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>18,1</sub>	340	0,64	10,7	94,3
"	Ce <sub>0,74</sub> Ba <sub>0,05</sub> Mg <sub>0,79</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>18,4</sub>	344	0,23	10,9	96,0
"	Ce <sub>0,61</sub> Mg <sub>0,61</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>18,0</sub>	349	0,15	8,9	97,0
"	Ce <sub>0,79</sub> Mg <sub>0,79</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>18,4</sub>	362	0,12	7,2	93,3
U.S. 4,153,572	Ce <sub>0,61</sub> Y <sub>0,15</sub> Mg <sub>0,61</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>18,2</sub>	348	0,12	9,3	96,1
GB - 1,452,083	Ce <sub>1,0</sub> Mg <sub>1,0</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	365	0,06	5,5	90,0
Luminophore ac- tuellement dans le commerce	BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Pb	350	0,15	8,4	76,9

# RE V E N D I C A T I O N S

1 - Luminophore incluant un aluminat de magnésium cérium, caractérisé en ce qu'un métal alcalino-terreux est partiellement substitué au dit ~~cérium~~ <sup>cérium</sup>, le dit luminophore présentant une structure hexagonale magnéto-plombite et ayant la formule molaire suivante:



dans laquelle x est compris entre 0,80 et 0,95

y est compris entre 0,02 et 0,15

z est compris entre 0,80 et 1,0

B est compris entre 0 et 0,5, et

R étant choisi dans le groupe incluant le Ba, le Sr et le Ca.

2 - Luminophore selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa formule molaire est approximativement la suivante:

