

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 459 275

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑯

N° 80 12222

⑯ Luminophore pour lampe à bronzer.

⑯ Classification internationale (Int. Cl. 3). C 09 K 11/463.

⑯ Date de dépôt..... 2 juin 1980.

⑯ ⑯ ⑯ Priorité revendiquée : EUA, 15 juin 1979, n° 048,919.

⑯ Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

⑯ Déposant : GTE PRODUCTS CORPORATION, résidant aux EUA.

⑯ Invention de : Robert W. Wolfe.

⑯ Titulaire : *Idem* ⑯

⑯ 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.

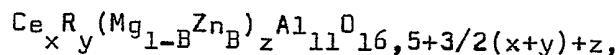
10 Dans le brevet britannique 1,194,014, le luminophore décrit a pour formule $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ et présente également une structure magnéto-plombite. Bien que le $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ et le $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ aient des structures similaires, l'incorporation de magnésium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

Au cours des études sur les alumates 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 alumates de magnésium cérium. Ainsi de tels alumates dans lesquels des métaux alcalino-terreux ont été substitués partiellement au cérium présentent un meilleur rendement que les alumates 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 alumates 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 aluminate 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 inos tels que Fe^{3+} et 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'aluminate 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 R = Ba, Sr, 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-

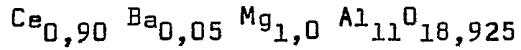
ristiques nettement meilleures que les lampes incluant d'autres luminophores, aussi bien en ce qui concerne l'augmentation du rayonnement énergétique dans la région des UV-A qu'en ce qui concerne la diminution de ce dernier dans la région des UV-B.

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 sûr, 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO , BaO , ou BaF_2 , CeO_2 ou 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 CeO_2 , 0,632 gramme de MgO et 0,135 gramme de BaF_2 à 13,470 grammes de Al(OH)_3 . Le mélange ainsi obtenu est chauffé à 1550°C pendant 4 heures en atmosphère ammoniaquée dissociée (75 volumes de N_2 pour 25 volumes de 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:

$$\text{Rendement (\%)} \text{ après 100 heures} = \frac{\text{énergie émise à la 100}^{\text{ème}} \text{ heure}}{\text{énergie émise à la 1}^{\text{ère}} \text{ heure}} \times 100$$

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 ré-
gion des UV-A, comparable ou supérieur à celui des luminophores à
haute température décrits dans le brevet américain 4,088,922. Toute-
fois, 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 par-
ticulier au luminophore décrit dans le brevet américain 4,153,572
10 incluant de l'yttrium, au luminophore décrit dans le brevet britan-
nique 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.

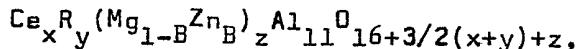
Bien que seuls certains modes préférés de réalisation de l'inven-
tion aient été décrits, il est évident que toute modification appor-
tée par l'Homme de l'Art dans l'esprit de l'invention ne sortirait
pas du cadre de la présente invention.

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) 315à400nm		
Invention	Ce ₀ ,90Sr ₀ ,05Mg ₁ ,0Al ₁₁ 0 ₁₈ ,9	349	0,14	10,2	96,6
"	Ce ₀ ,90Ca ₀ ,05Mg ₁ ,0Al ₁₁ 0 ₁₈ ,9	349	0,14	10,5	96,9
"	Ce ₀ ,90Ba ₀ ,05Mg ₁ ,0Al ₁₁ 0 ₁₈ ,9	349	0,15	11,2	97,9
"	Ce ₀ ,95Ba ₀ ,05Mg ₁ ,0Al ₁₁ 0 ₁₉ ,0	349	0,15	10,5	96,9
U.S. 4,066,922	Ce ₀ ,49Sr ₀ ,3Mg ₀ ,61Al ₁₁ 0 ₁₈ ,1	340	0,64	10,7	94,3
"	Ce ₀ ,74Ba ₀ ,05Mg ₀ ,79Al ₁₁ 0 ₁₈ ,4	344	0,23	10,9	96,0
"	Ce ₀ ,61Mg ₀ ,61Al ₁₁ 0 ₁₈ ,0	349	0,15	8,9	97,0
"	Ce ₀ ,79Mg ₀ ,79Al ₁₁ 0 ₁₈ ,4	362	0,12	7,2	93,3
U.S. 4,153,572	Ce ₀ ,61Y ₀ ,15Mg ₀ ,61Al ₁₁ 0 ₁₈ ,2	348	0,12	9,3	96,1
GB - 1,452,083	Ce ₁ ,0Mg ₁ ,0Al ₁₁ 0 ₁₉	365	0,06	5,5	90,0
Luminophore ac- tuellement dans le commerce	BaSi ₂ O ₅ :Pb	350	0,15	8,4	76,9

R E V E N D I C A T I O N S

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

5 vante:



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

10 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:

