

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94123587

※申請日期：94年07月12日

※IPC分類：C22C 7/00, 30/02, H01J 61/24

一、發明名稱：

(中) 用以分配出汞之組合物及其製法

(英) Mercury dispensing compositions and manufacturing process thereof

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 沙斯格特斯有限公司
(英) SAES GETTERS S.P.A.

代表人：(中) 1. 美希模 波特
(英) 1. DELLA PORTA, MASSIMO

地 址：(中) 義大利米蘭拉納特維拉義大利路七十七號
(英) Viale Italia, 77, Lainate (Milano), Italy

國籍：(中英) 義大利 ITALY

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 艾伯托 可達
(英) CODA, ALBERTO
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

2. 姓 名：(中) 歐席爾 可洛沙
(英) CORAZZA, ALESSIO
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

3. 姓 名：(中) 艾森卓 格林頓諾它
(英) GALLITOGNOTTA, ALESSANDRO
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

4. 姓 名：(中) 凡賽佐 麻薩羅
(英) MASSARO, VINCENZO
國 籍：(中) 義大利

(英) ITALY

5. 姓 名：(中) 馬利歐 波羅
(英) PORRO, MARIO
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

6. 姓 名：(中) 陸卡 拓伊
(英) TOIA, LUCA
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

● 【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 義大利 ; 2004/07/23 ; MI2004A001494 ☒ 有主張優先權

(英) ITALY

5. 姓 名：(中) 馬利歐 波羅
(英) PORRO, MARIO
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

6. 姓 名：(中) 陸卡 拓伊
(英) TOIA, LUCA
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

● 【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 義大利 ; 2004/07/23 ; MI2004A001494 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用以分配出汞之組合物及其製法。

本發明之組合物由於它們於空氣和低溫中的安定性及於高溫釋出汞，所以特別適用於在螢光燈內部摻雜汞。

【先前技術】

如已知者，螢光燈之操作需要壓力為數百百帕（hPa）的惰性氣體和數毫克汞蒸汽之混合物。以前，藉由使汞直接滴入燈中或者在小玻璃瓶中（其之後於燈內開啓）的方式汞以液體形式引至燈中。但是，因為汞的毒性，最近的國際法令已限定使用可與燈功能性相配合的最低可能元素量；因為液體摻入法無法在燈中提供確實且有再現性之添加少量高至約一毫克的汞，所以此方法已不適用。

另一將汞引至燈中的方法是使用金屬汞合金。自這些材料釋出汞為逐步方式並於相當低溫（如，介於100和300℃之間，取決於與汞形成汞合金的金屬）開始。因為製造燈的操作中，在燈未密封之前，係於相當高溫進行，所以會損失在燈中的汞且其會釋放至工作環境中；例如，燈之密封通常於約500℃加熱時藉壓縮其開放端的方式進行，於此操作中，汞合金會釋放至外界，相對於初時所含的汞，其比率不容忽視。

申請人以前提出許多固體產物可克服前述問題。

美國專利案第3,657,589號揭示 $Ti_xZr_yHg_z$ 化合物，其

(2)

加熱至約 500℃ 時未釋出汞，但加熱至約 800-900℃（所謂的活化處理）會釋出汞；此類型的較佳化合物是 Ti_3Hg ，其以註冊名稱 St 505 銷售。相較於液態汞，此化合物的優點在於其可被粉化並以小重量摻入，例如，在具已知汞線性載量的金屬條上滾動此粉末並自此條狀物切下相當於所欲汞重量的所欲長度。但已經觀察到，在活化處理期間內自此材料釋出汞的狀況欠佳，介於總汞含量的約 30 和 40% 之間；咸信其原因在於材料於燈之製法的最終操作期間內改變，此期間內，化合物曝於具氧化力的氣體（空氣或在熱密封處理期間內自燈本身的玻璃壁釋出的氣體）。因此，用於提供燈操作所須之選定量的汞，因應使用的汞量， Ti_3Hg 用量至少雙倍或甚至三倍，此情況與前述嚴格規定背道而馳。

英國專利申請案 GB-A-2,056,490 揭示 Ti-Cu-Hg 組合物，其汞釋出性質優於根據專利案 US3,657,589 之化合物。特別地，這些化合物於空氣中安定高至約 500℃，加熱至 800-900℃ 時，它們釋出的汞量超過 80% 或甚至高至 90%。但這些材料的特徵在於某些塑化程度，此使得它們難研磨。而製造含有這些化合物的裝置和控制汞之均勻載入（於不連續容器中，依照裝置，對條或線狀裝置而言為線性的）要求化合物粉化，這些研磨困難事實上阻礙了這些化合物的工業用途。

專利案 US5,520,560、US5,830,026 和 US5,876,205 揭示化合物 St 505 與汞產率促進劑粉末（分別是銅－錫合金及

(3)

可能添加的少量其他過渡金屬；銅－矽合金；和銅－錫－稀土合金）之組合；添加促進劑可使化合物 St505 之汞產率提高至 80-90%，甚至於在其氧化反應之後亦然，藉此解決了單獨使用化合物 St505 須使用大量過量汞的問題。但使用不同粉末之混合物於含有彼之裝置之製法也有一些問題：首先，兩種材料的密度和流變性不同，因此會於載入系統（如：儲槽）內部彼此分離，使得汞分配不均勻。此外，已經發現到，在活化處理期間內，含有此粉末混合物之裝置有時會使得促進劑粉末顆粒噴出；雖然不常發生此現象且噴出量有限，但此為燈的生產線的一個問題。

【發明內容】

本發明的目的是要提出一種無前述問題之用以分配出汞之組合物，同時提出這些組合物之製法。

根據本發明，此和其他目的藉包含汞、鈦、銅及錫、鉻和矽中之一或多者之組合物達成，其中元素根據下列重量 % 存在：

- 鈦由 10% 至 42%；
- 銅由 14% 至 50%；
- 選自錫、鉻和矽之一或多種元素由 1% 至 20%；
- 汞由 20% 至 50%。

本發明者發現到，前述組合物於高至約 500°C 釋出的汞實際上是 0，於至少 800°C 活化的熱處理期間內之產率超過 80%，且易碎並易製成所欲顆粒尺寸的粉末。較佳組合

(4)

物中之元素根據下列重量%存在：

- 鈦由14%至35%；
- 銅由20%至45%；
- 選自錫、鉻和矽之一或多種元素由2%至14%；
- 汞由30%至45%。

本發明之組合物是多相系統；如藉X-射線螢光微分析證實者，這些組合物包括數種不同化合物，區分其多個相及得知確實化學式結果非常複雜。但以鈦—銅—錫—汞組合物為例，可鑑別化合物的大約組成以重量%表示如下：

- 鈦 $14.5 \pm 0.3\%$ ；
- 銅 $42.6 \pm 0.6\%$ ；
- 錫 $2.9\% \pm 0.1\%$ ；
- 汞 $40.5 \pm 4\%$ 。

本發明之組合物易研磨及隨後過篩得到所欲顆粒尺寸部分之粉末；就本發明之應用，較佳粉末部分之尺寸小於125微米。這些粉末可用以製造各種形狀之分配出汞之裝置。一個可能的實施例示於圖1，裝置10，其為金屬條11形式，其至少一面上有本發明之粉末組合物單獨或與其他材料（如：用以吸收燈中氣態雜質之吸氣材料）之混合物的至少一個軌帶12澱積；如此技術已知者，也可以製造帶有數個不同材料之軌帶的條狀物，例如，一個軌帶是分配出汞的材料而一個軌帶是吸氣材料，此如專利案US6,107,737所揭示者。可使用本發明之組合物之用以分配出汞之裝置之第二個可能的實施例示於圖2，裝置20是

(5)

有汞組合物粉末22存在且開口位於頂部21的環狀容器。最後，另一可能的實施例示於圖3，裝置（30）是內部含有汞組成物粉末（32）且具有單一細縫形開口（33）的線形容器（31）形式，活化處理期間內，汞蒸汽可便利地自細縫散逸。除了已提到之於溫度低於500℃無汞釋出及活化期間內的總釋出率的優點以外，相關於所述之材料與促進劑併用，這些組合物提供產製前述裝置所須之使用單一類型粉末的優點，此明顯簡化產製步驟。

其第二個特點中，本發明係關於前述分配出汞之組合物之製法。

鈦、銅及錫、鉻和矽中之一或多者之粉末與液態汞混合，將此混合物置於適當的耐壓容器並將此容器加熱（如，置於爐中）至適當溫度（通常在約600-800℃範圍內）介於1和10小時之間；此系統冷卻至室溫之後，自容器萃出未反應的混合物，所得的混合物經研磨並過篩，回收具所欲晶粒尺寸分率之粉末，藉此可簡單地製得此組合物。

但已經發現，如果汞以外的所欲元素先反應形成預合金且此預合金粉末隨後與汞反應，可得到較佳結果（特別是更均勻的組合物）。據此，本發明之方法的較佳實施例包含下列步驟：

- 製備鈦、銅及錫、鉻和矽中之一或多者之合金，其中元素之重量比相當於最終組合物所欲者；
- 粉碎該合金；
- 該合金粉末與液態汞以合金與汞之重量比由約2

(6)

: 1至1:1的方式混合;

— 在耐壓密封容器中，藉此得到的混合物於介於約650和750℃之間進行為時1至10小時的熱處理。

適當時，此較佳方法隨後為藉由在熱循環期間內抽氣而移除過量汞的另一步驟，包含至少於約500℃至少1分鐘之處理。

方法的各個步驟容許一些變數，如下文中所述者。

第一個步驟含括製備含有最終組合物之除了汞以外的組份之合金。此合金依最終組合物中之鈦、銅及錫、鉻和矽中之一或多者之元素重量比製得。可使用片狀或粉末狀的原料產製此合金。組份於最初就全部混在一起，或者可以僅以銅和錫和 / 或鉻和 / 或矽製得預合金，繼而使此預合金粉末與鈦粉末混合。可於任何類型的爐中熔解；但以使用感應爐為佳，因為此可藉單一熔解步驟得到均勻形式的所欲合金，而其他技巧須要更多個熔解步驟才能得到相同結果。

可藉任何已知的方法（如，夾具粉碎機）使合金變成粉末。以此方式製得的粉末之後可過篩以選擇所欲的顆粒尺寸部分；例如，用於方法的連續步驟，以使用顆粒尺寸小於約45微米的合金粉末為佳，這是因為這些尺寸有助於與汞反應之故。

下列步驟關於本發明之組合物之產製，其使先製得的合金於高溫與汞反應，相較於所欲組合物，後者過量。就此目的，兩種組份以機械方式以合金：汞之重量比介於2

(7)

：1和1：1之間的方式於容器內混合；之後密封此容器，使其耐壓；產製小量組合物時，其可為石英玻璃瓶，或者用於較大量時可為壓熱鍋。使組份於介於約650和750℃之間的溫度反應1至10小時；較佳反應條件是約700℃介於3和6小時之間。藉由冷卻（自然或強制），得到幾近燒結的密實物體，但其易碎且容易研磨；類似於其他類似的方法，下文中將此物體稱為"坯體"。

此坯體以於相當高溫被送至抽氣吸法為佳，以移除過量汞。此操作可施於此坯體上，或者坯體可先經研磨並隨後自粉末移除過量的汞；以於坯體上施以操作的第一個方法為佳，這是因為此避免了最輕的粉末可能被移入真空幫浦中而引發問題之故。汞移除操作可於任何可抽氣且可加熱的槽（例如，用以製造組合物之相同的壓熱器）中施行。汞移除之熱處理包含至少一個步驟，其中，坯體或粉末維持於500℃至少1分鐘。由室溫至500℃的此加熱升溫可連續施行且需時，如，1小時；或者可以採用包含第一次升溫（自室溫至介於300和350℃之間的溫度，於此溫度維持1至20小時）和第二次升溫高至500℃之熱循環（整個循環於抽氣時進行）。冷卻之後，得到所欲組合物，若於坯體上施行最後的操作，其為密實物體形式，此情況中，密實物體之後被施以研磨步驟及回收有用的顆粒尺寸部分；或者，若於粉末上施行最後的操作，則其已為粉末形式；也可以在圖1至3所示類型（或其他類型）之經修整的裝置上實行此操作。

(8)

【實施方式】

以下列實例進一步描述本發明。

實例 1

此實例係關於本發明之組合物之製備。

稱得 24.3 克鈦泡沫、70.9 克銅粉和 4.8 克錫粉末。將此三種金屬置於坩鍋中，之後於感應爐中於惰性環境下熔解。研磨製得的錠且粉末過篩，回收小於 125 微米的顆粒尺寸部分。7.5 克的此粉末以機械方式與 7.5 克液態汞混合，混合物於氬環境下封於石英玻璃瓶中。將此玻璃瓶置於氣密式密封的鋼容器中。之後將此容器插入爐中，以下列熱循環加熱高至 700℃：

- 於 3 小時內自室溫升至 500℃；
- 維持於 500℃ 1 小時；
- 於 1 小時內升溫至 600℃；
- 維持於 600℃ 1 小時；
- 於 1 小時內升溫至 700℃；
- 維持於 700℃ 3 小時；
- 於約 6 小時內自然冷卻至室溫。

熱處理期間內，玻璃瓶破裂；打開容器，回收密實的坯體。此坯體施行移除過量汞之操作，此藉由抽氣及施以下列熱循環而施行：

- 於 2 小時內自室溫加熱至 320℃；

(9)

- 維持於 320℃ 20 小時；
- 於 1 小時內加熱至 500℃；
- 維持於 500℃ 5 分鐘；
- 於約 4 小時內自然冷卻至室溫。

所得產物經研磨，回收小於 125 微米的顆粒尺寸部分，一部分粉末被施以螢光 X-射線之化學分析，顯示組合物的重量 % 是鈦 14.3%，銅 41.7%，錫 2.8% 和汞 41.2%。

實例 2-5

這些實例係關於本發明的其他組合物之製備。

實例 1 的程序重覆 4 次，製備用以與汞反應之合金時，所用元素的比例不同。這四個實例中所用元素的初重（克）示於附表 1。

附表 1

實例	Ti	Cu	Sn	Cr	Si
2	34.6	46.3	19.1	/	/
3	48.2	31.9	19.9	/	/
4	38.9	51.7	/	9.4	/
5	40.7	54.0	/	/	5.3

與汞反應之後，各實例製得的一部分粉末藉 X-射線螢光分析，測得之組成示於附表 2。

(10)

附表 2

實 例	Ti	Cu	Sn	Cr	Si	Hg
2	22.8	30.6	12.6	/	/	34.0
3	33.7	22.3	13.9	/	/	30.1
4	22.4	29.7	/	5.4	/	42.5
5	27.3	36.2	/	/	3.6	33.0

● 實 例 6

此實例係關於燈之密封法之模擬，以查核於這些條件下自實例1至5之組合物釋出汞的情況。

製得5個圖2所示類型之裝置，其製法是，將20毫克實例1至5製得的粉末引至試驗容器中。將製得的各樣品以引至試驗容器中，此容器經抽真空並於整個試驗期間內維持抽氣狀態，樣品於10秒中內感應加熱至500℃並維持於此溫度1分鐘。由試驗之前和之後的重量差，測得於500℃自樣品釋出的汞量。發現五個試驗樣品的汞釋出量皆低於0.3重量%（此測定技巧的敏感度下限）。

實 例 7

此實例係關於含有本發明之組合物之裝置之活化法之模擬，其於以實例1至5中製得的組合物製得的5個樣品上進行。

重覆實例6的試驗系列，但在約10秒鐘之內將樣品加熱至800℃並維持於此溫度約20秒鐘。藉由重量差得知各

(11)

試驗中蒸發的汞量。五個試驗的結果以蒸發的金屬相對於存在於起始樣品總量之重量%表示。

附表 3

實 例	蒸 發 的 Hg (重 量 %)
1	83.0
2	86.6
3	80.1
4	84.0
5	95.0

【圖式簡單說明】

將參照下列圖說明本發明，圖所示者是一些可以本發明之組合物製造之用以分配出汞之裝置之可能的實施例，其中：

圖 1 所示者是本發明之用以分配出汞之裝置，其為金屬條形式；

圖 2 所示者是本發明之用以分配出汞之裝置，其為環狀容器形式；和

圖 3 所示者是本發明之用以分配出汞之裝置，其由線形容器形式。

【主要元件符號說明】

10：裝置

11：金屬條

(12)

12 : 軌 帶

20 : 裝 置

21 : 頂 部

22 : 汞 組 合 物 粉 末

30 : 裝 置

31 : 線 形 容 器

32 : 汞 組 成 物 粉 末

33 : 細 縫

五、中文發明摘要

發明之名稱：用以分配出汞之組合物及其製法

提出一種組合物，包含汞、鈦、銅和選自錫、鉻和矽中之一或多者，其可用以在需要汞的應用(特別是螢光燈)上釋出汞。亦提出一種製備這些組合物之方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱：MERCURY DISPENSING COMPOSITIONS AND
MANUFACTURING PROCESS THEREOF

Compositions are disclosed comprising mercury, titanium, copper and one or more of tin, chromium and silicon, useful for the release of mercury in applications requiring the same, in particular in fluorescent lamps. A process for the preparation of these compositions is also disclosed.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種用以分配出汞之組合物，包含汞、鈦、銅及錫、鉻和矽中之一或多者，其中元素根據下列重量%存在：

- 鈦由10%至42%；
- 銅由14%至50%；
- 選自錫、鉻和矽之一或多種元素由1%至20%；
- 汞由20%至50%。

2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中元素根據下列重量%存在：

- 鈦由14%至35%；
- 銅由20%至45%；
- 選自錫、鉻和矽之一或多種元素由2%至14%；
- 汞由30%至45%。

3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中元素根據下列重量%存在：

- 鈦 $14.5 \pm 0.3\%$ ；
- 銅 $42.6 \pm 0.6\%$ ；
- 錫 $2.9 \pm 0.1\%$ ；
- 汞 $40.5 \pm 4\%$ 。

4. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中其為顆粒尺寸小於125微米的粉末形式。

5. 一種用以分配出汞的裝置，含有如申請專利範圍第4項之組合物。

(2)

6. 如申請專利範圍第5項之裝置(10)，其為金屬條(11)形式，其至少一面上有該粉末的至少一個軌帶(12)澱積。

7. 如申請專利範圍第5項之裝置(20)，其為其中有該粉末(22)存在且開口位於頂部(21)的環狀容器。

8. 如申請專利範圍第5項之裝置(30)，其為內部含有該粉末(32)且具有單一細縫形開口(33)的線形容器(31)形式。

9. 一種製造如申請專利範圍第1項之組合物之方法，包含下列步驟：

- 製備鈦、銅和錫之合金，其中三種元素之重量比相當於最終組合物所欲者；

- 粉碎該合金；

- 該合金粉末與液態汞以合金與汞之重量比由約2：1至1：1的方式混合；

- 在耐壓密封容器中，藉此得到的混合物於介於約650和750℃之間進行為時1至10小時的熱處理。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中另包含在包含於約500℃至少1分鐘之至少一次處理之熱循環期間內，藉抽氣移除過量汞的額外最後步驟。

11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該合金製備步驟以二階段進行，先製得銅和一或多種選自錫、鉻和矽之元素之預合金及之後使用此預合金製備與鈦之合金。

12. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該將合金製

(3)

成粉末之步驟之後為使粉末過篩及回收顆粒尺寸小於45微米的部分，其隨後被施行與汞混合之操作。

13. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該熱處理步驟於約700℃進行3至6小時。

14. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該移除汞的步驟以熱循環進行，此熱循環包含先自室溫升至介於300和350℃之間的第一個升溫階段，維持於此溫度1至20小時，及第二個自該溫度升高至500℃的第二個升溫階段。

15. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該移除過量汞的步驟直接對該熱處理之後所得的產物施行。

16. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該移除過量汞的步驟係於另一研磨該熱處理所得的產物之步驟之後進行。

847992

圖1

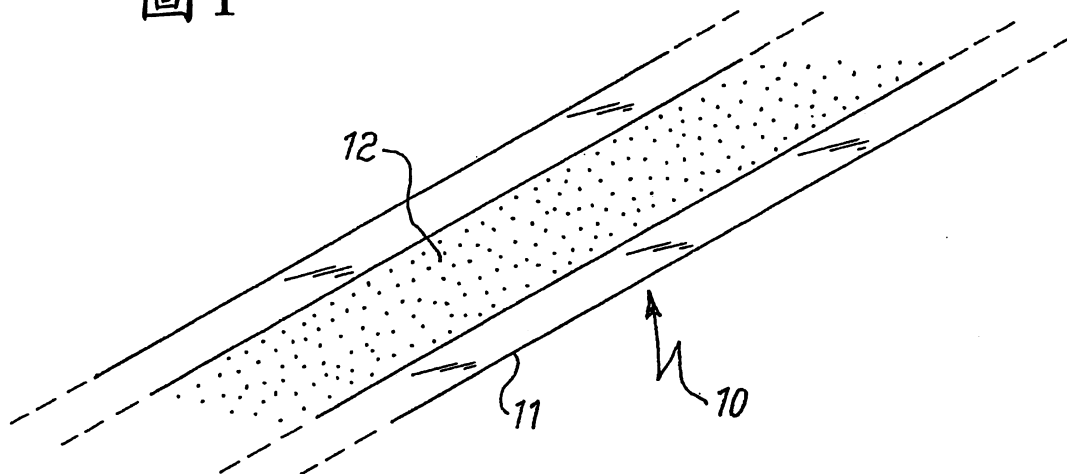


圖2

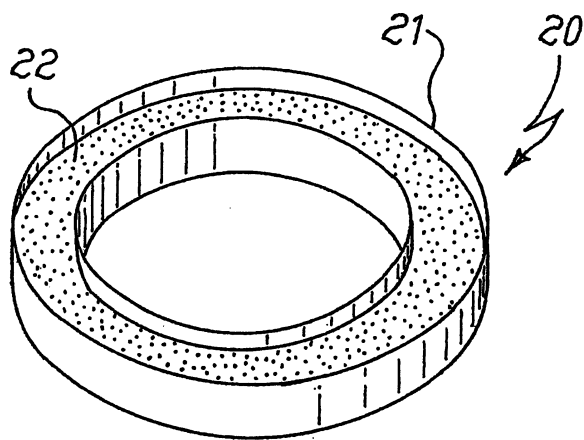
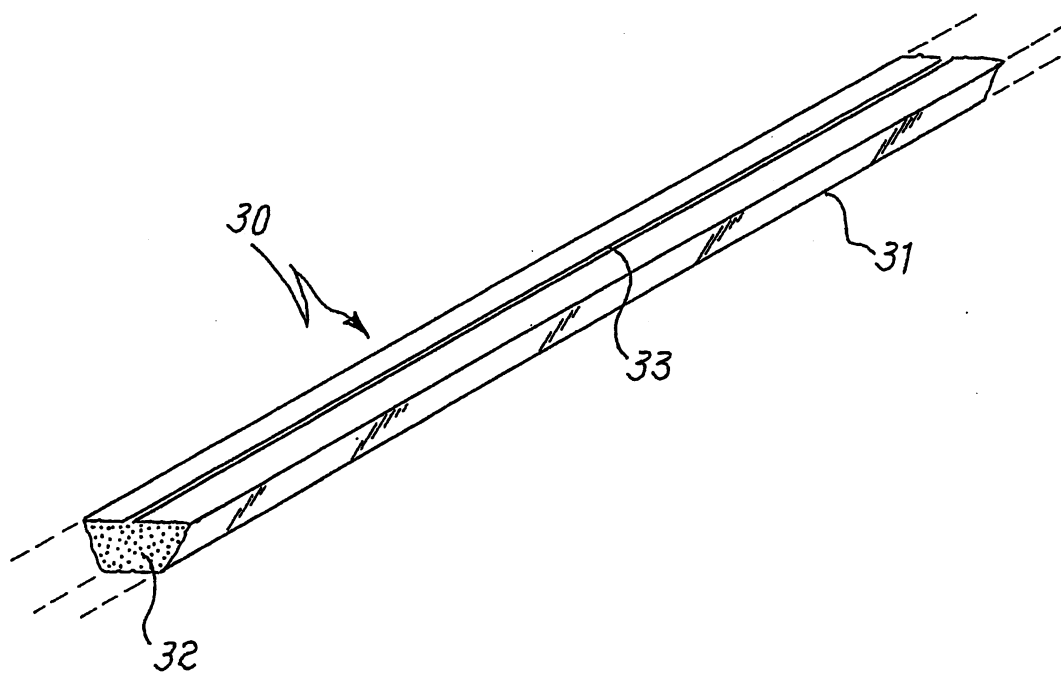


圖3



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

30：裝置

31：線形容器

32：泵組成物粉末

33：細縫

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：