



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09K 11/80, 11/79, 11/78, 11/08, H01J 61/44</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/22975 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Oktober 1994 (13.10.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00382 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. April 1994 (05.04.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 11 197.1 5. April 1993 (05.04.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FÜR ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN MBH [DE/DE]; Hellabrunner Strasse 1, D-81543 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZACHAU, Martin [DE/DE]; Pfarrer-Unsinn-Strasse 17, D-82269 Geltendorf (DE). SCHMIDT, Dieter [US/DE]; Görrestrasse 1, D-80798 München (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Aidenbachstrasse 165, D-81479 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, HU, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: FLUORESCENT MATERIALS FOR ILLUMINATION PURPOSES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: LEUCHTSTOFFE FÜR BELEUCHTUNGSZWECKE</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention concerns fluorescent materials which, when irradiated with VUV radiation, in particular at wavelengths in the range between about 145nm and 185 nm, luminesce efficiently in the visible region of the spectrum. To this end, particular host lattices are selected which have an optical band gap of at least 6.7 eV, in particular borates, phosphates, aluminates and silicates. These are doped with the activators Eu³⁺ (red fluorescence), Tb³⁺ (green fluorescence) or Eu²⁺ (blue fluorescence). A preferred illuminant coating for a three-band fluorescent lamp comprises the red illuminant R (Y_{0.72}Gd_{0.2}Eu_{0.08})BO₃, the green illuminant G (La_{0.43}Ce_{0.39}Tb_{0.18})PO₄ and the blue illuminant B (Ba_{0.94}Eu_{0.06})MgAl₁₀O₁₇, the components being mixed in the ratio R:G:B = 0.36:0.555:0.085.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Leuchtstoffe, die bei Bestrahlung mit VUV-Strahlung, insbesondere mit Wellenlängen im Bereich zwischen ca. 145 nm und 185 nm, im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums effizient lumineszieren. Dazu werden gezielt Wirtsgitter ausgewählt, die eine optische Bandlücke von mindestens 6,7 eV aufweisen, insbesondere Borate, Phosphate, Aluminate sowie Silikate. Diese sind mit den Aktivatoren Eu³⁺ (Rotleuchtstoffe), Tb³⁺ (Grünleuchtstoffe) oder Eu²⁺ (Blauleuchtstoffe) dotiert. Eine Leuchtstoffbeschichtung für eine Dreiband-Leuchtstofflampe besteht bevorzugt aus dem Rotleuchtstoff R: (Y_{0.72}Gd_{0.2}Eu_{0.08})BO₃, dem Grünleuchtstoff G: (La_{0.43}Ce_{0.39}Tb_{0.18})PO₄ und dem Blauleuchtstoff B: (Ba_{0.94}Eu_{0.06})MgAl₁₀O₁₇, wobei die Komponenten im Verhältnis R:G:B = 0,36:0,555:0,085 gemischt sind.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke

Die Erfindung betrifft Leuchtstoffe gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, sowie damit beschichtete Leuchtstofflampen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 21.

Sie steht in engem Zusammenhang mit der deutschen Patentanmeldung P 43 11 197.1, in der eine neuartige Betriebsweise für dielektrisch behinderte Entladungen offenbart ist. Die dort näher erläuterte Lehre ermöglicht u.a. eine deutlich effizientere Erzeugung von UV- bzw. VUV-Strahlung, insbesondere mittels Excimeren - z.B. Xe_2^* , welches eine molekulare Bandenstrahlung im Bereich um 172 nm emittiert -, als dies bisher möglich war. Im folgenden soll mit dem Begriff „VUV-Strahlung“ insbesondere elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im Bereich zwischen ca. 145 nm und 185 nm bezeichnet werden.

Das Hauptanwendungsgebiet heutiger Leuchtstoffe in der Beleuchtungstechnik, d.h. zur Umwandlung kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung in Licht, ist die Leuchtstofflampe. Diese basiert auf der Quecksilber-Niederdruckentladung, die Energie überwiegend in Form von UV-Strahlung emittiert. Dabei handelt es sich im wesentlichen um die Strahlung einer atomaren Spektrallinie mit einer Wellenlänge von ca. 254 nm.

Um dem wachsenden Umweltbewußtsein Rechnung zu tragen, werden in jüngster Zeit zunehmend quecksilberfreie UV- und VUV-Strahlungsquellen entwickelt. Bisher konnten allerdings nur relativ geringe UV- bzw. VUV-Ausbeuten (ca. 10 % bis 20 %, bei technisch relevanten Leistungsdichten) erzielt werden im Vergleich zur Quecksilber-Niederdruckentladung (ca. 70 %). Ein Einsatz dieser quecksilberfreien UV- bzw. VUV-Strahler in der Ausgestaltung einer Leuchtstofflampe für die Allgemeinbeleuchtung war deshalb unwirtschaftlich und kam bisher nicht in Betracht. Daher bestand bisher auch nicht die Notwendigkeit nach Leuchtstoffen zu suchen, die sowohl im VUV-Bereich gut anregbar als auch bezüglich ihrer Emissionseigenschaften für Zwecke der Allgemeinbeleuchtung geeignet sind. Mit der in o.g. Patentanmeldung erläuterten Betriebsweise können nun erstmalig auch in quecksilberfreien Entladungen Wirkungsgrade, insbesondere zur Erzeugung von VUV-Strahlung von 65 % und mehr erzielt werden. Die hohen VUV-Ausbeuten werden insbesondere durch die sehr effiziente Erzeugung von Xe_2^* - Excimeren realisiert. Dabei wird der Hauptteil der

Strahlungsleistung im Wellenlängenbereich zwischen ca. 145 nm und 185 nm emittiert. Damit ist in Hinblick auf eine effiziente Strahlungserzeugung eine echte Alternative für die konventionelle Quecksilber-Niederdruckentladung gefunden. Für einen Einsatz der neuartigen Strahlungsquelle in der Allgemeinbeleuchtung ist allerdings die
5 Konversion der kurzwelligen VUV-Strahlung in Licht erforderlich, d.h. in den sichtbaren Bereich des optischen Spektrums.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Leuchtstoffe anzugeben, die bei Bestrahlung mit VUV-Strahlung, insbesondere mit Wellenlängen im Bereich zwischen ca.
10 145 nm und 185 nm, im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums effizient lumineszieren. Diese Aufgabe wird durch den Anspruch 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Merkmale finden sich in den Ansprüchen 2 bis 20.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Leuchtstofflampe mit für Zwecke der
15 Allgemeinbeleuchtung geeigneter Leuchtstoffbeschichtung anzugeben, wobei die Leuchtstofflampe auf einem VUV-Strahler basiert, der insbesondere Wellenlängen im Bereich zwischen ca. 145 nm und 185 nm erzeugt. Diese Aufgabe wird durch den Anspruch 21 gelöst. Weitere vorteilhafte Merkmale finden sich in den Ansprüchen 22 bis 24.

20 Eine charakterisierende Größe für die Effizienz der Konversion elektromagnetischer Strahlung durch Leuchtstoffe ist deren wellenlängenabhängige Anregbarkeit. Sie ist proportional dem Produkt aus Absorption und Quantenwirkungsgrad. Letzterer ist die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Photons durch den Leuchtstoff, nachdem
25 ein Photon kürzerer Wellenlänge (höherer Energie) absorbiert wurde. Maximale Anregbarkeit liegt demnach vor, wenn sowohl die Absorption als auch der Quantenwirkungsgrad 100 % betragen, d.h. jedes einfallende Photon absorbiert und in ein Photon längerer Wellenlänge (niederer Energie) konvertiert wird.

30 In Voruntersuchungen ist gezielt die Anregbarkeit einer Vielzahl für den Einsatz in herkömmlichen Leuchtstofflampen mit Quecksilber-Niederdruckentladung gebräuchlicher Leuchtstoffe mit VUV-Strahlung meßtechnisch ermittelt worden. Dabei hat es sich gezeigt, daß bei allen Leuchtstoffen mit abnehmender Wellenlänge der einfallenden Strahlung zwar die Absorption im wesentlichen zunimmt, die Anregbarkeit
35 aber bei Unterschreiten einer Grenzwellenlänge überraschenderweise drastisch abnimmt. Dieses Verhalten ist in den Figuren 1-3 exemplarisch gezeigt. Dargestellt ist

- 3 -

die normierte Anregbarkeit als Funktion der Wellenlänge je eines Rot- $(Y_2O_3:Eu^{3+})$, Grün- $(GdMgB_5O_{10}:Ce,Tb)$ und Blauleuchtstoffs $(BaMgAl_{10}O_{17}:Eu)$. Als Folge weisen einige Leuchtstoffe, die in herkömmlichen Leuchtstofflampen vorteilhaft eingesetzt werden, z.B. der Grünleuchtstoff $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$, eine unzureichende Anregbarkeit durch VUV-Strahlung auf. In diesem Fall erstreckt sich der Abfall der Anregbarkeit bereits über den gesamten VUV-Bereich. Andere Leuchtstoffe hingegen lassen sich durch VUV-Strahlung besser anregen, da der Abfall erst am kurzwelligen Ende des VUV-Bereichs einsetzt. Ein Beispiel dafür ist der ebenfalls bekannte Blauleuchtstoff $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (s. Figur 3).

10

Die dem beobachteten Verhalten zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge sind noch nicht vollständig geklärt. Gegenwärtig wird angenommen, daß mögliche Ursachen in grundlegend unterschiedlichen Absorptionsmechanismen für Strahlung mit Wellenlängen unterhalb der Grenzwellenlänge begründet sind. Die Strahlungsleistung der für die Leuchtstoffanregung wichtigsten Spektrallinie der herkömmlichen Quecksilber-Niederdruckentladung mit der Wellenlänge 254 nm führt hauptsächlich zu einer Anregung der auch als Leuchtzentren wirkenden Aktivatoratome oder ggf. vorhandener Koaktivatoren (Sensibilisatoren). Die Sensibilisatoren transferieren in diesem Fall die Anregungsenergie auf die Aktivatoratome. Unterhalb der Grenzwellenlänge nimmt die Absorption durch das Wirtsgitter sprunghaft zu (der Absorptionskoeffizient erreicht Werte in der Größenordnung von 10^5 cm^{-1} und mehr). Die Grenzwellenlänge kann deshalb vereinfachend als die Wellenlänge interpretiert werden, die ein Photon höchstens haben darf um ein Elektron aus dem Valenzband des Wirtsgitters gerade noch in das Leitungsband anregen zu können. Die entsprechende Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband wird im folgenden als optische Bandlücke bezeichnet und die Grenzwellenlänge als optische Bandkante.

20

Wird ein Elektron des Wirtsgitters vom Valenz- in das Leitungsband angeregt, indem es ein Photon entsprechender Energie absorbiert, entsteht ein „Elektron-Loch-Paar“, wobei Elektron und Loch frei oder als Exziton gebunden sein können (Details hierzu finden sich z.B. in: Charles Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, Oldenbourg Verlag, München, 5. Auflage, 1980, S. 359 ff). Ein Exziton ist elektrisch neutral und kann sich deshalb innerhalb des Gitters relativ frei bewegen und seine Energie an einen Stoßpartner abgeben, beispielsweise an ein Aktivatoratom. Dieses kann seinerseits Energie in Form von Licht abstrahlen. Für zunehmende Photonenenergien (abnehmende Wellenlängen der absorbierten Strahlung) wurde experimentell eine

30

35

deutliche Abnahme der Anregbarkeit ermittelt, sobald die Photonenenergien größer als die optische Bandlücke (d.h. die Wellenlängen der Photonen kleiner als die optische Bandkante) sind. Ohne daß eine Festlegung auf irgendeine theoretische Erklärung beabsichtigt ist, werden gegenwärtig sowohl Oberflächen- als auch
5 Volumenstörstellen für diese Beobachtung verantwortlich gemacht. Die Störstellen „fangen“ zunehmend die freien Elektronen und Löcher bzw. die Exzitonen ein, bevor letztere ihre Energie an die Aktivatoratome (d.h. Leuchtzentren) abgeben können. Von den Störstellen - das können Verunreinigungen, Versetzungen o.ä. sein - geht die Energie strahlungslos in verschiedene Verlustkanäle und führt letztlich nur zu einer
10 unerwünschten Erwärmung des Leuchtstoffs.

Hier setzt die Lehre der Erfindung ein, die gezielt jene Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke beansprucht, die sich mit VUV-Strahlung effizient anregen lassen. Aufgrund der eingangs geschilderten Erkenntnisse handelt es sich hierbei um Leuchtstoffe, deren
15 optische Bandlücke des Wirtsgitters oberhalb der niederenergetischen Grenze des Energiespektrums der VUV-Strahlung liegt, insbesondere oberhalb 6,7 eV. Geeignete Wirtsgitter sind z.B. Borate, Phosphate, Aluminate sowie Silikate. Das Wirtsgitter ist mit mindestens einer zusätzlichen Substanz dotiert, die als Leuchtzentrum fungiert und üblicherweise als Aktivator bezeichnet wird. Durch geeignete Wahl des Akti-
20 vators ist das optische Spektrum der Lumineszenz gezielt beeinflussbar. Dabei dient die Farbe der Lumineszenz zur Bezeichnung des betreffenden Leuchtstoffs. Die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau sind für die Beleuchtungstechnik von herausragendem Interesse, weil sich mit ihnen prinzipiell jede beliebige Mischfarbe, z.B. für die Effekt- oder Signalbeleuchtung sowie weißes Licht - besonders wichtig
25 für die Allgemeinbeleuchtung - erzeugen läßt. Dazu werden die verschiedenen Leuchtstoffkomponenten geeignet kombiniert, beispielsweise gemischt oder in alternierender Folge angeordnet. Geeignete Aktivatoren sind z.B. Eu^{3+} für Rotleuchtstoffe, Tb^{3+} für Grünleuchtstoffe und Eu^{2+} für Blauleuchtstoffe. Insbesondere können damit gezielt solche Leuchtstoffe aktiviert werden, deren Emissionsspektren
30 besonders gut für einen Dreibandenleuchtstoff geeignet sind. Zur Optimierung sowohl der Lichtausbeute als auch der Farbwiedergabe einer Dreibandenlampe für die Allgemeinbeleuchtung muß die Hauptemission des Rotleuchtstoffes bei ca. 610 nm, des Grünleuchtstoffes bei ca. 540 nm und des Blauleuchtstoffes bei ca. 450 nm liegen (s. z.B. A.W. Thornton, J. Opt. Soc. Am. 61(1971)1155).

In einer weiteren Ausführung sind dem Wirtsgitter eine oder auch mehrere weitere Dotierungssubstanzen zugesetzt. Dabei handelt es sich ebenfalls um Aktivatoren, d.h. Leuchtzentren. Auf diese Weise ist es auch mit nur einem Leuchtstoff möglich, durch geeignete Wahl der verschiedenen Aktivatoren im Prinzip beliebige Mischfarben zu erzielen. Aus einem Leuchtstoff mit einem grün und einem rot lumineszierenden Akti-
 5 vator wird z.B. gelbes Licht erzeugt. Für weißes Licht ist noch zusätzlich mindestens ein dritter, blau lumineszierender Aktivator erforderlich.

Je nach Lage ihrer optischen Bandkante innerhalb des hier interessierenden VUV-Bereichs lassen sich die erfindungsgemäßen - d.h. effizient anregbaren - VUV-Leuchtstoffe grob in zwei Klassen einteilen. Bei der ersten Klasse wird mehr als 50 % der einfallenden VUV-Strahlungsleistung vom Wirtsgitter absorbiert und von dort zu den Leuchtzentren transferiert. Der restliche Anteil der VUV-Strahlungsleistung kann z.B. von den Aktivatoratomen direkt absorbiert werden. Ein Beispiel hierfür ist der Rotleuchtstoff $(Y_xGd_yEu_z)BO_3$. Es handelt sich um ein mit dreiwertigem Europium Eu^{3+} aktiviertes Mischborat. Geeignete Werte für x, y und z sind $0 \leq x \leq 0,99$, $0 \leq y \leq 0,99$, $0,01 \leq z \leq 0,2$, bevorzugt $0,55 \leq x \leq 0,87$, $0,1 \leq y \leq 0,3$ und $0,03 \leq z \leq 0,15$, wobei jeweils die Randbedingung $x + y + z \approx 1$ erfüllt ist. Ein Beispiel für einen Blauleuchtstoff ist das mit zweiwertigem Europium Eu^{2+} aktivierte
 20 Mischaluminat $(Ba_xEu_y)MgAl_{10}O_{17}$. Geeignete Werte für x und y sind $0,6 \leq x \leq 0,97$, $0,03 \leq y \leq 0,4$, bevorzugt $0,8 \leq x \leq 0,95$, $0,05 \leq y \leq 0,2$, wobei jeweils $x + y \approx 1$ gilt. Beispiele für mit dreiwertigem Terbium Tb^{3+} aktivierte Grünleuchtstoffe sind: 1.) das Mischaluminat $(Y_xGd_yTb_z)_3Al_5O_{12}$, wobei gilt: $0,1 \leq x \leq 0,99$, $0 \leq y \leq 0,9$, $0,03 \leq z \leq 0,4$ und $x + y + z \approx 1$, insbesondere $y = 0$,
 25 $0,8 \leq x \leq 0,99$, $0,01 \leq z \leq 0,2$ und $x + z \approx 1$, 2.) das Mischsilikat $(Y_xSc_yTb_z)_2SiO_5$, wobei gilt: $0,6 \leq x \leq 0,99$, $0 \leq y \leq 0,1$, $0,01 \leq z \leq 0,4$ und $x + y + z \approx 1$, sowie 3.) das Mischborat $(Y_xGd_yTb_z)BO_3$, wobei gilt: $0 \leq x \leq 0,99$, $0 \leq y \leq 0,99$, $0,01 \leq z \leq 0,4$, bevorzugt $0,55 \leq x \leq 0,8$, $0,1 \leq y \leq 0,3$, $0,03 \leq z \leq 0,2$ und $x + y + z \approx 1$. Je näher die optische Bandkante zur oberen Grenze des VUV-Wellenlängenbereichs liegt, desto mehr dominiert die Absorption der VUV-Strahlung durch das Wirtsgitter. Im Extremfall liegt ausschließlich Wirtsgitterabsorption vor, d.h. mit und ohne Aktivator ergibt sich die gleiche Absorption.

Bei der zweiten Klasse hingegen wird mehr als 50 % der einfallenden VUV-Strahlungsleistung direkt vom Aktivator (d.h. dem Leuchtzentrum) absorbiert. Der
 35

restliche Anteil der VUV-Strahlungsleistung kann z.B. vom Wirtsgitter und ggf. weiteren Dotierungssubstanzen absorbiert werden. Diese Situation liegt vor, wenn die optische Bandkante des Wirtsgitters deutlich kleiner als die obere Grenze des VUV-Wellenlängenbereichs ist. Beispiele für diese Klasse von Leuchtstoffen sind mit

5 dreiwertigem Terbium Tb^{3+} aktivierte Mischphosphate entsprechend der allgemeinen Formel $(Ln_x Ce_y Sc_w Tb_z)PO_4$, wobei Ln eines der Elemente Lanthan La, Yttrium Y oder Gadolinium Gd oder eine Mischung dieser Elemente bezeichnet. Geeignete Werte für x , y , w und z sind $0,35 \leq x \leq 0,95$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq w \leq 0,2$, $0,05 \leq z \leq 0,5$, bevorzugt $w = 0$, $0,45 \leq x \leq 0,8$, $0,1 \leq y \leq 0,3$, $0,1 \leq z \leq 0,25$,

10 wobei jeweils $w + x + y + z \approx 1$ gilt. In diesen Fällen wird die Anregungsleistung fast ausschließlich durch den Aktivator Tb^{3+} selbst absorbiert. Das bei der Anregung mit Strahlung der Wellenlänge 254 nm als Sensibilisator notwendige Ce^{3+} ist im vorliegenden Fall der VUV-Anregung für die Leuchtstoffe dieser Klasse von untergeordneter Bedeutung und kann möglicherweise weggelassen werden, ohne daß

15 eine Änderung der Lichtausbeute erfolgt. Ob Ce^{3+} in diesem Zusammenhang überhaupt eine (wenn auch nur kleine) Verbesserung bewirkt, ist noch nicht abschließend geklärt.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind ein oder mehrere der beschriebenen

20 Leuchtstoffe zu einer Leuchtstoffbeschichtung verarbeitet. Die Auswahl der Leuchtstoffe erfolgt so, daß VUV-Strahlung in besonders geeignete Spektralbereiche konvertiert wird. Dazu ist die Leuchtstoffbeschichtung vorteilhaft auf der Innenwandfläche eines Lampenkolbens aufgetragen, wobei innerhalb des Lampenkolbens VUV-Strahlung, insbesondere mit Wellenlängen im Bereich zwischen ca. 145 nm und

25 185 nm erzeugt wird. Diese kurzwellige Strahlung wird in Luft und den meisten Lampengefäßmaterialien bereits stark absorbiert, weshalb eine Beschichtung auf der Außenwand spezielle und damit teure VUV-transparente Materialien - z.B. spezielle Quarzgläser wie SUPRASIL[®] (Fa. Heraeus) - erfordern würde. Außerdem müßte die Lampe in diesem Fall zum Schutz der Beschichtung gegen Berührung einen zusätz-

30 lichen Außenkolben aufweisen.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um eine Drei-

banden-Leuchtstoffbeschichtung zur Erzeugung weißen Lichts. Sie besteht aus den folgenden erfindungsgemäßen Leuchtstoffen: einer Rotkomponente R, insbesondere

35 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$, einer Grünkomponeute G, insbesondere $LaPO_4:(Tb^{3+}, Ce^{3+})$ und einer Blaukomponente B, insbesondere $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, wobei für die Ge-

- 7 -

wichtsanteile der Mischung gilt: $0,2 < R < 0,5$, $0,4 < G < 0,7$, $0,05 < B < 0,15$ und $R + G + B = 1$. Diese Leuchtstoffbeschichtung zeichnet sich neben einer guten VUV-Anregbarkeit durch eine gute Farbwiedergabe aus, was insbesondere in der Beleuchtungstechnik von großer Wichtigkeit ist. Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, die
 5 Oberfläche der Leuchtstoffe, d.h. der einzelnen Leuchtstoffkörner und/oder der aufgetragenen Leuchtstoffbeschichtung mit einer Schutzschicht zu versehen, die im VUV-Bereich ausreichend transparent ist, z.B. aus MgF_2 .

Die Erfindung wird im folgenden anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.
 10 Zunächst sind einige lichttechnische Daten von Leuchtstoffen aufgeführt, die durch Anregung mit Xe_2^* -Excimerstrahlung ermittelt wurden. Die Größe E_{Xe} gibt an, wie hoch die Anregbarkeit mit VUV-Strahlung (mit dem Spektrum der Xe_2^* -Excimerstrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 145 nm und 185 nm gewichtetes Mittel) relativ zur maximalen Anregbarkeit ist, die bei einer bestimmten diskreten Wellenlänge erreicht wird. E_{Xe} ist somit der Wert, auf den sich die Anregbarkeit eines
 15 Leuchtstoffes reduziert, wenn er nicht mit Strahlung der Wellenlänge seines Anregungsmaximums sondern mit dem gesamten Kontinuum der Excimerstrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 145 nm und 185 nm bestrahlt wird. Q_{Xe}^* bezeichnet den angenäherten Quantenwirkungsgrad (er wird von der Präparation des Leuchtstoffes beeinflusst und wurde nicht optimiert, so daß die angegebenen Werte als untere
 20 Grenzen zu verstehen sind). Es zeigen

Fig. 1 das VUV-Anregungsspektrum des Rotleuchtstoffes $Y_2O_3:Eu^{3+}$,

25 Fig. 2 das VUV-Anregungsspektrum des Grünleuchtstoffes $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$,

Fig. 3 das VUV-Anregungsspektrum des Blauleuchtstoffes $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$,

Fig. 4 das VUV-Anregungsspektrum des Rotleuchtstoffes $(Y_{0,72}Gd_{0,2}Eu_{0,08})BO_3$,

30

Fig. 5 das VUV-Anregungsspektrum des Grünleuchtstoffes
 $(La_{0,43}Ce_{0,39}Tb_{0,18})PO_4$,

Fig. 6a die Seitenansicht einer neuartigen Leuchtstofflampe mit erfindungsgemäßer
 35 Dreibanden-Leuchtstoffbeschichtung,

Fig. 6b den Querschnitt entlang A-A der in Fig. 6a gezeigten Leuchtstofflampe,

Fig. 7 das Emissionsspektrum der Dreiband-Leuchtstofflampe aus den Figuren 6a,b.

5

Beispiel 1

Das erste Ausführungsbeispiel beschreibt Rotleuchtstoffe mit gut geeigneten Emissionsspektren. Es handelt sich jeweils um mit dreiwertigem Europium aktivierte Seltenerd-Mischborate. Die folgende Tabelle zeigt Leuchtstoffe mit verschiedenen Zusammensetzungen, wobei die erste Zusammensetzung sowohl Yttrium Y als auch Gadolinium Gd, die beiden folgenden nur Yttrium bzw. nur Gadolinium enthalten. In Figur 4 ist das Anregungsspektrums des Leuchtstoffs Nr.1 gezeigt.

Nr.	Zusammensetzung	E_{Xe}	Q_{Xe}^*
1	$(Y_{0,72}Gd_{0,2}Eu_{0,08})BO_3$	0,89	0,69
2	$(Y_{0,92}Eu_{0,08})BO_3$	0,86	0,57
3	$(Gd_{0,92}Eu_{0,08})BO_3$	0,84	0,57

Beispiel 2

Das zweite Ausführungsbeispiel beschreibt Grünleuchtstoffe mit sehr gut geeigneten Emissionsspektren. Es handelt sich um mit dreiwertigem Terbium aktivierte Seltenerd-Mischphosphate. Die folgende Tabelle zeigt Leuchtstoffe mit verschiedenen Zusammensetzungen, die teilweise zusätzlich mit dreiwertigem Cer oder Scandium als Koaktivator dotiert sind. Die ersten vier Leuchtstoffe enthalten Lanthan La. Bei den folgenden vier Leuchtstoffen ist das Lanthan durch Yttrium Y ersetzt, wobei Leuchtstoff Nr.8 noch Scandium Sc zugesetzt ist. Bei den letzten drei Leuchtstoffen ist das Lanthan durch Gadolinium Gd ersetzt, wobei dem letzten Leuchtstoff wiederum zusätzlich Scandium Sc zugesetzt ist. Figur 5 zeigt das Anregungsspektrums des Leuchtstoffs $(La_{0,44}Ce_{0,43}Tb_{0,13})PO_4$.

25

Nr.	Zusammensetzung	E_{Xe}	Q_{Xe}^*
1	$(La_{0,43}Ce_{0,39}Tb_{0,18})PO_4$	0,89	0,80
2	$(La_{0,57}Ce_{0,29}Tb_{0,14})PO_4$	0,88	0,78
3	$(La_{0,65}Ce_{0,20}Tb_{0,15})PO_4$	0,87	0,76
4	$(La_{0,828}Tb_{0,172})PO_4$	0,86	0,74
5	$(Y_{0,434}Ce_{0,394}Tb_{0,172})PO_4$	0,89	0,75
6	$(Y_{0,65}Ce_{0,2}Tb_{0,15})PO_4$	0,91	0,72
7	$(Y_{0,828}Tb_{0,172})PO_4$	0,82	0,65
8	$(Y_{0,818}Sc_{0,01}Tb_{0,172})PO_4$	0,89	0,73
9	$(Gd_{0,434}Ce_{0,394}Tb_{0,172})PO_4$	0,89	0,82
10	$(Gd_{0,828}Tb_{0,172})PO_4$	0,84	0,71
11	$(Gd_{0,821}Sc_{0,0067}Tb_{0,172})PO_4$	0,89	0,8

Beispiel 3

Das dritte Ausführungsbeispiel beschreibt ebenfalls Grünleuchtstoffe mit sehr gut geeigneten Emissionsspektren. Wie folgende Tabelle zeigt, handelt es sich um zwei mit
 5 dreiwertigem Terbium aktivierte Yttriumborate, wobei Nr.2 zusätzlich Gadolinium enthält.

Nr.	Zusammensetzung	E_{Xe}	Q_{Xe}^*
1	$(Y_{0,9}Tb_{0,1})BO_3$	0,84	0,62
2	$(Y_{0,7}Gd_{0,2}Tb_{0,1})BO_3$	0,86	0,65

- 10 -

Beispiel 4

Das vierte Ausführungsbeispiel beschreibt einen weiteren Grünleuchtstoff. Es handelt sich um ein mit dreiwertigem Terbium aktiviertes Seltenerd-Mischsilikat, welches Yttrium und Scandium enthält gemäß der Zusammensetzung $(Y_{0,924}Sc_{0,002}Tb_{0,074})_2SiO_5$.

5 Folgende Werte wurden ermittelt: $E_{Xe} = 0,94$, $Q_{Xe}^* = 0,8$.

Beispiel 5

Das fünfte Ausführungsbeispiel beschreibt zwei weitere Grünleuchtstoffe. Es handelt sich um mit dreiwertigem Terbium aktivierte Seltenerd-Mischaluminat. Der erste
 10 Leuchtstoff ist ein Yttriumaluminat folgender Zusammensetzung $(Y_{0,9}Tb_{0,1})_3Al_5O_{12}$. Folgende Werte wurden ermittelt: $E_{Xe} = 0,94$, $Q_{Xe}^* = 0,76$. Beim zweiten - in seinen Eigenschaften gleichwertigen - Leuchtstoff ist Yttrium zu 20% durch Gadolinium substituiert: $(Y_{0,7}Gd_{0,2}Tb_{0,1})_3Al_5O_{12}$

15

Beispiel 6

Das sechste Ausführungsbeispiel beschreibt einen Blauleuchtstoff. Es handelt sich um ein mit zweiwertigem Europium aktiviertes Mischaluminat gemäß der Zusammensetzung $(Ba_{0,94}Eu_{0,06})MgAl_{10}O_{17}$. Folgende Werte wurden ermittelt: $E_{Xe} = 0,96$,
 $Q_{Xe}^* = 0,86$.

20

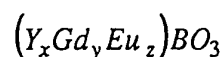
Beispiel 7

In Fig. 6a ist die Seitenansicht und in Fig. 6b der Querschnitt einer Leuchtstofflampe 1 gezeigt, die insbesondere für Beleuchtungszwecke geeignet ist. Das kreiszylinderförmige Entladungsgefäß 2 besteht aus 0,7 mm dickem DURAN[®]-Glas (Fa. Schott),
 25 weist einen Durchmesser von ca. 50 mm auf und ist mit Xenon bei einem Druck von 173 hPa gefüllt. Zentrisch axial innerhalb des Entladungsgefäßes 2 ist eine aus einem Edelstahlstab mit kreisförmigem Querschnitt und einem Durchmesser von 2 mm bestehende Innenelektrode 3 angeordnet. Auf der Außenwand des Entladungsgefäßes 2 sind achsparallel und gleichmäßig verteilt zwölf 1 mm breite und 8 cm lange Leitsil-

berstreifen als Außenelektroden 4 angeordnet. Die Innenwand des Entladungsgefäßes 2 ist mit einer Leuchtstoffschicht 6 beschichtet. Es handelt sich dabei um eine Dreibanden-Leuchtstoffmischung mit der Blaukomponente B: $(Ba_{0,94}Eu_{0,06})MgAl_{10}O_{17}$, der Grünkomponente G: $(La_{0,43}Ce_{0,39}Tb_{0,18})PO_4$ und
5 der Rotkomponente R: $(Y_{0,72}Gd_{0,2}Eu_{0,08})BO_3$. Die Komponenten sind im Verhältnis B:G:R=0,085:0,555:0,36 gemischt. An die Innenelektrode 3 wird mittels Edison-Sockel 7 eine pulsförmige periodische Spannung angelegt, die bezüglich der Außenelektrode ca. 4 kV beträgt, bei einer mittleren Pulsdauer von ca. 1,2 μ s und einer Pulsfrequenz von ca. 25 kHz. Damit wird eine Lichtausbeute von 40 lm/W
10 erzielt. Die Farbtemperatur beträgt 4000 K und der Farbort gemäß der Farbnormtafel nach CIE hat die Koordinaten $x = 0,38$ und $y = 0,377$. Das Emissionsspektrum dieser Lampe ist in Figur 6 dargestellt.

Patentansprüche

1. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke, bestehend aus einem Wirtsgitter und mindestens einer Dotierungssubstanz, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierungssubstanz mindestens einen Aktivator beinhaltet und daß Aktivator(en) und Wirtsgitter geeignet gewählt und so aufeinander abgestimmt sind, daß der Leuchtstoff mit VUV-Strahlung, insbesondere mit Wellenlängen im Bereich zwischen ca. 145 nm und 185 nm, effizient angeregt wird und dabei im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums luminesziert.
2. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter eine optische Bandlücke von mindestens 6,7 eV aufweist.
3. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter zusätzlich mit einem Koaktivator dotiert ist.
4. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 50 % der VUV-Strahlungsleistung im Wellenlängenbereich zwischen ca. 145 nm und 185 nm vom Wirtsgitter absorbiert und zum Aktivator transferiert wird.
5. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Eu^{3+} umfaßt.
6. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff ein Mischborat entsprechend der allgemeinen Formel

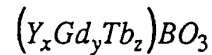


umfaßt, wobei gilt: $0 \leq x \leq 0,99$, $0 \leq y \leq 0,99$, $0,01 \leq z \leq 0,2$ und $x + y + z \approx 1$.

7. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß x, y und z in den Bereichen $0,55 \leq x \leq 0,87$, $0,1 \leq y \leq 0,3$ und $0,03 \leq z \leq 0,15$ liegen und $x + y + z \approx 1$.
- 5 8. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Eu^{2+} umfaßt.
9. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff ein Mischaluminat entsprechend der allgemeinen Formel
- 10
$$(Ba_x Eu_y) MgAl_{10} O_{17}$$
 umfaßt, wobei gilt: $0,6 \leq x \leq 0,97$, $0,03 \leq y \leq 0,4$ und $x + y \approx 1$.
10. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß x und y in den Bereichen $0,8 \leq x \leq 0,95$, $0,05 \leq y \leq 0,2$ liegen und $x + y \approx 1$.
- 15 11. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Tb^{3+} umfaßt.
- 20 12. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff ein Mischaluminat entsprechend der allgemeinen Formel
- $$(Y_x Gd_y Tb_z)_3 Al_5 O_{12}$$
- 25 umfaßt, wobei gilt: $0,1 \leq x \leq 0,99$, $0 \leq y \leq 0,9$, $0,01 \leq z \leq 0,4$ und $x + y + z \approx 1$.
13. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß $y = 0$ und x, z in den Bereichen $0,8 \leq x \leq 0,99$, $0,01 \leq z \leq 0,2$ liegen und $x + z \approx 1$.
- 30 14. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff ein Mischsilikat entsprechend der allgemeinen Formel
- 35
$$(Y_x Sc_y Tb_z)_2 SiO_5$$

umfaßt, wobei gilt: $0,6 \leq x \leq 0,99$, $0 \leq y \leq 0,1$, $0,01 \leq z \leq 0,4$ und $x + y + z \approx 1$.

- 5 15. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff ein Mischborat entsprechend der allgemeinen Formel



umfaßt, wobei gilt: $0 \leq x \leq 0,99$, $0 \leq y \leq 0,99$, $0,01 \leq z \leq 0,4$ und $x + y + z \approx 1$.

10

16. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß x, y und z in den Bereichen $0,55 \leq x \leq 0,8$, $0,1 \leq y \leq 0,3$ und $0,03 \leq z \leq 0,2$ liegen und $x + y + z \approx 1$.

15

17. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 50 % der VUV-Strahlungsleistung im Wellenlängenbereich zwischen ca. 145 nm und 185 nm vom Aktivator selbst absorbiert und durch Lumineszenz abgestrahlt wird.

20

18. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Tb^{3+} umfaßt.

- 25 19. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff ein Mischphosphat entsprechend der allgemeinen Formel



umfaßt, wobei Ln eines der Elemente La, Y oder Gd oder eine Mischung dieser Elemente bezeichnet und wobei gilt: $0,35 \leq x \leq 0,95$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq w \leq 0,2$, $0,05 \leq z \leq 0,5$ und $w + x + y + z \approx 1$.

30

20. Leuchtstoffe für Beleuchtungszwecke nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß $w = 0$ sowie x, y und z in den Bereichen $0,45 \leq x \leq 0,8$, $0,1 \leq y \leq 0,3$, $0,1 \leq z \leq 0,25$ liegen und $x + y + z \approx 1$.

35

21. Leuchtstofflampe mit einer Leuchtstoffbeschichtung auf der Innenwandfläche des Lampenkolbens, wobei innerhalb des Lampenkolbens VUV-Strahlung, insbesondere mit Wellenlängen im Bereich zwischen ca. 145 nm und 185 nm erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Leuchtstoffbeschichtung einen Leuchtstoff bzw. mehrere Leuchtstoffe gemäß einem bzw. mehreren der vorstehenden Ansprüche umfaßt.
22. Leuchtstofflampe nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Leuchtstoffbeschichtung einen Rotleuchtstoff R gemäß Anspruch 6, einen Grünleuchtstoff G gemäß Anspruch 19 und einen Blauleuchtstoff B gemäß Anspruch 9 enthält, wobei für die Gewichtsanteile der Mischung gilt: $0,2 < R < 0,5$, $0,4 < G < 0,7$, $0,05 < B < 0,15$ und $R + G + B = 1$.
23. Leuchtstofflampe nach einem der Ansprüche 21 und 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Leuchtstoffe und/oder der Leuchtstoffbeschichtung mit einer Schutzschicht versehen ist.
24. Leuchtstofflampe nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht aus MgF_2 besteht.

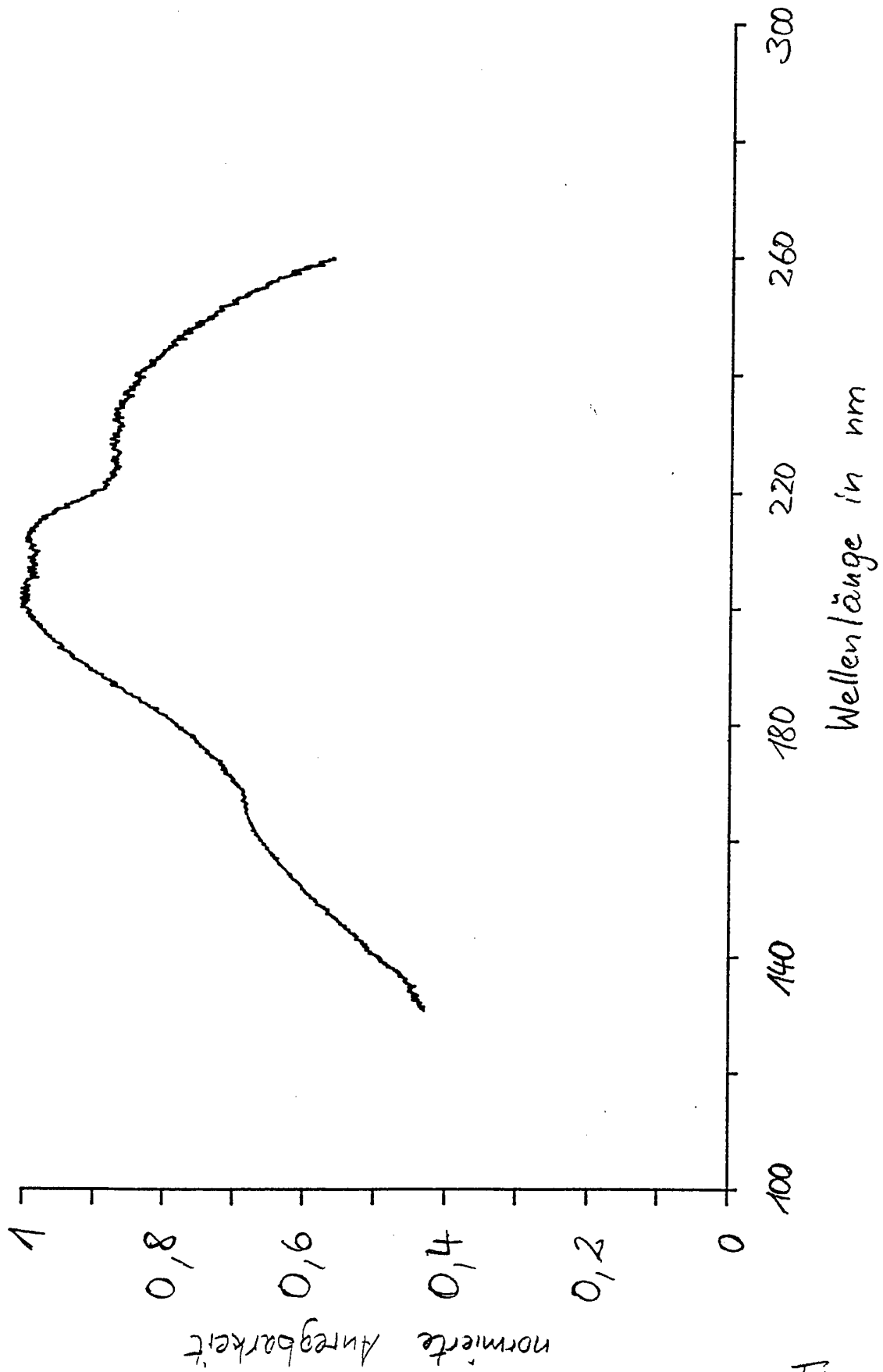


Fig. 1

2 / 7

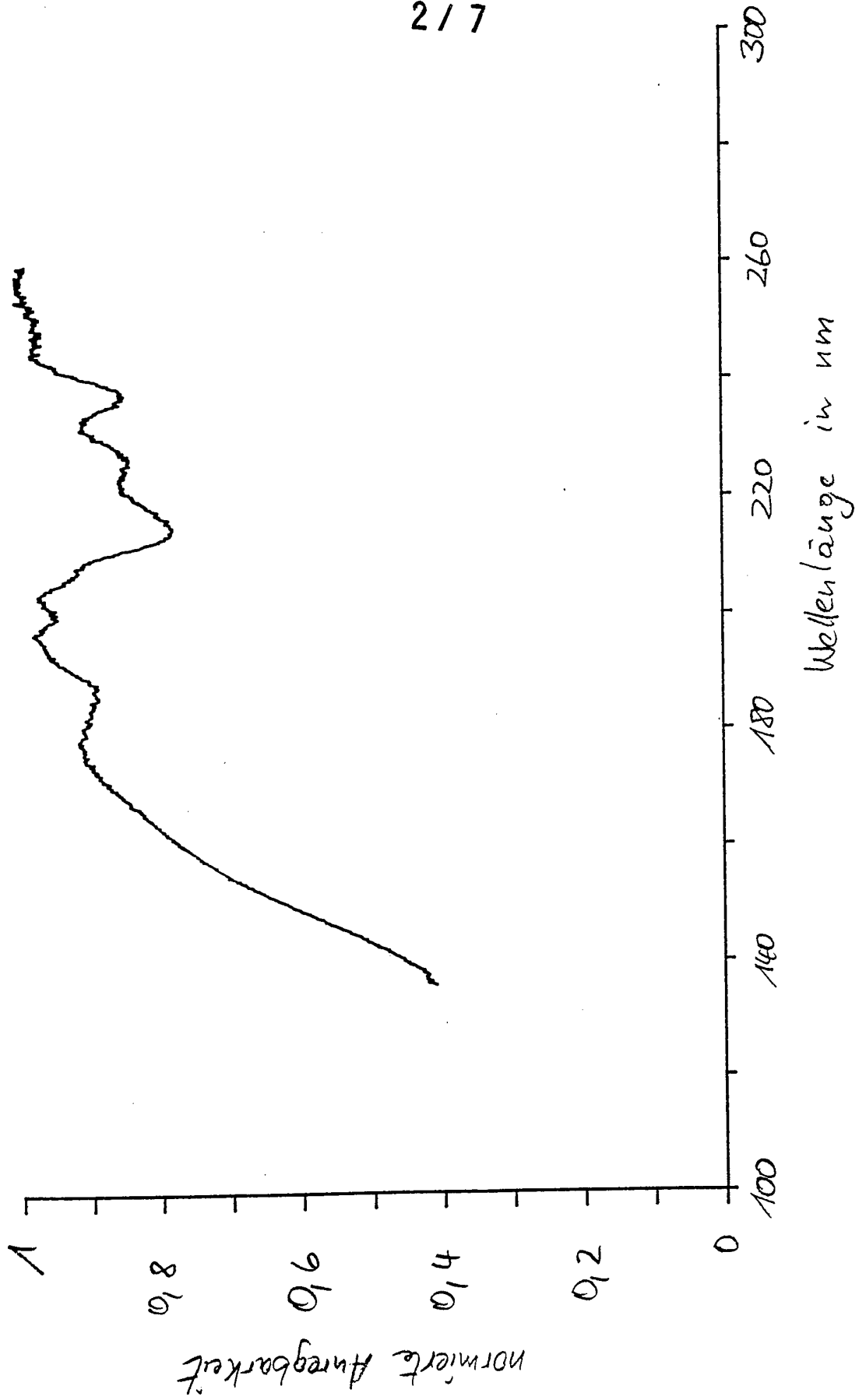


Fig. 2

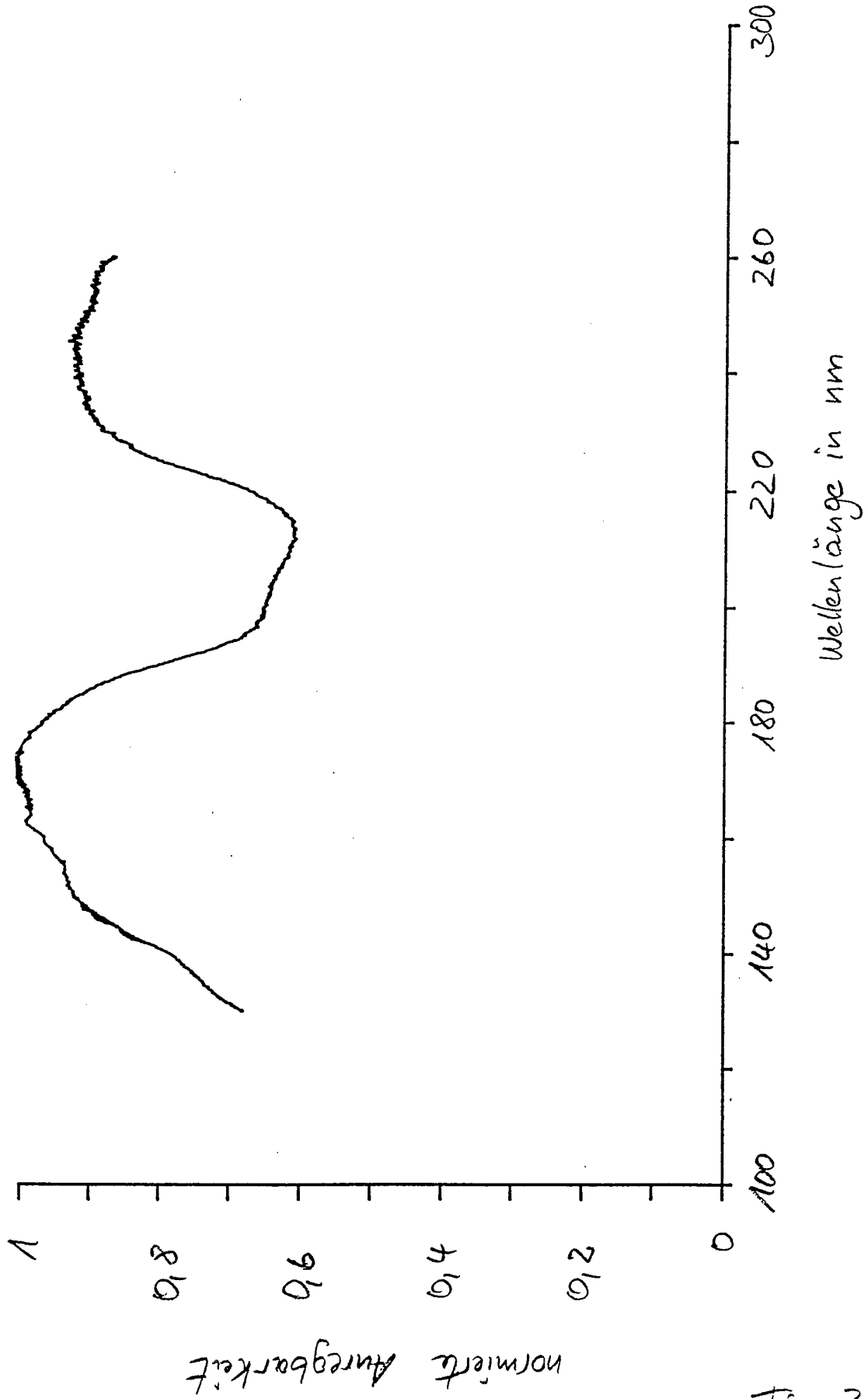


Fig. 3

4 / 7

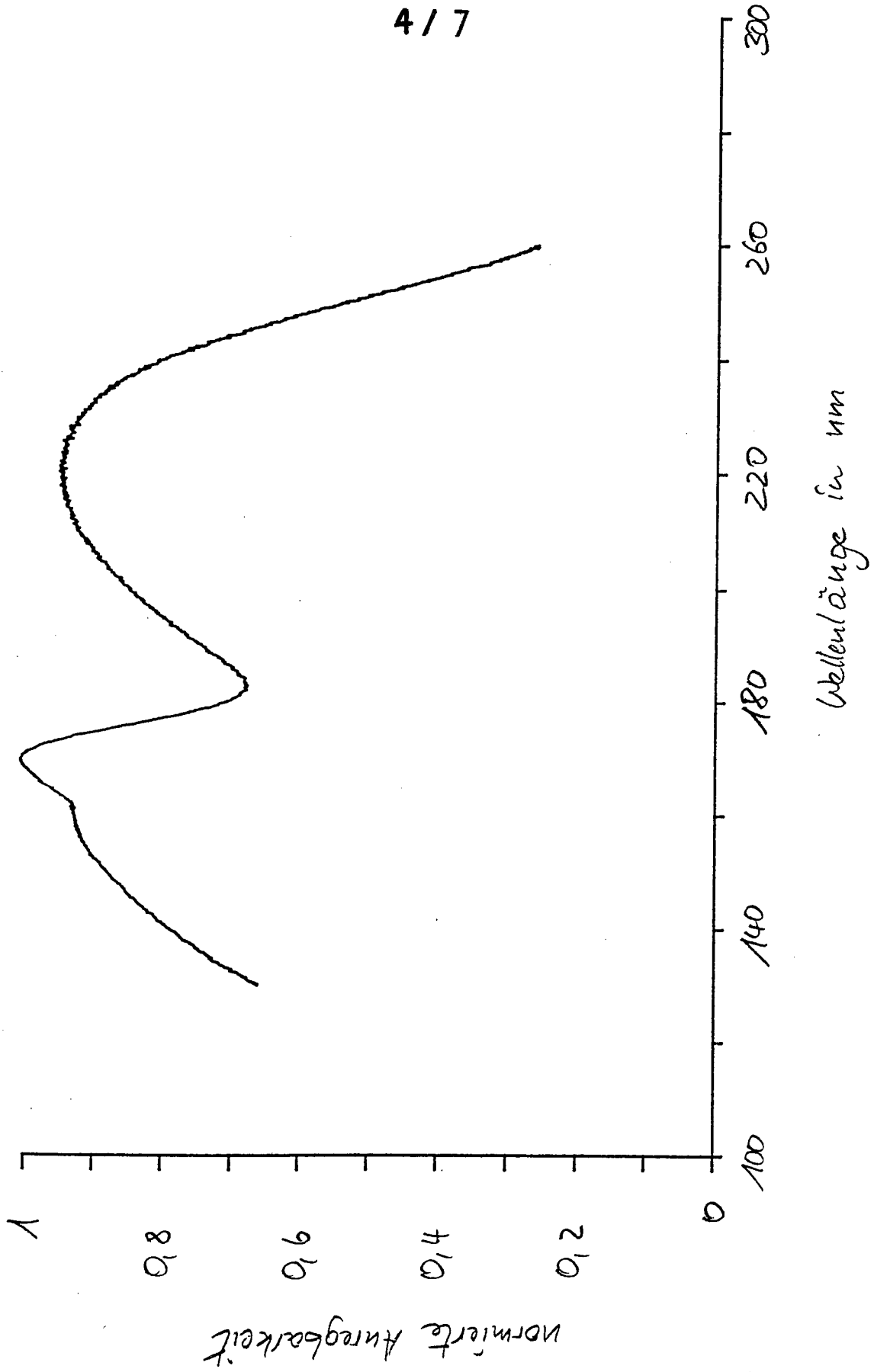


Fig. 4

5 / 7

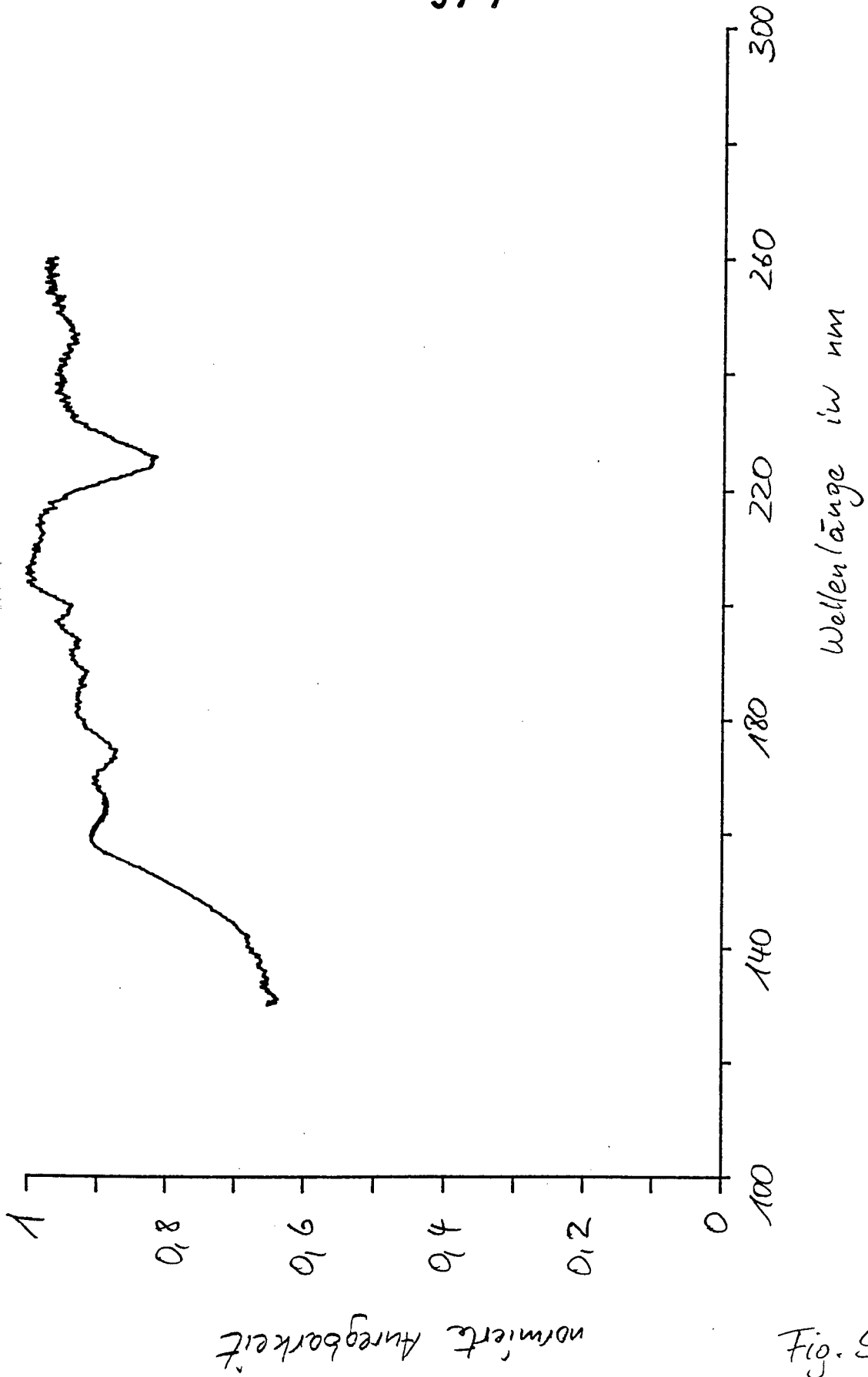
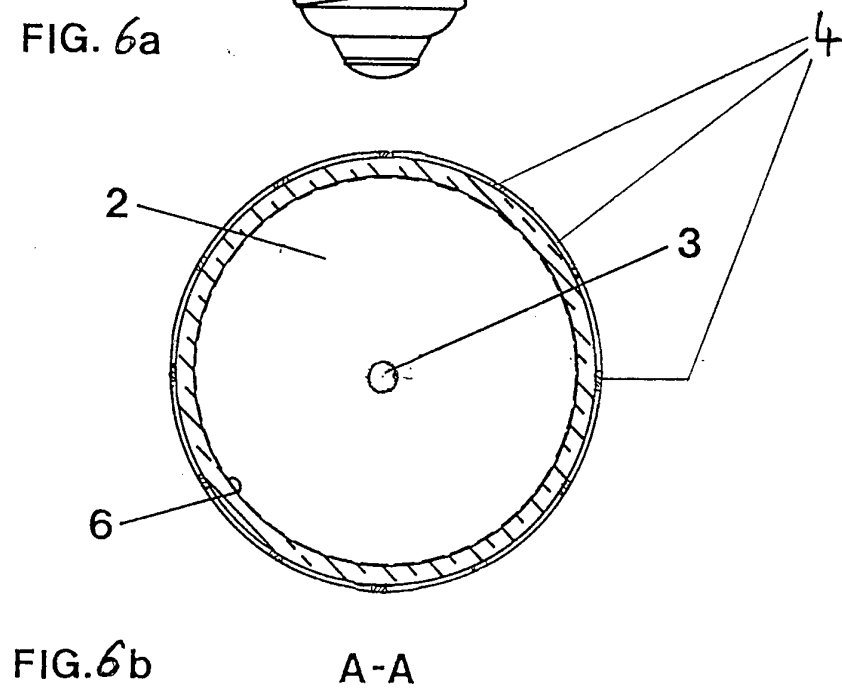
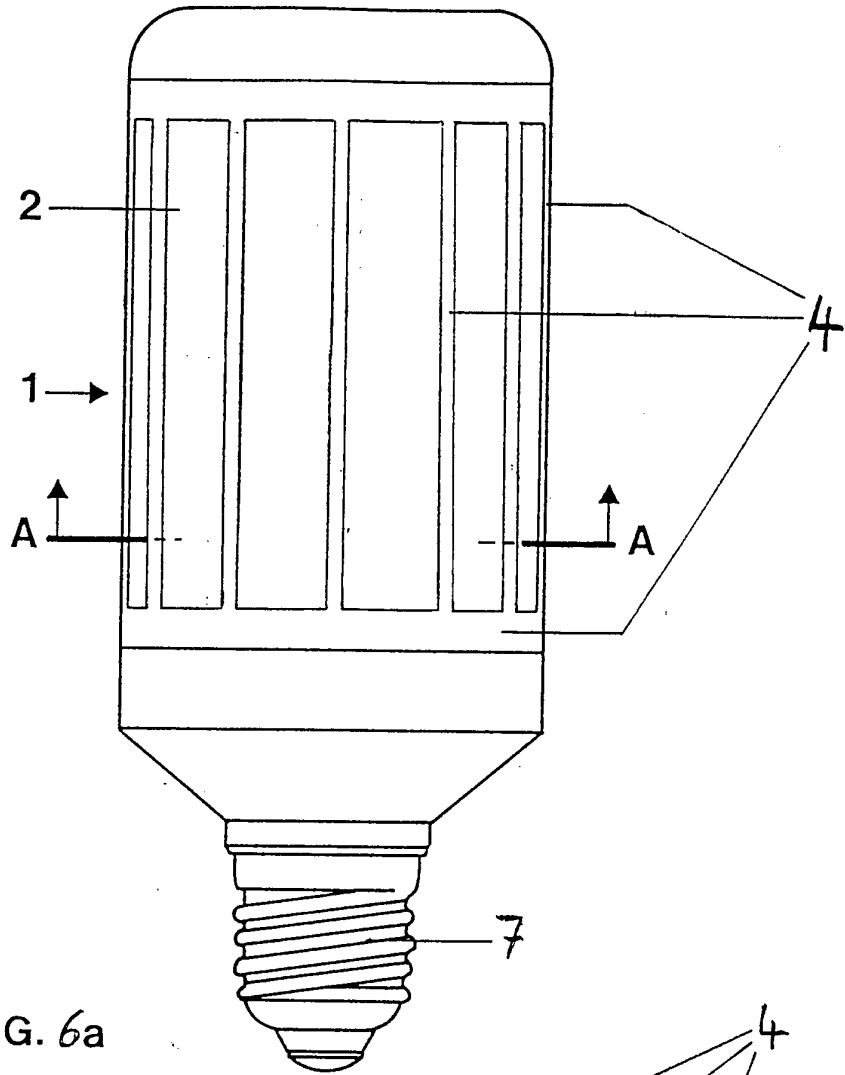


Fig. 5

6 / 7



7/7

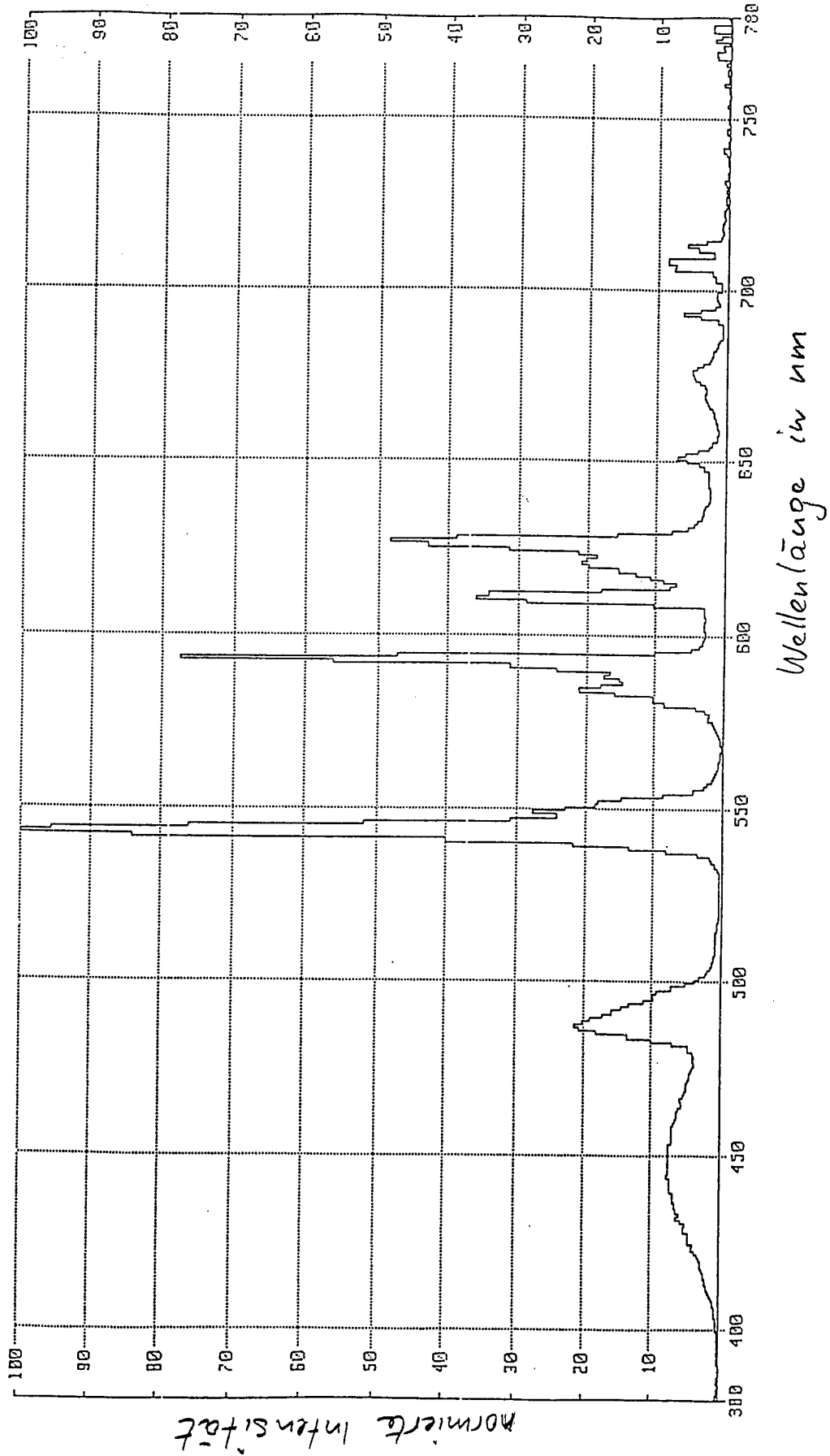


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	Application No
	PCT/DE 94/00382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C09K11/80 C09K11/79 C09K11/78 C09K11/08 H01J61/44		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C09K H01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 423 349 (S.NAKAJIMA & AL) 27 December 1983 see the whole document ---	1-4,8,9, 17-21
X	EP,A,0 498 689 (RHONE-POULENC) 12 August 1992 see the whole document ---	1-4, 17-21
X	EP,A,0 331 738 (MITSUBISHI DENKI) 13 September 1989 see the whole document ---	1-4,11, 14,21
X	US,A,4 161 457 (K.TAKAHASI & AL) 17 July 1979 see the whole document ---	1-4,8,9, 21
X	US,A,1 022 399 (PHILIPS ELECTRONICS) 9 March 1966 ---	1-6,8
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 6 July 1994		Date of mailing of the international search report 02.07.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Drouot, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat.	Application No
	PCT/DE 94/00382

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 84-118637 & JP,B,59 015 951 (MATSUSHITA) 12 April 1984 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-6,8
A	<p>EP,A,0 062 993 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 20 October 1982 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-4,11, 12
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 90-204934 & JP,A,2 135 277 (SANYO) 24 May 1990 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	9,21
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 77-90821Y & JP,A,52 133 091 (DAI-NIPPON) 8 November 1977 see abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-4,11, 15-18,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/00382

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4423349	27-12-83	JP-B- 1041673	06-09-89
		JP-C- 1733254	17-02-93
		JP-A- 57023674	06-02-82
		JP-A- 57040853	06-03-82
EP-A-0498689	12-08-92	FR-A- 2672281	07-08-92
		CA-A- 2060579	05-08-92
		JP-A- 4338105	25-11-92
EP-A-0331738	13-09-89	JP-A- 1200549	11-08-89
		WO-A- 8901700	23-02-89
		US-A- 5159237	27-10-92
US-A-4161457	17-07-79	NONE	
US-A-1022399		NONE	
EP-A-0062993	20-10-82	GB-A, B 2096823	20-10-82
		JP-A- 57179277	04-11-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 94/00382

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 C09K11/80 C09K11/79 C09K11/78 C09K11/08 H01J61/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole)
 IPK 5 C09K H01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 423 349 (S.NAKAJIMA & AL) 27. Dezember 1983 siehe das ganze Dokument ---	1-4, 8, 9, 17-21
X	EP,A,0 498 689 (RHONE-POULENC) 12. August 1992 siehe das ganze Dokument ---	1-4, 17-21
X	EP,A,0 331 738 (MITSUBISHI DENKI) 13. September 1989 siehe das ganze Dokument ---	1-4, 11, 14, 21
X	US,A,4 161 457 (K.TAKAHASI & AL) 17. Juli 1979 siehe das ganze Dokument ---	1-4, 8, 9, 21
X	US,A,1 022 399 (PHILIPS ELECTRONICS) 9. März 1966 ---	1-6, 8
-/--		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juli 1994	22. 07. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Drouot, M-C
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 84-118637 & JP,B,59 015 951 (MATSUSHITA) 12. April 1984 siehe Zusammenfassung ---	1-6,8
A	EP,A,0 062 993 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 20. Oktober 1982 siehe das ganze Dokument ---	1-4,11, 12
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 90-204934 & JP,A,2 135 277 (SANYO) 24. Mai 1990 siehe Zusammenfassung ---	9,21
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 77-90821Y & JP,A,52 133 091 (DAI-NIPPON) 8. November 1977 siehe Zusammenfassung -----	1-4,11, 15-18,21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/DE 94/00382

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4423349	27-12-83	JP-B- 1041673	06-09-89
		JP-C- 1733254	17-02-93
		JP-A- 57023674	06-02-82
		JP-A- 57040853	06-03-82
EP-A-0498689	12-08-92	FR-A- 2672281	07-08-92
		CA-A- 2060579	05-08-92
		JP-A- 4338105	25-11-92
EP-A-0331738	13-09-89	JP-A- 1200549	11-08-89
		WO-A- 8901700	23-02-89
		US-A- 5159237	27-10-92
US-A-4161457	17-07-79	KEINE	
US-A-1022399		KEINE	
EP-A-0062993	20-10-82	GB-A, B 2096823	20-10-82
		JP-A- 57179277	04-11-82