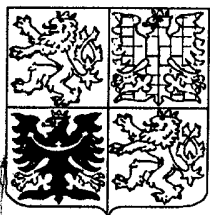


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 18.05.94
(32) 25.05.93
(31) 93/066642
(33) US
(40) 16.08.95

(21) 1222-94

(13) A3

6(51)

C 03 C 3/087

C 03 C 4/08

(71) General Electric Company, Schenectady, NY, US;

(72) Bucher Gerald L. ing., Canonsburg, PA, US;
Welker Christopher Hugh, Lyndhurst, OH, US;
Hammer Edward Eugene ing., Mayfield Village, OH, US;
Scott Curtis Edward, Mentor, OH, US;
Soules Thomas Frederick, Richmond Heights, OH, US;

(54) Sklo pro pláště lamp, absorbující UV záření

(57) Sodnovápenaté sklo absorbující UV záření o vlnové délce 280-320 nm, přičemž je průsvitné pro viditelné světelné záření aniž by ovlivňovalo barvu světla vazařovanou lampou, obsahuje v % hmot. 65 až 75 % oxidu křemičitého SiO_2 , 12 až 20 % oxidu sodného Na_2O , 4 až 6 % oxidu vápenatého CaO , 3 až 4 % oxidu hořečnatého MgO , 0,3 až 2 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 0,3 až 2 % oxidu draselného K_2O , 0,02 až 0,1 % oxidu ceričitého Ce_2O_3 a 0,02 až 0,06 % oxidu železi-
tého Fe_2O_3 .

PV 1222-91

č.j.	027528
Doslo	18. V. 94
URAD PRŮMYSLOVĚHO VLASTNICTVÍ	Přil.

Sklo pro pláště lamp, absorbující UV záření

Oblast techniky

Tento vynález se týká skla absorbujícího UV záření použitelného pro pláště lamp. Přesněji řečeno, tento vynález se vztahuje na sodnovápenaté sklo, které absorbuje UV záření o vlnových délkách pod 320 nm a které obsahuje ve sklovině jak oxid železitý tak i oxid ceričitý jako látky absorbující UV záření.

Dosavadní stav techniky

Výbojky s elektrickým obloukem, které obsahují rtuť v oblouku výboje vyzařují ultrafialové (dále "UV") záření, které je při vlnových délkách pod 320 nm škodlivé pro lidské oko, tkaniny, plastické hmoty a jiné materiály. Mezi tyto výbojky patří zářivky, rtuťové výbojky a halogenové výbojky. U vysokonapěťových výbojek jako jsou rtuťové výbojky a halogenové výbojky může být UV záření podstatně sníženo nebo vyloučeno použitím těchto lamp ve svítidlech, která mají čočky absorbující UV záření a také užitím vnějších skleněných obalů obklopujících lampu, přičemž tento obal obsahuje látky pohlcující UV záření. U zářivek může být kombinace jedné nebo více vrstev luminoforu přiléhajících na vnitřní stěnu pláště lampy spolu s pláštěm lampy obsahujícím poměrně velké množství oxidu železitého ve sklovině dostatečná ke snížení UV záření vyzařovaného těmito lampami na uspokojivou úroveň, která není škodlivá pro okolní prostředí nebo pro člověka. Oxid železitý absorbuje UV záření včetně škodlivého UVB záření mezi 280-320 nm. Avšak užití významného množství železa ve sklech lamp má tendenci sklo mírně zabarvovat, čímž je oslabeno viditelné záření vyzařované lampou a je ovlivněna barva světla.

Skla absorbující UV záření pro různá užití jako jsou čočky, izolátory a skleněné pláště lamp jsou známá a mají přimíšlena různá množství látek absorbujících UV záření jako jsou oxidy titanu, ceru, železa, vanadu, manganu a podobně. Mnohé z těchto materiálů způsobují hnědé nebo zelené zabarvení skla, jak je zveřejněno v U.S. 2,582,453. Kombinace oxidu ceričitého s oxidem vanadičným a oxidem titaničitým je rovněž zveřejněna v U.S. 2,862,131 a 3,148,300 jako použitelná pro sodnovápenatá skla absorbující UV záření užitá pro pláště zářivek. Avšak, užití vanadu jako složky uvedeného skla je problematické, protože oxid vanadičný vytváří skla se žlutozelenou nebo jantarovou barvou, která jsou doporučována pro zabarvená brýlová skla (2,582,453). Vanad je také známý jako těžkavý. Tím kontaminuje okolní atmosféru během procesu výroby skla. Reaguje také s povrchem žáruvzdorných cihel za vzniku nízkotavitelné strusky, čímž rozrušuje žáruvzdorné cihly a snižuje životnost pece. Ačkoli cer absorbuje UV záření, je to poměrně drahý materiál a jeho užití může významně zvýšit cenu lampy, zejména když je užit v množstvích uvedených v dřívějších technikách. Tudíž je zde stále potřeba dalších zlepšení sodnovápenatých skel absorbujících UV záření použitelných pro pláště lamp, které budou propouštět viditelné světlo vyzařované světelným zdrojem (oblast viditelného záření elektromagnetického spektra je asi 400-720 nm) a současně bude eliminovat nebo podstatně snižovat UVB záření vyzařované obloukovým výbojem, které má vlnovou délku mezi 280-320 nm. To by bylo zejména výhodné, pokud by užití takové sklovinné směsi významně nezvýšilo náklady na výrobu lampy.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že inkluze určitého množství oxidu železitého a oxidu ceričitého v sodnovápenatém skle umožňují snížení množství užitého oxidu ceričitého, zatímco stále významně snižují UVB záření vyzařované světelným zdrojem, aniž

by zabarvovaly sklo a tím měnily barvu světla vyzařovaného lampou. Tento vynález se tudíž vztahuje na sodnovápenaté sklo obsahující jak oxid ceričitý tak i oxid železitý, přičemž se celkové množství těchto oxidů pohybuje mezi 0,07-0,13 hmotnostních % a zejména mezi 0,08-0,12 hmotnostních % (vztaženo na hmotnost skloviny) a na užití takového skla pro pláště lamp. Množství oxidu ceričitého se může pohybovat mezi 0,02-0,1 hmotnostních % a zejména 0,02-0,07 hmotnostních % (vztaženo na hmotnost skloviny). Množství oxidu železitého se může pohybovat mezi 0,02-0,06 hmotnostních % (vztaženo na hmotnost skloviny).

UV absorbující skla podle tohoto vynálezu byla shledána jako vhodná zejména pro pláště zářivek. Vynález se tudíž v jiných variantách vztahuje na zářivky skládající se ze skleněného pláště uzavírajícího uvnitř zdroj světla založený na obloukovém výboji a nejméně jednu vrstvu luminoforu přiloženého na vnitřní povrch tohoto pláště, přičemž tento plášť zahrnuje sodnovápenaté sklo obsahující jak oxid ceričitý tak i oxid železitý, přičemž každý z těchto oxidů je přítomen v tomto skle v množstvích uvedených výše.

Přehled obrázků na výkrescích

Obrázek 1 schematicky zachycuje zářivku, která má skleněný plášť ze sodnovápenatého skla obsahujícího oxid ceričitý a oxid železitý podle vynálezu.

Obrázky 2 a) až 2 d) graficky zachycují procentuální přenos funkce vlnové délky pro sodnovápenaté sklo obsahující stále množství oxidu železitého a různá množství oxidu ceričitého.

Příklady provedení vynálezu

S odvoláním na obr. 1, zářivka 1 se skládá z protáhlého hermeticky utěsněného skleněného pláště 2 vyrobeného ze sodnovápenatého skla podle tohoto vynálezu. Zářivka 1 má elektrody 3 hermeticky utěsněné uvnitř skleněného pláště 2. Plášť 2 obsahuje náplň Hg udržující výboj spolu s inertním ionizovatelným plynem (není zakreslen). Elektrody 3 jsou spojeny s přívodními dráty 4 a 5, které pronikají skrze skleněný izolátor 6 v opěrném držáku 7 do elektrických kontaktů na základnách 8 upevněných na obou koncích utěsněného skleněného pláště a obsahujících elektrické kontaktní kolíčky 13 a 14, které jsou elektricky spojené s přívody 4 a 5. Netečným plynem je vzácný plyn a může to obecně být argon nebo směs argonu a kryptonu za nízkého tlaku kolem 1-4 torr. Netečný plyn slouží jako stabilizátor nebo prostředek k omezení proudu oblouku. Na vnitřní stěně 9 pláště 2 je rozprostřena pro světlo prostupná vodivá vrstva 10 obvykle tvořená oxidem cínatým dopovaným malým množstvím antimonu nebo fluoru, aby byla elektricky vodivá, protože oxid cínatý je sám o sobě polovodič. Užití elektricky vodivé vrstvičky oxidu cínatého a metody její aplikace jsou odborníkům známe. Přestože v mnoha zářivkách není vrstva oxidu cínatého přítomna, vztahuje se vynález i na takové zářivky. Konečně je na vrstvě oxidu cínatého 10 umístěna vrstva luminoforu 11. Může být užita buď jedna vrstva luminoforu, jako je luminofor na bázi kalcium halofofosfátu, nebo vícenásobná vrstva různých luminoforů a směsi různých luminoforů jak je známo odborníkům v oboru. Během činnosti proběhne elektrický obloukový výboj mezi elektrodami 3 a ionizuje rtuť a způsobí, že vydává UV záření. UV záření vyzařované obloukovým výbojem je převedeno vrstvou luminoforu 11 na viditelné světelné záření, které pak prochází ven skrze skleněný plášť 2. Užití UV absorbujícího skla podle tohoto vynálezu pro skleněný plášť 2 absorbuje v podstatě veškeré UVB záření vyzařované obloukovým výbojem, které může proniknout skrze vrstvu luminoforu 11 a ven skrze skleněný plášť 2.

V dalším provedení může být sklo absorbující UV podle vynálezu použito jako vnější plášť pro jiné zdroje světla, které vyzařují UV záření, jako je rtuťová výbojka nebo halogenová výbojka, aby bylo absorbováno UV záření vyzařované těmito světelnými zdroji. Užití skleněných vnějších plášťů pro takové lampy je dobře známo odborníkům v oboru.

Tito odborníci vědí, že sodnovápenaté sklo může mít obecně relativně široký rozsah směsí se kterými je možno vynález realizovat.

Typická směs užívaná při výrobě většiny plášťů zářivek může mít následující složení ve hmotnostních % vypočítaných ze vsázky.

<u>Složka</u>	<u>Procento</u>
SiO ₂	65 - 75 %
Na ₂ O	12 - 20 %
CaO	4 - 6 %
MgO	3 - 4 %
Al ₂ O ₃	0,3 - 2,0 %
K ₂ O	0,3 - 2,0 %
Fe ₂ O ₃	0,02 - 0,06 %

Mohou být přítomna malá množství zušlechťujících činidel, jako je oxid antimonitý a/nebo oxid sírový, stejně jako malá množství jiných látek, jako oxid titaničitý, které jsou vneseny do vsázky se surovými materiály jako "neodstranitelné" nečistoty. Obvykle má takové sodnovápenaté sklo ostrou UV absorpční hranu začínající u 360 nm, která se projevuje 5 % absorpcí záření při průchodu skleněnou deskou o síle 0,762 mm při vlnové délce 340 nm; 50 % při 307 nm a >95 % při vlnových délkách menších než 287 nm. Proto některé, ale ne všechno, UVE záření od 280 nm do 320 nm proniká skrze toto sklo. Obsah oxidu železa v tomto

případě oxidu železitého (Fe_2O_3) ve skle je obecně určen množstvím železa ve složkách užitých k vytvoření vsázky skloviny.

Vhodné složení vsázky, odpovídající směsi oxidů uvedených výše, je následující (v hmotnostních %):

Písek	1900
Uhličitan sodný	750
Dolomit	420
Nefelinický syenit	170
Dusičnan sodný	22
Síran sodný	14
Oxid antimonitý	7

Vsázka je tavena při teplotě obvykle se pohybující mezi 1350-1450 °C, ačkoli mohou být užity vyšší i nižší teploty, jak se známo odborníkům v oboru. Dále platí, že sázka je tavena v oxidačním prostředí (např. vzduch). Sodnovápenaté sklo, vytvořené z výše uvedené vsázky má následující analyzované složení (v hmotnostních %) :

<u>Složka</u>	<u>Procenta</u>
SiO_2	72,5
Na_2O	17,1
CaO	4,9
MgO	3,2
Al_2O_3	1,6
K_2O	0,3
SO_3	0,2
Sb_2O_3	0,034
TiO_2	0,026

Oxid sírový a oxid antimonitý jsou zušlechťující činidla a oxid titaničitý byl přítomen jako nečistota v jedné ze složek vsázky. Ve skle podle vynálezu neovlivňuje přítomnost nebo chybění oxidu titaničitého absorpční vlastnosti skla pro UV záření.

Byly připraveny čtyři různé vsázky sodnovápenatého skla, které obsahovaly složky uvedené výše, přičemž obsahovaly 0,034% Fe_2O_3 . První vsázka neobsahovala CeO_2 . Druhá, třetí a čtvrtá vsázka obsahovaly CeO_2 v množství 0,05 ; 0,10 a 0,20 hmotnostních %. Ačkoli je cer přítomen podle složení vsázky ve formě CeO_2 , může být mocenství ceru ve skle blíže 3+ než 4+. Obrázky 2(a) až 2(d) ilustrují procento propustnosti jako funkci vlnové délky u každé z těchto čtyř vsázek skla za užití destičky o tloušťce 0,762 mm. Je patrné, že při obsahu oxidu železitého 0,034% ale bez příměsí CeO_2 proniká významné množství UVB záření o vlnové délce mezi 280 nm - 320 nm skrze sklo. Oproti tomu 0,05 hm. % CeO_2 ve skle spolu s 0,034 hm. % oxidu železitého absorbuje podstatné množství (např. 75 %) UVB záření. Zvýšení množství CeO_2 nad 0,10 % má za následek absorpci v podstatě veškerého UVB záření o vlnové délce 280-320 nm sklem. Další zvýšení obsahu oxidu ceričitého na 0,20 % nevyvolá další významné zvýšení absorpce UVB záření. Je třeba si všimnout, že oxid železitý a oxid ceričitý se navzájem doplňují v absorpci UVB záření. Množství CeO_2 přidané do vsázky bude proto závislé na analýze množství oxidu železitého nebo jeho prekursorů v počáteční vsázce, v důsledku toho bude větší množství oxidu železitého vyžadovat menší množství oxidu ceričitého a přesto bude dosaženo stejně účinné úrovně absorpce UVB záření. Celkové souhrnné množství CeO_2 a Fe_2O_3 nebude tudíž obvykle větší než 0,12 % a většinou ani větší než 0,1 %. Například jako ilustrační, ale neomezující příklad, výše uvedené směsi skloviny mají oxid železitý přítomen v množství 0,034 hm. % a bylo ukázáno, že 0,05 hm. % oxidu ceričitého je dostatečné k dosažení uspokojivé úrovně absorpce UVB záření s uvedeným množstvím oxidu železitého. Pokud má vsázka skloviny množství oxidu železitého 0,06 hm. %, pak je

doporučováno podstatně méně oxidu ceričitého (např. 0,03 hm. %). Čistý CeO_2 v současnosti stojí asi 4,00 \$ za libru, takže vsázka je asi stokrát dražší ve srovnání se vsázkou bez CeO_2 . Můžeme tudíž snadno zhodnotit význam vynálezu ve snížení množství oxidu ceričitého potřebného pro absorpci UV záření.

Je pochopitelné, že odborníky v oboru mohou být připraveny různé jiné modifikace, aniž by se rozcházely s pohledem a duchem tohoto vynálezu. Zde připojené nároky se taktéž neomezují pouze na výše uvedený popis, ale jsou sestaveny tak, že zahrnují všechny rysy možných inovací, které spočívají v tomto vynálezu. Zahrnují také všechny vlastnosti, které by odborníci mohli považovat za ekvivalenty toho, čeho se vynález týká.

Průmyslová využitelnost

Sklo připravené podle tohoto vynálezu je vhodné pro pláště lamp, u kterých výrazně snižuje vyzařování UV záření při současném snížení spotřeby oxidu ceričitého jako UV záření pohlcující složky skloviny. V důsledku toho se výrazně snižuje cena skla pro výrobu výše uvedených plášťů lamp.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

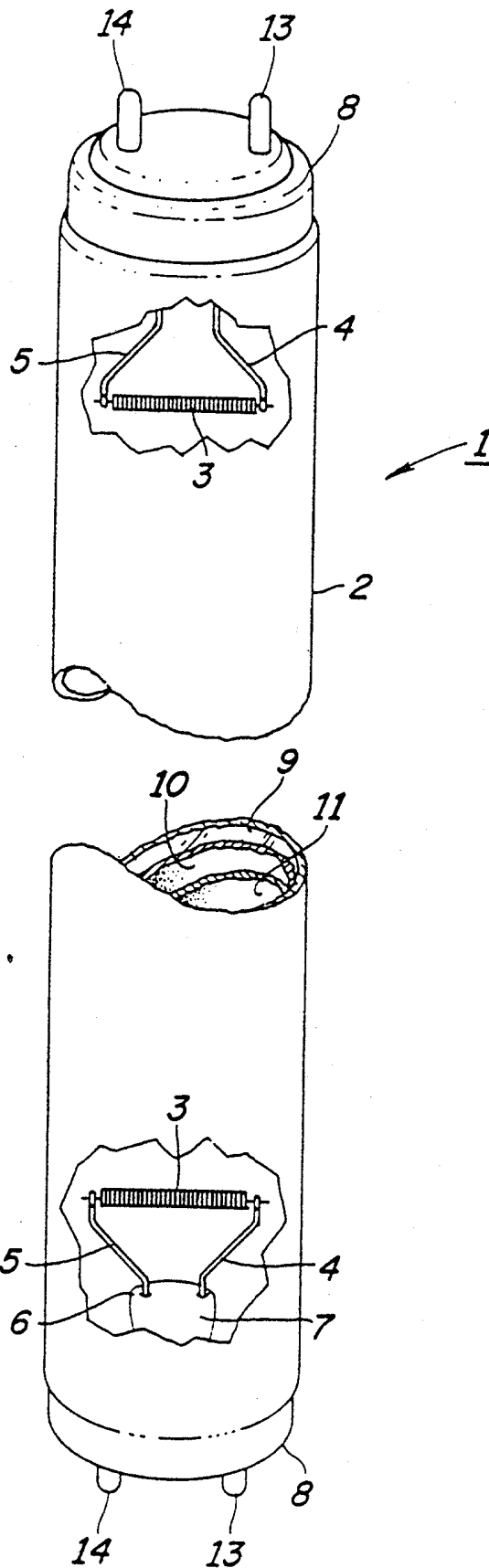
1. Sodnovápenaté sklo průsvitné pro viditelné světelné záření a vykazující prostupnost pro UV záření o vlnové délce 280-320 nm ne vyšší než 25 % při tloušťce 0,762 mm, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené sklo obsahuje sodnovápenaté sklo obsahující oxid ceričitý v množství od 0,02-0,1 hm. % a oxid železitý v množství od 0,02-0,06 hm. % z celkového množství skloviny.
2. Sklo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství uvedeného oxidu ceričitého je v rozmezí 0,2-0,07 hm. %.
3. Sklo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že souhrnné množství uvedeného oxidu ceričitého a oxidu železitého se pohybuje v rozmezí 0,07 až 0,13 hm. % z celkového množství skloviny.
4. Sklo podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství uvedeného oxidu ceričitého se pohybuje v rozmezí 0,02-0,07 hm. % z uvedené skloviny.
5. Sklo podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že souhrnné množství uvedeného oxidu ceričitého a oxidu železitého se pohybuje v rozmezí 0,08-0,12 hm. % z uvedené skloviny.

6. Sodnovápenaté sklo absorbující UV záření o vlnové délce 280-320 nm, vyznačující se tím, že uvedené sklo obsahuje následující směs oxidů ve hmotnostních % :

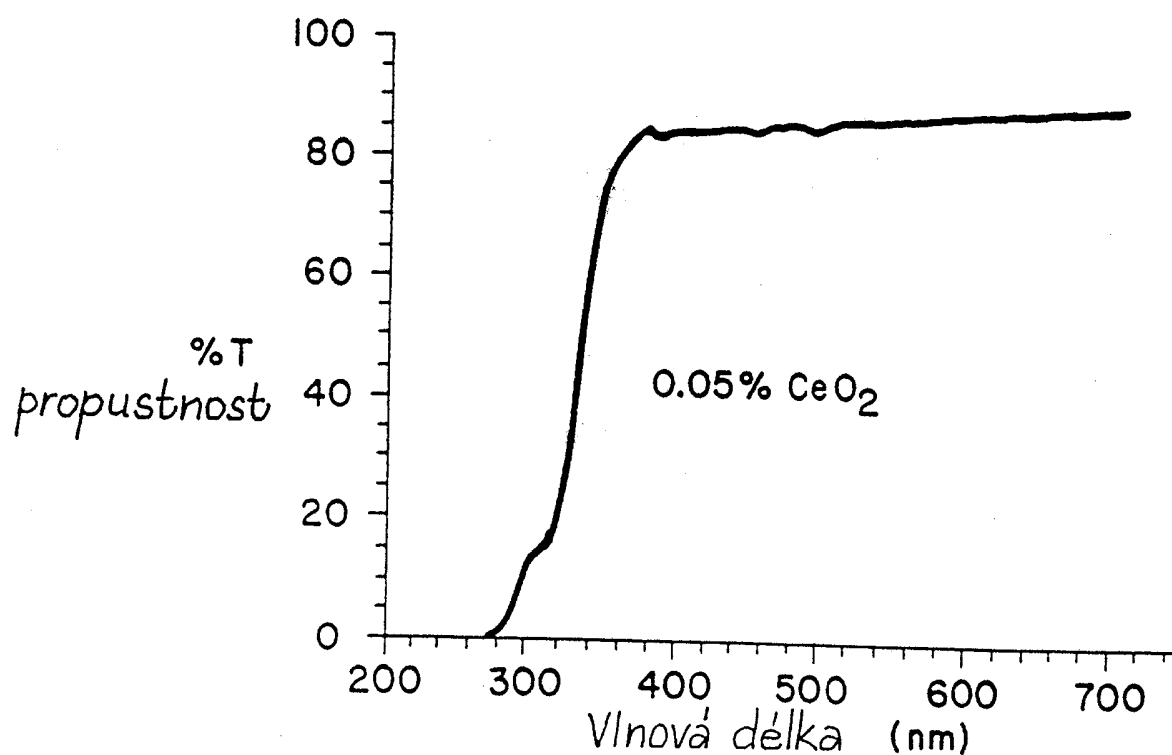
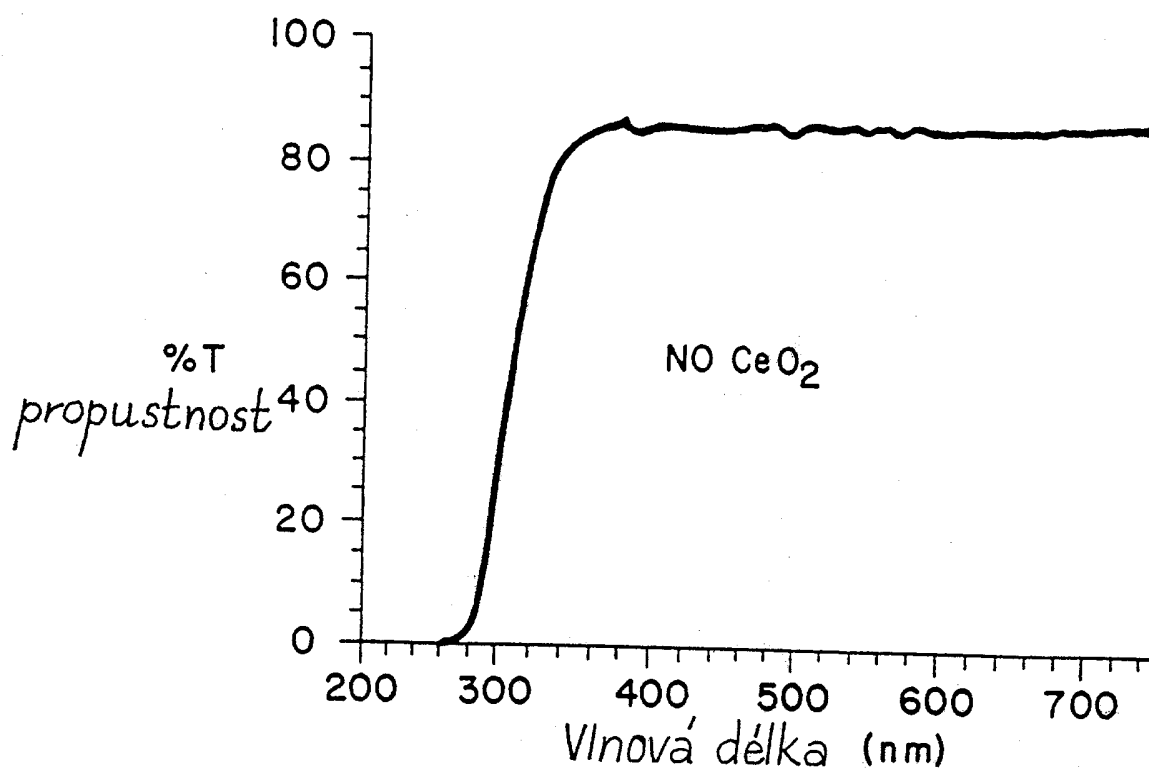
SiO ₂	65-75 %
Na ₂ O	12-20 %
CaO	4- 6 %
MgO	3- 4 %
Al ₂ O ₃	0,3-2,0 %
K ₂ O	0,3-2,0 %
Ce ₂ O ₃	0,02-0,1 %
Fe ₂ O ₃	0,02-0,06 %

7. Sklo podle nároku 6, vyznačující se tím, že uvedený oxid ceričitý je přítomen v množství 0,02-0,07 hm. % skla.
8. Sklo podle nároku 7, vyznačující se tím, že souhrnné množství uvedeného oxidu ceričitého a oxidu železitého v uvedeném skle je 0,07-0,13 hm. %.
9. Sklo podle nároku 8, vyznačující se tím, že uvedené souhrnné množství uvedeného oxidu ceričitého a oxidu železitého přítomných v uvedeném skle je 0,08-0,12 hm. %.
10. Elektrická výbojka, která má obloukový výboj jako zdroj světla, který vyzařuje jak viditelné světelné záření tak i UV záření, vyznačující se tím, že je uzavřena v plášti ze sodnovápenatého skla podle nároků 1 nebo 5.
11. Zářivka, která má jako zdroj světla výboj ve rtuťových párách, který vyzařuje UV záření o vlnové délce 280-320 nm, vyznačující se tím, že je uzavřena v plášti ze sodnovápenatého skla podle některého z nároků 6 až 9.

Obr. 1

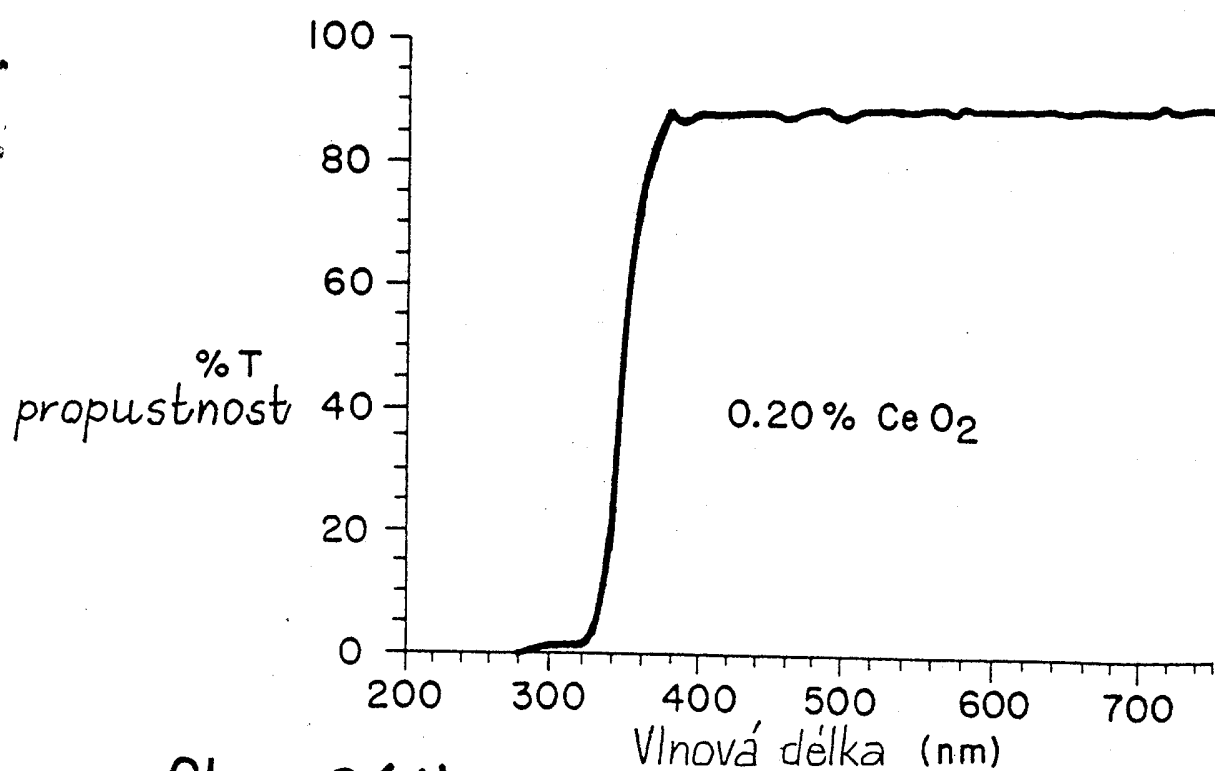
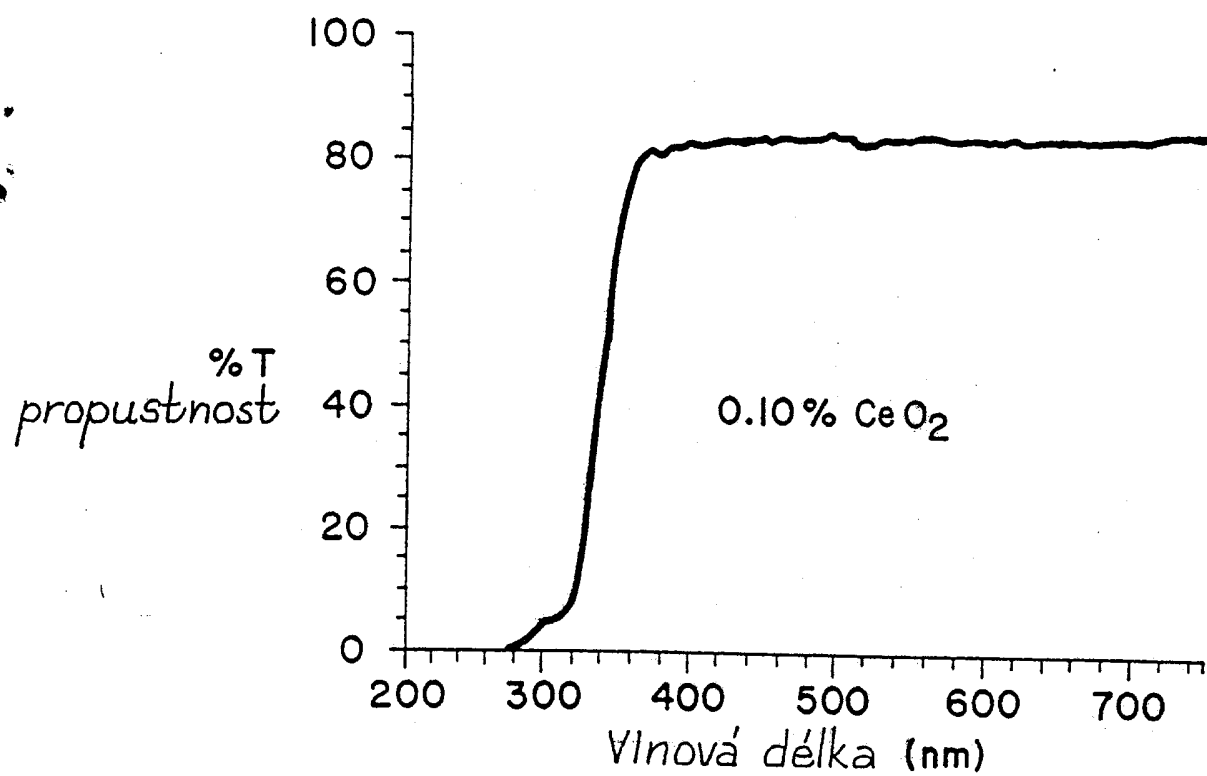


Obr. 2(a)



Obr. 2(b)

Obr. 2(c)



Obr. 2(d)