

430660

27 NOV. 1974

P.- 58.718

PHN 7137

Spain

HK(PH)

Int. Cl.:

H01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por "UNA LAMPARA DE DESCARGA EN VAPOR DE MERCURIO A BAJA
PRESION" (Clase Internacional H01j)

21.11.74

- 1 -

La invención se refiere a una lámpara de descarga luminosa en vapor de mercurio a baja presión que tiene una ampolla que contiene cierta cantidad de mercurio y cierta cantidad de un gas noble y que está provista de electrodos entre los cuales tiene lugar la descarga luminosa durante su funcionamiento y de un revestimiento luminiscente que, al ser excitado por la radiación ultravioleta generada en la descarga luminosa del vapor de mercurio, emite luz visible. Más particularmente, la invención se refiere a una tal lámpara destinada a fines de iluminación general, tal que la temperatura de color de la radiación emitida tiene un valor comprendido entre 2300 y 8000°K, y con la cual se obtienen un alto flujo luminoso y un rendimiento satisfactorio de color.

En un artículo reciente publicado por M. Koedam y J.J. Opstelten en "Lighting Research and Technology", Vol. 3 Núm. 3 (1971), página 205, se indica que puede obtenerse un rendimiento satisfactorio de los colores de un objeto mediante la iluminación del objeto con una radiación cuya distribución espectral se componga de tres rayas espectrales. En relación con esto, se entenderá que un rendimiento satisfactorio de color significa que el índice de rendimiento de color general Ra (véase la publicación C.I.E. Núm. 13, 1965, de la Comisión Internacional de la Iluminación) tiene un valor elevado de, por ejemplo, 80

o superior. Para lograr este rendimiento satisfactorio de color, dichas rayas espectrales han de estar localizadas dentro de tres intervalos espectrales específicos, a saber, una raya en la región azul del espectro entre 455 y 485 nm, una raya en la región verde del espectro entre 525 y 560 nm, y una raya en la región roja del espectro entre 595 y 620 nm. La localización óptima de cada raya en dichos intervalos espectrales está determinada por la temperatura de color deseada de la radiación, teniendo en cuenta que para valores decrecientes de la temperatura de color la localización óptima de las tres rayas espectrales se encuentra a longitudes de onda mayores en los tres intervalos. Por una elección adecuada de la localización de las tres rayas espectrales, puede lograrse valores de la temperatura de color de aproximadamente 6800 y 2300°K como se deduce del artículo de Koedam y Opstelten, donde en todos los casos el índice de rendimiento de color tiene un valor de 79 o más.

Es sumamente deseable utilizar el principio arriba mencionado de una fuente de radiación que emite en tres rayas espectrales en lámparas utilizadas en la práctica, dado que en estas condiciones puede lograrse un rendimiento satisfactorio de color en combinación con un alto flujo luminoso. Se obtiene un flujo lumino-

so que es mayor que el de las lámparas conocidas que tienen un rendimiento satisfactorio de color y una distribución espectral continua de la radiación emitida. Dicha utilización en la práctica es posible, por ejemplo, en lámparas de descarga luminosa de vapor de mercurio de baja presión provistas de materiales luminiscentes que exhiban las emisiones deseadas.

Cuando se utilizan materiales luminiscentes en una lámpara de descarga luminosa de vapor de mercurio de baja presión con la finalidad propuesta, debe tenerse en cuenta el hecho de que la mayor parte de los materiales luminiscentes no exhiben emisión de rayas. Muchos de tales materiales emiten en una raya ensanchada o en una banda. Alternativamente, es posible que un material luminiscente emita en un grupo de rayas, las cuales pueden formar juntas una banda de emisión, en una pluralidad de grupos de rayas o en una pluralidad de bandas de emisión. Se ha encontrado que con tales distribuciones espectrales que se desvían de la forma de la raya simple es también posible un rendimiento satisfactorio de color. Sin embargo, en estos casos debe cumplirse la condición de que no exista o apenas exista superposición entre las emisiones en los tres intervalos espectrales arriba mencionados. Una condición es que los materiales que emiten luminiscencia en los in-

5 tervalos verde y rojo tengan su emisión principalmente en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 520 y 565 nm y entre 590 y 630 nm, respectivamente, es decir, que al menos un 50% de la energía de radiación emitida por estos materiales se encuentre dentro de dichos intervalos.

10 Por lo que se refiere al material que emite en el intervalo azul, en la práctica son principalmente asequibles materiales que tienen una emisión en banda; para estos materiales tiene validez la condición de que la anchura media de la banda de emisión (esto es, la anchura de la banda medida a una intensidad de radiación que es el 50% de la intensidad máxima) sea menor de 100 nm.

15 En la elección de los materiales luminiscentes a utilizar, juegan cierto papel los factores siguientes: la distribución espectral y el punto de color de la radiación emitida, la eficiencia de conversión de la radiación ultravioleta excitante en radiación visible, la resistencia de aplicación y la declinación de la lámpara. Debe entenderse que la resistencia de aplicación significa la aptitud del material luminiscente para mantener las propiedades luminiscentes, en particular la eficiencia cuando se dispone y se utiliza en una lámpara. La declinación de la lámpara, se entenderá que significa

20

25

La disminución del flujo luminoso del material luminescente durante el período de vida de la lámpara.

5 Por lo que se refiere al material luminescente en el intervalo verde, puede hacerse una elección principalmente de entre un cierto número de materiales luminescentes conocidos. Son particularmente adecuados los materiales activados por manganeso divalente o por terbio. La Solicitud de Patente de los Países Bajos 7109983 describe como el material luminescente verde más
10 importante para la finalidad deseada la willemita (silicato de zinc activado por manganeso divalente: $Zn_2SiO_4:Mn$), material que tiene una eficiencia elevada. El empleo de galato de magnesio activado con manganeso ($MgGa_2O_4:Mn$) o de aluminato-galato de magnesio activado con manganeso ($Mg(Ga,Al)_2O_4:Mn$) es factible alternativamente, teniendo
15 do estos materiales propiedades semejantes, si bien son relativamente costosos.

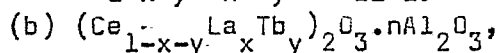
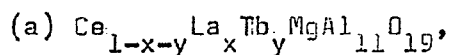
El empleo de la willemita presenta cierto número de inconvenientes perturbadores. Este material da
20 lugar a un comportamiento inestable de la lámpara, como resultado de la declinación frecuentemente muy acusada del flujo luminoso durante el período de vida de la lámpara, y como resultado también de una resistencia de aplicación no óptima y deficientemente reproducible. Las
25 lámparas que comprenden willemita pueden exhibir, por

tanto, una variación de color muy molesta de la radiación emitida durante su período de vida. Adicionalmente, se ha encontrado que la emisión de la willemita tiene una longitud de onda demasiado corta, por lo que no es muy fácilmente posible un índice de rendimiento satisfactorio de color, en particular a temperaturas de color bajas.

Un objeto de la invención es proporcionar una lámpara de acuerdo con el principio arriba mencionado, que comprende un material luminiscente en el intervalo espectral verde con una eficiencia elevada, y con el cual pueden evitarse los inconvenientes del empleo de la willemita conocida. Adicionalmente, es un objeto de la invención proporcionar tales combinaciones de materiales luminiscentes para estas lámparas que pueden conseguirse temperaturas de color de la radiación emitida dentro de todo el intervalo que va desde 2300 a 8000°K.

Una lámpara de descarga luminosa de vapor de mercurio de baja presión de acuerdo con la invención, tiene una ampolla transmisora de las radiaciones cerrada herméticamente que comprende cierta cantidad de mercurio y cierta cantidad de un gas noble y que está provista de electrodos entre los cuales tiene lugar la descarga durante el funcionamiento, y un revestimiento luminiscente que comprende tres materiales luminiscentes,

teniendo el primer material una banda de emisión con un máximo en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 430 y 490 nm y una anchura media inferior a 100 nm, teniendo el segundo material su emisión principalmente en el intervalo de longitudes de onda comprendida entre 590 y 630nm, y se caracteriza por el hecho de que el segundo material luminiscente está activado por terbio y está definido por una de las fórmulas:



en las cuales

$$0 \leq x \leq 0,50$$

$$0,20 \leq y \leq 0,50$$

$$x + y \leq 0,90$$

$$10 \leq n \leq 12$$

y en las cuales hasta un máximo de 25% en átomos del aluminio puede estar reemplazado por galio y/o escandio, y el magnesio puede estar reemplazado enteramente o en parte por zinc y/o berilio.

Los materiales a utilizar de acuerdo con la invención para la emisión verde, tienen una eficiencia muy alta que es comparable con la de la willemita o es aún mayor que la de ésta. Estos materiales tienen una red fundamental de aluminato con una estructura de cristal que es análoga a la del magnetoplumbito hexagonal, y se

describen adicionalmente en las solicitudes de patente españolas N^o 420135 (fórmula (a)) y 421.259 (fórmula (b)), no publicadas todavía. Dichos aluminatos que emiten luminiscencia verde, no sólo tienen una eficiencia elevada, sino también una resistencia de aplicación muy satisfactoria y una declinación muy escasa del flujo luminoso de la lámpara.

Una gran ventaja del uso de los aluminatos que emiten luminiscencia verde propuestos para lámparas que emiten en los tres intervalos espectrales citados, es que se pueden lograr temperaturas de color muy bajas (como desde aproximadamente 2300°K) de la radiación emitida por la lámpara, al mismo tiempo que se mantienen valores elevados del índice de rendimiento de color. El uso de willemita en tales lámparas produce un rendimiento de color insatisfactorio a temperaturas de color bajas, debido a que la emisión de la willemita, como ya se ha indicado anteriormente en esta memoria, es de una longitud de onda demasiado corta. Los experimentos realizados han indicado también que aun cuando la emisión del ion terbio trivalente es en principio utilizable como un componente verde, no todos los materiales luminiscentes activados con terbio son adecuados si han de lograrse temperaturas de color bajas. Esto puede aclararse con referencia a la Figura 1, en la cual se muestra la

gama de color en el plano de coordenadas x, y de la Comisión Internacional de la Iluminación. En la gama de color, se muestra la línea de los cuerpos negros con las temperaturas de color 2500, 3000, 4000, 5000 y 6000°k.

5 La referencia Hg denota el punto de color del espectro visible de la descarga luminosa del vapor de mercurio a baja presión. Este espectro del mercurio tiene que considerarse siempre cuando se compone una mezcla de materiales luminiscentes para una lámpara de descarga luminosa de vapor de mercurio de baja presión, debido a que una

10 porción, aunque sea pequeña (por ejemplo, un 7% cuando se utilizan materiales luminiscentes que tengan una eficiencia elevada) de la radiación emitida por una tal lámpara está constituida por radiación visible de mercurio. La

15 influencia del espectro de mercurio en el punto de color de un material luminiscente se hace manifiesta en un desplazamiento de este punto de color en la dirección del punto Hg. Esta influencia es mayor a medida que se hace menor la eficiencia del material luminiscente. Además,

20 el desplazamiento del punto de color original del material luminiscente en el plano x, y es mayor a medida que este punto original se aleja del punto Hg. Los puntos de color R y V de dos materiales luminiscentes adecuados como componentes rojo y verde, respectivamente, en una

25 lámpara de acuerdo con la invención, se muestran en la

Figura 1, al mismo tiempo que se ha tenido en cuenta el espectro visible del mercurio que está presente. Una lámpara que tenga una temperatura de color menor de 2500°k puede fabricarse por medio de los materiales luminescentes de los puntos de color R y V debido a que la línea de conexión EV dentro de la gama de colores corta a la línea de los cuerpos negros a la derecha del punto de 2500°k. Esta consideración conduce a cierto número de requisitos que han de ser satisfechos por un material luminescente activado con terbio. En primer lugar, el material ha de tener una emisión verde muy dominante. La emisión del ion terbio se compone al menos de cuatro rayas situadas, a saber, a aproximadamente 543, 490, 570 y 610 nm. Las dos primeras rayas son por regla general las más intensas, y entre estas dos, por lo general la más intensa es la raya de 543 nm. La proporción entre la emisión verde (543nm) y la azul (490nm) de un material activado con terbio, determina también la posibilidad de utilización del material. Si la proporción verde/azul es demasiado baja, puede presentarse una situación en la que la línea de conexión RV ya no corte a la línea de los cuerpos negros a la derecha del punto de 2500°K. En segundo lugar, el material ha de tener una eficiencia elevada, debido a que la influencia del espectro del mercurio sobre el punto de color del material es

relativamente grande (el punto V está muy alejado del punto Hg). Si la eficiencia es demasiado baja, la línea RV puede desplazarse asimismo de tal manera que ya no pueda alcanzarse una temperatura de color inferior a 2500°K. Por último, el material ha de tener una resistencia de aplicación satisfactoria y una declinación escasa en la lámpara. Si no se satisface esta condición, la lámpara cambiará su color durante su período de vida.

Se ha encontrado que los aluminatos propuestos activados con terbio para las lámparas de acuerdo con la invención, satisfacen claramente las condiciones arriba mencionadas. Cuando se utiliza un material luminiscente azul adecuado, es posible, además, fabricar lámparas de acuerdo con la invención caracterizadas por una temperatura de color de la radiación emitida que puede tener cualquier valor dentro del intervalo que va desde 2300 a 8000°K.

Una ventaja adicional del empleo de aluminatos activados con terbio en comparación con el uso de la willemita conocida, es que el equivalente en lúmenes de la radiación emitida por los aluminatos es mayor que el de la willemita, de tal manera que se obtienen mayores flujos luminosos. Por lo demás, la distancia entre el punto de color de los aluminatos y la línea de los cuerpos negros

es más corta que la distancia entre el punto de color de la willemita (véase el punto (W) de la Figura 1) y dicha línea. Por consiguiente, cuando se utilizan los aluminatos en una mezcla de materiales que emiten luminiscencia roja y verde, tiene que utilizarse una cantidad relativamente mayor de este material que emite luminiscencia verde para alcanzar la línea de los cuerpos negros que en el caso de utilizar willemita. Esto es muy ventajoso, debido a que el material que emite luminiscencia verde contribuye en una proporción considerable al flujo luminoso, de tal modo que cuando se utilizan los aluminatos se obtienen flujos luminosos que son mayores que los obtenidos cuando se emplea willemita.

Debe observarse que en las lámparas conocidas que tienen un rendimiento satisfactorio de color y una distribución espectral continua de la radiación emitida, es sólo posible una temperatura de color baja (por ejemplo 2500°K) si se utilizan capas de absorción separadas, lo cual tiene, por supuesto, una influencia muy desfavorable sobre el flujo luminoso de la lámpara.

En los aluminatos que emiten luminiscencia verde utilizados en las lámparas de acuerdo con la invención, la energía de excitación se transfiere desde el cerio al activador de terbio. Se ha encontrado que el cerio puede ser reemplazado en parte por lantano. Por lo general, sin

embargo, tal sustitución no presenta ventajas. No se utiliza una sustitución de más del 50% del cerio por lantano, dado que entonces se obtendría una absorción demasiado baja de la radiación excitante. Por esta razón la sustitución del cerio por lantano combinado con un activador de 5 terbio se selecciona de tal modo que no sea mayor del 90% ($x + y \leq 0,90$). El contenido de terbio, y , se selecciona de tal modo que esté comprendido entre los límites de 0,20 y 0,50 porque en tales condiciones se obtienen eficiencias 10 cuánticas elevadas.

En una lámpara de acuerdo con la invención, se utiliza preferiblemente un aluminato definido por la fórmula $Ce_{1-x-y}La_xTb_yMgAl_{11}O_{19}$ como un segundo material que emite luminiscencia verde en el que $0 \leq x \leq 0,20$ y en el 15 que $0,20 \leq y \leq 0,40$. De hecho, con estos materiales se obtienen los flujos luminosos máximos.

Las lámparas de descarga luminosa de vapor de mercurio de baja presión de acuerdo con la invención en las que se utiliza un material activado por europio divalente como primer material productor de luminiscencia azul, 20 son las preferidas porque estos materiales tienen un espectro de emisión muy adecuado. Un material conocido para este fin es el clorapatito de estroncio activado por europio divalente (véase la citada solicitud de patente de los Países Bajos Núm. 7109983), cuyo espectro de emisión cumple 25

de modo satisfactorio los requisitos impuestos. Un inconveniente de este material es la eficiencia relativamente baja del mismo, junto con los valores no satisfactorios de la resistencia de aplicación y la declinación de la lámpara. Estos inconvenientes son particularmente apreciables si el material se utiliza en lámparas que tengan temperaturas de color comparativamente altas (4000°K).

Los inconvenientes del uso del clorapatito de estroncio conocido se evitan en una realización preferida de una lámpara de acuerdo con la invención en la cual se utiliza un aluminato de bario y/o estroncio activado por europio divalente o por europio divalente y por manganeso divalente como un primer material luminescente, teniendo dicho aluminato una estructura de cristal hexagonal afin a la estructura de los ferritos hexagonales. Tales materiales son, por ejemplo, los materiales definidos por la fórmula

$Ba_x Sr_y Eu_p Al_{12} O_{19}$ en la que $x + y + p = 1$, y $0,001 \leq p \leq 0,1$ (véase Solicitud de Patente de los Países Bajos 6715823)

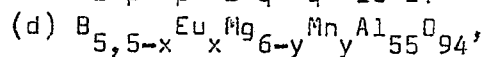
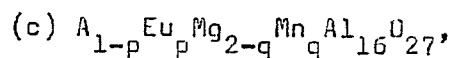
y los definidos por la fórmula

$Ba_x Sr_y Eu_p Mn_q Al_{12} O_{19}$ en la que $x + y + p + q = 1$, $0,001 \leq p \leq 0,1$, y $0,001 \leq q \leq 0,15$ (véase solicitud de patente española nº 420152). Estos aluminatos tienen la estructura de cristal de magnetoplumbito (uno de los ferritos hexagonales) y tienen una resistencia de aplicación satisfacto-

ria y escasa declinación en la lámpara.

Los aluminatos activados por europio y opcionalmente también por manganeso con una eficiencia muy alta son los aluminatos ternarios de bario y/o estroncio y de magnesio que tienen una estructura de ferrito hexagonal y en los que la fracción atómica de aluminio es mayor que 1,8 veces la fracción atómica de bario y/o estroncio y en los cuales hasta un máximo de 25% en átomos de aluminio puede sustituirse por galio y/o escandio, y el magnesio puede sustituirse totalmente o en parte por zinc y/o berilio. Estos aluminatos ternarios (descritos en la solicitud de patente española Nº 420.135) se utilizan por tanto preferiblemente como primer material luminiscente en una lámpara de acuerdo con la invención.

En una realización preferida de una lámpara de acuerdo con la invención, el primer material luminiscente es un tal aluminato ternario que se define por una de las fórmulas:



en las cuales A y B representan al menos uno de los elementos bario y estroncio y en las cuales

$$0,05 \leq p \leq 0,20$$

$$0,25 \leq x \leq 1,50$$

$$0 \leq q/p \leq 1,5$$

$$0 \leq y/x \leq 1,5$$

Se ha encontrado que, del amplio grupo de aluminatos ternarios luminiscentes que tienen una estructura de ferrito hexagonal, los materiales definidos por las fórmulas (c) y (d) tienen las mejores propiedades para uso en el tipo de lámpara de que se trata. Este es particularmente el caso si al menos 50% en átomos del elemento A es bario y al menos 50% en átomos del elemento B es estroncio.

Lo anterior muestra que los aluminatos luminiscentes que tienen una estructura de cristal hexagonal (afín a la estructura de los ferritos hexagonales) en una lámpara de acuerdo con la invención pueden comprender no sólo europio sino también manganeso como activador. Si estos aluminatos comprenden manganeso, tiene lugar una transferencia de una parte de la energía de excitación del europio al manganeso. En ese caso, el aluminato emite no solamente en la banda del europio, sino también en la banda del manganeso divalente (máximo a aproximadamente 515 nm). La coactivación del aluminato luminiscente con manganeso tiene la ventaja de que el índice de rendimiento de color de la lámpara aumenta. En tal caso se obtiene un flujo luminoso ligeramente menor. Una lámpara de acuerdo con la invención proporciona la posibilidad de seleccionar un flujo luminoso óptimo (activación del aluminato por europio exclusivamente) o un rendimiento de color óptimo (activación por europio y manganeso). La proporción entre los

5 contenidos de manganeso y europio se selecciona preferiblemente de tal modo que no sea mayor que 1,5 (véase el límite superior para q/p en la fórmula (c) y para y/x en la fórmula (d)). Para valores mayores de dicha proporción, domina la banda del manganeso y no sólo se obtiene una disminución adicional en el flujo luminoso, sino también un descenso en el índice de rendimiento de color.

10 Los materiales activados por europio trivalente son principalmente adecuados como un tercer material luminescente en una lámpara de acuerdo con la invención, tales como los vanadatos o fosfato-vanadatos de itrio y/o de gadolinio activados por europio trivalente o los oxisulfuros de itrio y/o de lantano. En una lámpara de acuerdo con la invención, se utiliza preferiblemente un óxido de tierras raras activado por europio trivalente, definido por
15 la fórmula $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, como tercer material luminescente, en el que Ln representa al menos uno de los elementos itrio, gadolinio y lutecio. Estos óxidos de tierras raras son materiales emisores de luminiscencia roja muy eficientes,
20 que tienen una emisión muy adecuada para el objeto que se persigue.

25 En una realización preferida especial de una lámpara de acuerdo con la invención, el revestimiento luminescente no sólo comprende los tres materiales luminescentes sino también uno o más de los siguientes materiales

luminiscentes en una cantidad no mayor de 50% en peso: halofosfato alcalino-térreo activado con antimonio, halofosfato alcalino-térreo activado con antimonio y manganeso, ortofosfato alcalino-térreo y de magnesio activado con estaño, arseniato de magnesio activado con manganeso, y germanato de magnesio activado con manganeso. Sorprendentemente, se ha encontrado que la sustitución de una parte de los tres materiales luminiscentes que emiten en los intervalos espectrales arriba mencionados por los materiales luminiscentes convencionales a que se hace referencia, tiene una influencia relativamente pequeña sobre el flujo luminoso y el rendimiento de color de la lámpara. Una tal sustitución parcial es ventajosa porque esto hace que la lámpara resulte más económica. Si el revestimiento luminiscente de la lámpara comprende más del 50% en peso de dichos materiales luminiscentes convencionales, se obtiene una disminución no deseada del flujo luminoso y/o del índice de rendimiento de color.

La Figura 1 muestra la gama de color en el plano de coordenadas x, y a que se ha hecho referencia anteriormente en esta memoria;

la Fig. 2 muestra de modo diagramático una lámpara de descarga luminosa de vapor de mercurio de baja pre-

si3n de acuerdo con la invenci3n, y

la Fig. 3 muestra la distribuci3n espectral de energías de la radiaci3n emitida por una lámpara de acuerdo con la invenci3n.

5

10

15

20

25

En la Fig. 2, el número de referencia 1 denota la ampolla de vidrio de una lámpara de descarga luminosa de vapor de mercurio de baja presi3n de acuerdo con la invenci3n. En ambos extremos de la lámpara est3n provistos electrodos 2 y 3, entre los cuales tiene lugar la descarga durante el funcionamiento de la lámpara. La lámpara est3 provista de una mezcla de gases nobles que sirve como gas de encendido, y adicionalmente de una pequeña cantidad de mercurio. La cara interior de la ampolla 1 est3 recubierta con un revestimiento luminiscente 4 que comprende una mezcla de tres materiales luminiscentes de acuerdo con la invenci3n. Esta mezcla puede disponerse de un modo convencional sobre la ampolla 1, por ejemplo, por medio de una suspensi3n que comprenda los tres materiales luminiscentes. Un revestimiento reflectante de la radiaci3n visible puede disponerse de manera conocida en una lámpara de acuerdo con la invenci3n entre la ampolla de vidrio 1 y el revestimiento luminiscente 4, extendiéndose dicho revestimiento reflectante sobre una parte de la ampolla 1. Adem3s, es posible apartarse de la forma recta tubular que se muestra en la Fig. 2 y dar a la

lámpara la forma de un tubo curvado, por ejemplo, como un toro. La invención tiene la ventaja de que un tal revestimiento reflectante o una tal forma curvada del tubo son también posibles para lámparas que tienen un rendimiento muy satisfactorio de color para una temperatura de color baja de la radiación emitida. Hasta ahora, una tal combinación de una temperatura de color baja y un rendimiento satisfactorio de color habían sido posibles sólo para lámparas que tuviesen no solamente el revestimiento luminiscente sino también un revestimiento de absorción adicional. En la práctica, es muy difícil proporcionar tales lámparas de doble revestimiento con un revestimiento reflectante. Además, se ha encontrado en la práctica que no es muy posible dar a estas lámparas una forma curvada.

La tabla I siguiente comprende las fórmulas de cierto número de materiales luminiscentes que pueden utilizarse en una lámpara de acuerdo con la invención. La primera columna designa el material luminiscente con una letra y un número. Esta designación se utilizará de aquí en adelante para el material luminiscente de que se trate. Además de la fórmula (en la columna 2), la Tabla I indica los resultados de determinaciones efectuadas sobre lámparas revestidas con estos materiales. En primer lugar se dan las coordenadas x e y del punto de

5

10

15

20

25

color de la lámpara provista del material luminiscente en cuestión. En segundo lugar, se menciona el flujo luminoso (LD) en lm/W después de 100 horas de funcionamiento. La referencia QR denota la eficiencia cuántica absoluta (en %) después de la excitación del material por radiación ultravioleta de onda corta (predominantemente 254 nm). Finalmente, las columnas $\lambda_{\text{máx}}$ y $\Delta\lambda$ indican la localización del máximo de la radiación emitida en el espectro y la anchura media de la banda de emisión más intensa. Los valores del punto de color de algunos de los materiales luminiscentes indicados en la Tabla I se representan en la Fig. 1.

TABLA I

Material	Fórmula	Punto de color		LO (1m/μ)	QR (%)	max (nm)	amb (nm)
		X	Y				
G1	Ce _{0.67} Tb _{0.33} MgAl ₁₁ O ₁₉	0,295	0,579	106	78	543	8
R1	Y _{1.95} Eu _{0.05} O ₃	-	-	66	99	611	2
R2	Y _{1.92} Eu _{0.08} O ₃	-	-	65	99	611	2
R3	Y _{1.9} Eu _{0.1} O ₃	0,597	0,331	66	99	611	2
B1	Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	0,151	0,066	21	95	450	50
B2	Ba _{1-x} Eu _x Al ₂ Si ₂ O ₈ 1)	0,161	0,147	29	73	445	85
B3	Ba _{2-x} Eu _x BeP ₂ O ₈ 2)	0,164	0,257	48	80	480	80
B4	Sr ₅ Eu _{0.5} Mg ₆ Al ₅₅ O ₉₄	0,149	0,181	48	99	465	65
B5	Ba _{0.9} Mg _{1.9} Eu _{0.1} Mn _{0.1} Al ₁₆ O ₂₇	0,149	0,225	60	90	450.512	50,27
B6	Ba _{0.86} Eu _{0.14} Mg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	-	-	26	95	450	50
B7	Sr _{4.93} Eu _{0.07} (PO ₄) ₃ Cl	-	-	12	55	450	55

1) Véase Memoria Descriptiva de Patente Alemana 2.028.376

2) Véase Solicitud de Patente de los Países Bajos 7307527

TABLA I

Material	Fórmula	Punto de cober	
		x	y
G1	$Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$	0,295	0,579
R1	$Y_{1.95}Eu_{0.05}O_3$	-	-
R2	$Y_{1.92}Eu_{0.08}O_3$	-	-
R3	$Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$	0,597	0,331
B1	$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_2Al_{16}O_{27}$	0,151	0,066
B2	$Ba_{1-x}Eu_xAl_2Si_2O_8$ 1)	0,161	0,147
B3	$Ba_{2-x}Eu_xBeP_2O_8$ 2)	0,164	0,257
B4	$Sr_5Eu_{0.5}Mg_6Al_{55}O_{94}$	0,149	0,181
B5	$Ba_{0.9}Mg_{1.9}Eu_{0.1}Mn_{0.1}Al_{16}O_{27}$	0,149	0,225
B6	$Ba_{0.86}Eu_{0.14}Mg_2Al_{16}O_{27}$	-	-
B7	$Sr_{4.93}Eu_{0.07}(PO_4)_3Cl$	-	-

1) Véase Memoria Descriptiva de Patente Alemana 2.028.376

2) Véase Solicitud de Patente de los Países Bajos 7307627

TABLA I

	Punto de cobr		LO (Im/W)	QR (%)	max (nm)	amb (nm)
	x	y				
	0,295	0,579	106	78	543	8
	-	-	66	99	611	2
	-	-	65	99	611	2
	0,597	0,331	66	99	611	2
	0,151	0,066	21	95	450	50
	0,161	0,147	29	73	445	85
	0,164	0,257	48	80	480	80
	0,149	0,181	48	99	465	65
27	0,149	0,225	60	90	450.512	50,27
	-	-	26	95	450	50
	-	-	12	55	450	35

Patente Alemana 2.028.376

los Países Bajos

Para comprobar el comportamiento en lámparas, en particular la declinación del flujo luminoso durante el período de vida de algunos de los materiales luminiscentes a emplear, se fabricó un cierto número de lámparas de ensayo (del tipo de 40W), todas las cuales comprendían sólo un material luminiscente de ensayo (del tipo de 40W), todas las cuales comprendían sólo un material luminiscente. La Tabla II indica para cada lámpara de ensayo el valor encontrado del flujo luminoso (en lm/W) al cabo de 0, 100, 1000 y en algunos casos 2500 horas de funcionamiento. Se obtiene una idea clara de la magnitud de la declinación a partir del valor del flujo luminoso expresado como porcentaje del flujo luminoso a las 100 horas. La primera columna de la Tabla II indica el intervalo espectral en el que emite el material. El material luminiscente empleado se designa en la columna 2 por las letras y números arriba mencionados.

5

10

15

20

25

TABLA II

Color	Material luminis- cente	0 ho- ras	% 100 horas	% 1000 horas	% 2500 horas	%	%	%
Verde	G1	108,9	102,3	106,4	100	104,4	98,1	-
	G2 1)	104,5	102,0	102,5	100	99,7	97,3	96,7
	(W)2)	105,0	111,0	94,0	100	83,7	89,0	69,0
Azul	B1	21,5	101,9	21,1	100	19,9	94,3	19,5
	B6	26,0	101,6	25,6	100	24,4	95,3	-
	B7	12,5	105,1	11,9	100	-	-	-
Rojo	R1	69,2	104,5	66,2	100	61,9	93,5	-
	R2	66,6	102,9	64,7	100	62,2	96,1	-
	R3	68,1	103,7	65,7	100	63,0	95,9	-

1) El material luminiscente G_2 se define por la misma fórmula que el material G_1 , pero pertenece a una carga de producción distinta.

a) La lámpara designada por (W) se incluye únicamente a fines de comparación. Esta lámpara contiene la conocida willemita ($Zn_2SiO_4-Mn^{2+}$) como material luminiscente que se utiliza en las lámparas no fabricadas de acuerdo con la invención.

La Tabla II muestra con claridad que los materiales que emiten luminiscencia verde a utilizar de acuerdo con la invención tienen un flujo luminoso muy elevado y una declinación muy escasa de dicho flujo luminoso. En particular,

5 se ha encontrado que la declinación es considerablemente
mejor que la de la willemita utilizada hasta ahora para
el objeto que se persigue. La Tabla muestra además el
comportamiento favorable en lámparas de varios materia-
les emisores de luminiscencia azul para uso en una lámpa-
ra de acuerdo con la invención. Asimismo, es evidente que
10 los aluminatos activados con europio que tienen una es-
tructura de ferrito hexagonal (B_1, B_6) se prefieren al
clorocapatito de estroncio activado con europio (B_7) debi-
do a que estos aluminatos producen un flujo luminoso mu-
cho mayor y exhiben también una declinación que es menos
desfavorable. Las determinaciones efectuadas sobre las
lámparas que comprenden los materiales que emiten lumini-
sencia roja muestran que estos materiales tienen flujos
15 luminosos elevados y exhiben un comportamiento notable
en lámparas.

Se han averiguado por medio de cálculos los va-
lores del flujo luminoso (lm/W) y del índice de rendimien-
to de color (Ra) que se alcanzan con una combinación dada
20 de materiales luminiscentes de acuerdo con la invención
para valores diferentes de la temperatura de color de la
radiación emitida. Los cálculos se realizaron para cuatro
materiales productores de luminiscencia azul diferentes, a
saber, los materiales B_1, B_2, B_3, B_4 . La combinación
25 comprende los materiales G_1 y R_3 en todos los casos como

materiales productores de luminiscencia verde y roja, respectivamente. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla III.

5

TABLA III

	Material luminis- cente azul	Temperatura de color de la radiación emitida							
		2500°K		3000°K		4000°K		6500°K	
		lm/W	Ra	lm/W	Ra	lm/W	Ra	lm/W	Ra
10	B1	80	83	79	82	77	80	70	76
	B4	80	83	79	86	77	90	71	90
	B2	79	83	77	83	72	83	-	-
	B3	79	84	77	87	71	91	-	-

15

La Tabla III muestra que pueden obtenerse valores de flujo luminoso que van desde aproximadamente 80 (para una temperatura de color baja) hasta 70 lm/W (para una temperatura de color alta). En casi todos los casos es posible un índice de rendimiento de color de 80 ó mayor. Se consigue un valor dado de la temperatura de color con una combinación dada de materiales luminiscentes mediante una selección correcta del porcentaje en peso de los tres materiales en la combinación y por tanto de su contribución relativa al flujo luminoso. La Tabla muestra que, con una combinación dada de materiales luminiscentes, se pueden fabricar

20

25

5 lámparas con las cuales se puede cubrir el intervalo total de las temperaturas de color deseadas (desde aproximadamente 2500°K hasta 6500°K y mayores). Esto es, por supuesto, muy ventajoso, debido a que solamente tres materiales luminescentes (seleccionados de manera óptima) son suficientes para la fabricación de lámparas de descarga luminosa de vapor de mercurio de baja presión y con los cuales pueden obtenerse todos los tipos de lámparas.

10 Ejemplos A a D

15 A. Una lámpara como la que se representa en la Fig. 2, que tenía una potencia de 40 W durante su funcionamiento, se proveyó de un revestimiento luminescente que comprendía 3% en peso del material B₁, 30% en peso del material G₁ y 67% en peso del material R3. Las determinaciones de la temperatura de color (Tk), del índice de rendimiento de color (Ra), del flujo luminoso a las 0 horas (LO₀ en lm/W) y del flujo luminoso a las 100 horas (LO₁₀₀ en lm/W), dieron los resultados siguientes:

20

Tk	Ra	LO ₀	LO ₁₀₀
2600	85	80,8	79,2

25

B. Se ensayó una lámpara provista del mismo material luminescente que la lámpara descrita en A, pero en las cantidades de

7% en peso de B₁, 29% en peso de G₁ y 64% en peso de R3, encontrándose los resultados siguientes

5

Tk	Ra	LO ₀	LO ₁₀₀
3000	85	82,8	80,0

10

C. Una lámpara que comprendía los mismos materiales luminescentes que las lámparas descritas anteriormente en esta memoria bajo A y B en las cantidades de 18% en peso de B₁, 34% en peso de G₁ y 46% en peso de R3, arrojó los resultados siguientes en las correspondientes determinaciones:

15

Tk	Ra	LO ₀	LO ₁₀₀
4000	85	83,5	80,5

20

La distribución de energías espectral de la radiación emitida por esta lámpara se muestra en la Fig. 3. La longitud de onda λ se representa en nm sobre el eje horizontal del gráfico de la Fig. 3. La energía de radiación emitida E por el intervalo de longitud de onda se representa en unidades arbitrarias sobre el eje vertical. La referencia Hg designa las rayas visibles del mercurio. A fines de comparación, se fabricó una lámpara que tenía una temperatura de color de 4000°K, lámpara que era totalmente análoga a la lámpara arriba descrita en la que, sin embargo, el ma-

25

terial G_1 se había reemplazado por la conocida willemita. La lámpara, que no está de acuerdo con la invención, tiene un índice de rendimiento de color $Ra = 80$ y un flujo luminoso a las 0 horas, $LO_0 = 73,2$ lm/W.

5 D. Una lámpara cuyo revestimiento luminiscente estaba constituido por 26% en peso del material B_5 , 23% en peso del material G_1 y 51% en peso del material R3, arrojó los resultados siguientes en las determinaciones correspondientes:

10

<u>Tk</u>	<u>Ra</u>	<u>LO₀</u>	<u>LO₁₀₀</u>
4000	87	80,0	77,5.

15

La comparación de las lámparas de acuerdo con la invención descritas en C y D, muestra la influencia de la coactivación de los aluminatos que emiten luminiscencia azul con manganeso; la lámpara de D tiene un índice de rendimiento de color más alto y un flujo luminoso ligeramente más bajo.

20

La sustitución de una parte de la combinación de tres materiales luminiscentes en una lámpara de acuerdo con la invención por uno o más materiales luminiscentes convencionales tiene una influencia relativamente pequeña sobre el índice de rendimiento de color y el flujo luminoso de la lámpara. Si, por ejemplo, en una lámpara de acuerdo con la invención que tiene una temperatura de color $Tk = 3000^{\circ}K$ una cantidad de 25% en peso de la mezcla de los tres mate-

25

5 riales luminiscentes B₄, G₁ y R3 se reemplaza por halofos-
fatos de calcio activado por antimonio y manganeso (tempe-
ratura de color 3000°K), se encuentra que el flujo luminoso
(al cabo de 100 horas) tiene sustancialmente el mismo valor
(aproximadamente 79 lm/W), y se encuentra que Ra disminuye
sólo en aproximadamente 5 puntos (desde 86 a aproximadamen-
te 81). Se encuentra que una lámpara que comprende la misma
combinación de materiales luminiscentes B₄, G₁ y R3, sin
embargo, con Tk = 4000°K, produce sustancialmente el mismo
10 flujo luminoso (aproximadamente 78 lm/W) y disminuye sólo
aproximadamente en 5 puntos de Ra (desde 90 a aproximada-
mente 85) para la misma cantidad (25% en peso) de halo-
fosfato. Se encuentra que la lámpara de 6500°K mantiene
el mismo flujo luminoso (71 lm/W) y el mismo valor de Ra
15 (aproximadamente 92) en el caso de una sustitución análoga.

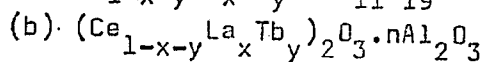
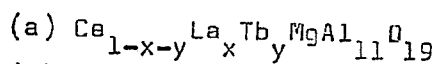
La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Holanda, el 5 de Octubre de 1973, bajo el número
7313694, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5. Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1a.- Una lámpara de descarga en vapor de mercurio a baja presión que tiene una ampolla transmisora de las radiaciones y cerrada herméticamente, que comprende cierta cantidad de mercurio y cierta cantidad de un gas noble y que está provista de electrodos entre los cuales tiene lugar la descarga durante la utilización, y de un
15 revestimiento luminoso que comprende tres materiales luminiscentes, teniendo el primer material una banda de emisión con un máximo en el intervalo de longitudes de onda comprendida entre 430 y 490 nm y una anchura media inferior a 100 nm, teniendo el segundo material su emisión
20 principalmente en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 520 y 565 nm, y teniendo el tercer material principalmente su emisión en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 590 y 630 nm, caracterizada por el hecho de que el segundo material luminoso
25 está activado por terbio y está definido por una de las

fórmulas



en las cuales

5

$$0 < x < 0,50;$$

$$0,20 < y < 0,50;$$

$$x + y < 0,90;$$

$$10 \leq n \leq 12$$

10

y en las cuales hasta un máximo de 25% en átomos de aluminio puede reemplazarse por galio y/o escandio, y el magnesio puede reemplazarse enteramente o en parte por zinc y/o berilio.

15

2^a.- Una lámpara de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizada por el hecho de que el segundo material luminescente se define por la fórmula (a) y por el hecho de que $0 \leq x < 0,20$ y $0,20 \leq y \leq 0,40$.

20

3^a.- Una lámpara de acuerdo con la reivindicación 1^a ó 2^a, caracterizada por el hecho de que el primer material luminescente está activado por europio divalente.

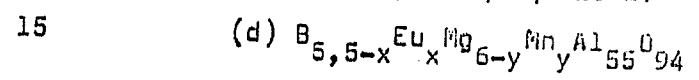
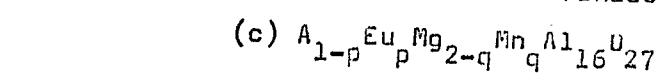
25

4^a.- Una lámpara de acuerdo con la reivindicación 3^a, caracterizado por el hecho de que el primer material luminescente es un aluminato de bario y/o estroncio activado por europio divalente o por europio divalente y manganeso divalente, teniendo dicho aluminato una estructura de cristal hexagonal afín a la estructura de los ferritos hexagonales.

5.
10

5ª.- Una lámpara de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizada por el hecho de que el primer material luminiscente es un aluminato ternario de bario y/o estroncio y de magnesio en el que la fracción atómica de aluminio es mayor que 1,8 veces la fracción atómica de magnesio y es también mayor que 3,7 veces la fracción atómica de bario y/o estroncio, y en el que hasta un máximo de 25% en átomos de aluminio puede estar reemplazado por galio y/o escandio y el magnesio puede estar reemplazado totalmente o en parte por zinc y/o berilio.

6ª.- Una lámpara de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizada por el hecho de que el primer material luminiscente está definido por una de las fórmulas:



en las cuales A y B representan al menos uno de los elementos bario y estroncio y en las que

20

$0,05 \leq p \leq 0,20;$

$0,25 \leq x \leq 1,50;$

$0 \leq q/p \leq 1,5$ y

$0 \leq y/x \leq 1,5.$

25

7ª.- Una lámpara de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que al menos 50% en átomos de A es bario y al menos 50% en átomos de B es estroncio.

8ª.- Una lámpara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tercer material luminescente es un óxido de tierras raras activado por europio trivalente y definido por la fórmula $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, en la que Ln representa al menos uno de los elementos 5 itrio, gadolinio y lutecio.

9ª.- Una lámpara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por el hecho de que el revestimiento luminescente comprende al me 10 nos uno de los materiales luminescentes del grupo constituido por halofosfato alcalino-térreo activado con antimonio, halofosfato alcalino-térreo activado con antimonio y manganeso, ortofosfato alcalino-térreo y de magnesio ac 15 tivado con estaño, arseniato de magnesio activado con manganeso, y germanato de magnesio activado con manganeso, en una cantidad no mayor del 50% en peso.

10ª.- Una lámpara de descarga en vapor de mercurio a baja presión.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 NOV. 1974

5

P.A.

Alberio de Elizaburu
Por Poder 

10

15

20

25

21.11.74/CMA.

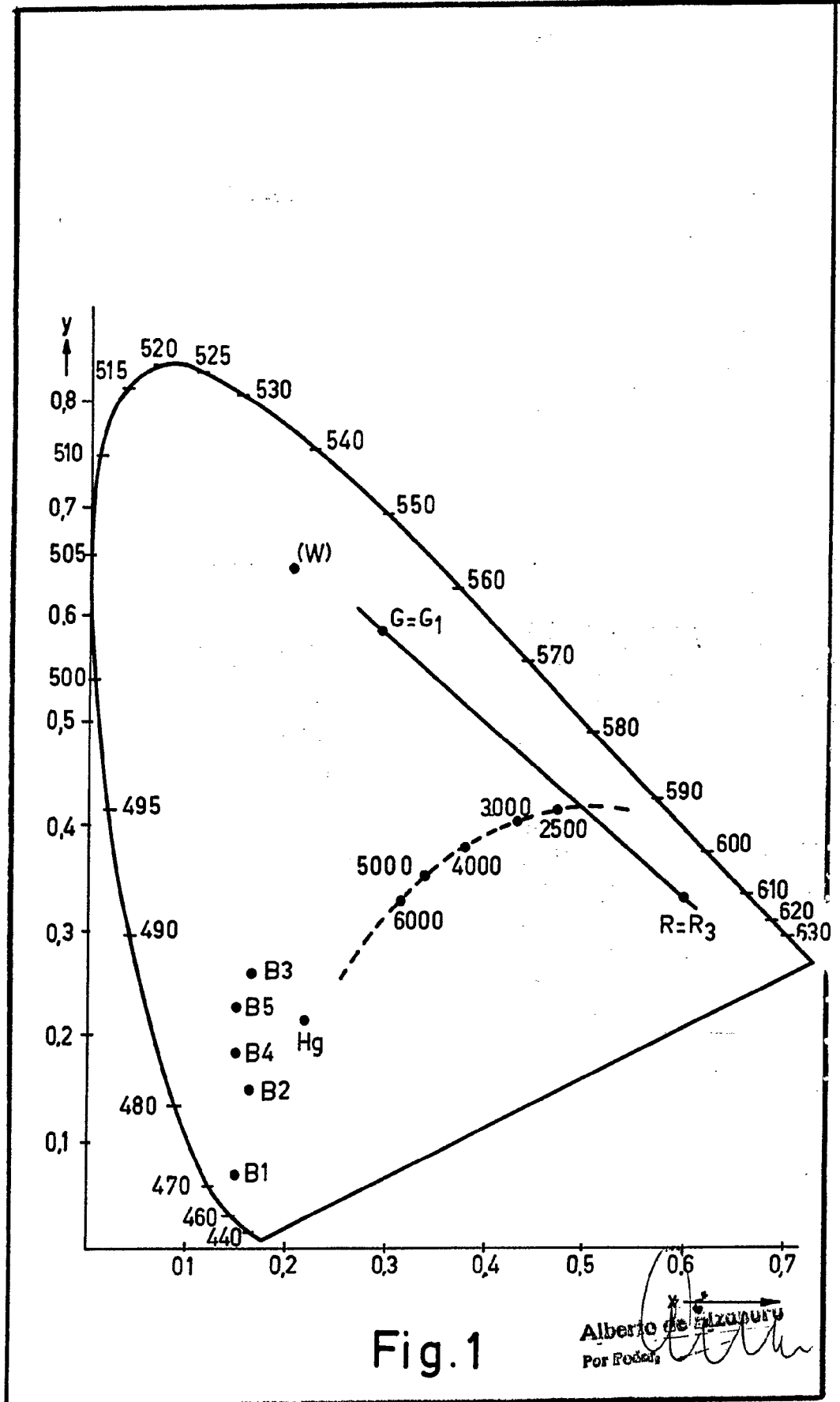


Fig. 1

Alberto de la Cruz
Por Rodol

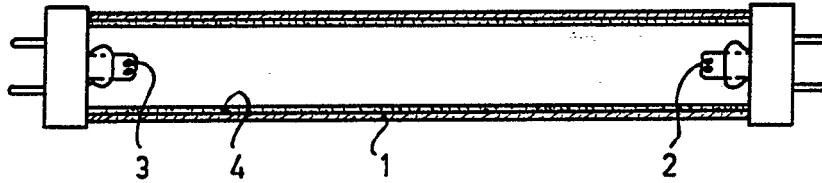


Fig. 2

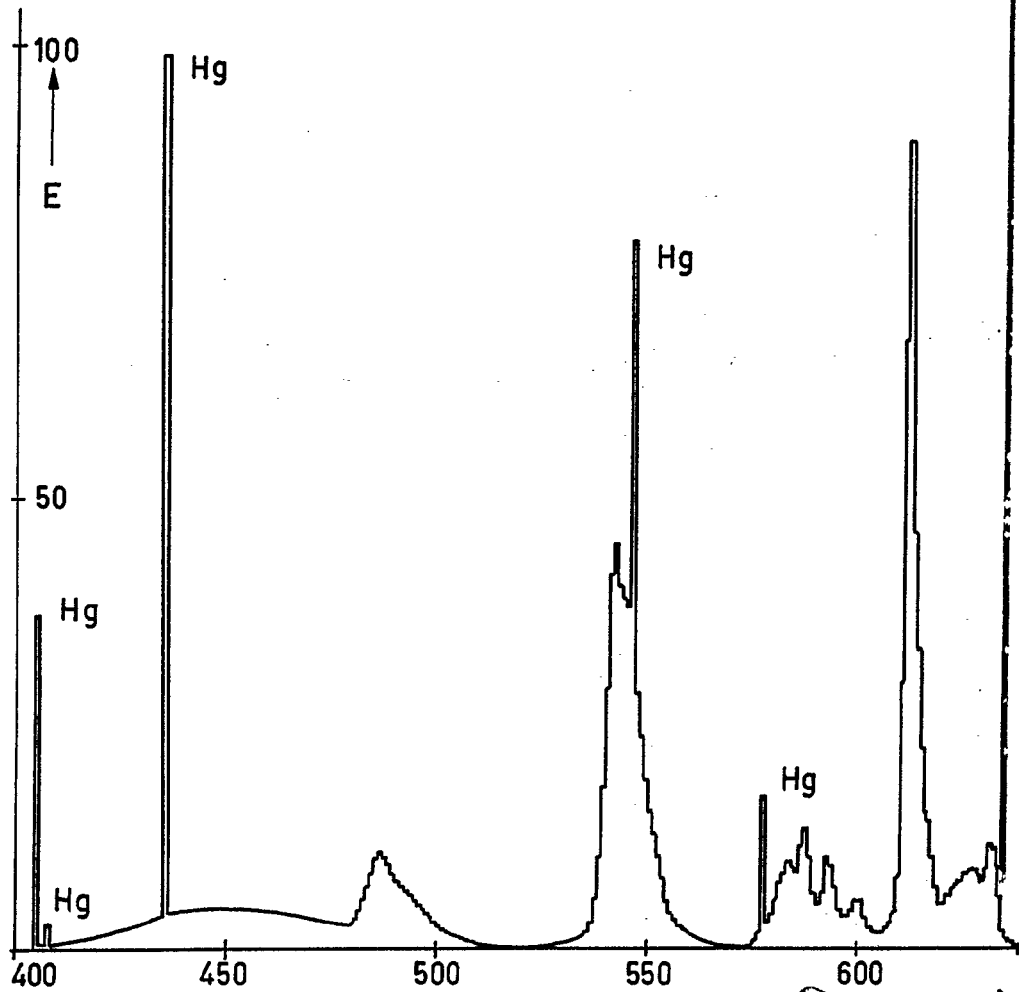


Fig. 3

Alberto de Elzaburu
Per Federa

λ(nm) →