



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2741976 C 2014/01/21

(11)(21) **2 741 976**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/11/18
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/05/27
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/01/21
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/04/28
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2009/065388
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/057918
(30) Priorité/Priority: 2008/11/20 (FR0806504)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 25/45* (2006.01),
C09K 11/81 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BUISSETTE, VALERIE, FR;
LE-MERCIER, THIERRY, FR;
BERNARD, JOEL, FR;
AURISSERGUES, FRANCK, FR

(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA OPERATIONS, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PHOSPHATE DE LANTHANIDES A TENEUR EN POTASSIUM, LEURS FABRICATIONS ET LEURS
UTILISATIONS

(54) Title: PHOSPHATE LANTHANIDES WITH POTASSIUM CONTENT, FABRICATION AND USES THEREOF

(57) **Abrégé/Abstract:**

Le phosphate de terre rare (Ln) de l'invention, Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, présente une structure cristalline de type monazite avec une teneur en potassium d'au plus 6000 ppm. Le phosphate est obtenu par précipitation d'un chlorure de terre rare à pH maintenu constant inférieur à 2 puis calcination à au moins 700°C et redispersion dans l'eau chaude. L'invention concerne aussi un luminophore obtenu par calcination à au moins 1000°C du phosphate.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 mai 2010 (27.05.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/057918 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 25/45 (2006.01) *C09K 11/81* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/065388

(22) Date de dépôt international :
18 novembre 2009 (18.11.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0806504 20 novembre 2008 (20.11.2008) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie
Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
BUISSETTE, Valérie [FR/FR]; 5, rue du Général
Estienne, F-75015 Paris (FR). **LE-MERCIER, Thierry**
[FR/FR]; 12, rue du Rhin, F-93110 Rosny-sous-Bois
(FR). **BERNARD, Joël** [FR/FR]; 470, chemin des
Combes, F-01600 Massieux (FR). **AURISSERGUES,**
Franck [FR/FR]; 4 résidence Bretagne, 17, boulevard
Général Leclerc, F-95100 Argenteuil (FR).

(74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** et al.; Rhodia
Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de
la Haie-Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : CERIUM AND/OR TERBIUM PHOSPHATE OPTIONALLY WITH LANTHANUM, PHOSPHOR RESULTING FROM SAID PHOSPHATE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : PHOSPHATE DE CÉRIUM ET/OU DE TERBIUM, ÉVENTUELLEMENT AVEC DU LANTHANE, LUMINOPHORE ISSU DE CE PHOSPHATE ET PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE CEUX-CI

(57) Abstract : The invention relates to a rare earth (Ln) phosphate, Ln being either at least one rare earth selected from cerium and terbium, or lanthanum in combination with at least one of the two above-mentioned rare earths, that has a crystalline structure of the monazite type with a potassium content of 6000 ppm at most. The phosphate is obtained by the precipitation of a rare earth chloride at a constant pH lower than 2, by calcination at a temperature of at least 700°C and by redispersion in hot water. The invention also relates to a phosphor obtained by the calcination at at least 1000°C of said phosphate.

(57) Abrégé : Le phosphate de terre rare (Ln) de l'invention, Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, présente une structure cristalline de type monazite avec une teneur en potassium d'au plus 6000 ppm. Le phosphate est obtenu par précipitation d'un chlorure de terre rare à pH maintenu constant inférieur à 2 puis calcination à au moins 700°C et redispersion dans l'eau chaude. L'invention concerne aussi un luminophore obtenu par calcination à au moins 1000°C du phosphate.



WO 2010/057918 A1

PHOSPHATE DE LANTHANIDES À TENEUR EN POTASSIUM, LEURS FABRICATIONS ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention concerne un phosphate de cérium et/ou de terbium,
5 éventuellement avec du lanthane, un luminophore issu de ce phosphate ainsi que
des procédés de préparation de ceux-ci.

Les phosphates mixtes de lanthane, terbium et cérium et les phosphates
mixtes de lanthane et de terbium, désignés ci-après d'une manière générale par
LAP, sont bien connus pour leurs propriétés de luminescence. Par exemple,
10 lorsqu'ils contiennent du cérium et du terbium, ils émettent une vive lumière verte
lorsqu'ils sont irradiés par certains rayonnements énergétiques de longueurs
d'ondes inférieures à celles du domaine visible (rayonnements UV ou VUV pour les
systèmes d'éclairage ou de visualisation). Des luminophores exploitant cette
propriété sont couramment utilisés à l'échelle industrielle, par exemple dans des
15 lampes fluorescentes trichromatiques, dans des systèmes de rétro-éclairage pour
afficheurs à cristaux liquides ou dans des systèmes plasma. On connaît plusieurs
procédés de préparation des LAP. Ces procédés sont de deux types. Il y a tout
d'abord des procédés dits par "voie sèche" où on effectue une phosphatation d'un
mélange d'oxydes ou d'un oxyde mixte en présence de phosphate de
20 diammonium. Ces procédés qui peuvent être éventuellement relativement longs et
compliqués, posent surtout un problème pour le contrôle de la taille et de
l'homogénéité chimique des produits obtenus. L'autre type de procédés regroupe
ceux dits par "voie humide", où on réalise une synthèse, en milieu liquide, d'un
phosphate mixte des terres rares ou d'un mélange de phosphates de terre rare.

25 Ces différentes synthèses conduisent à des phosphates mixtes nécessitant,
pour leur application en luminescence, un traitement thermique à haute
température, environ 1100°C, sous atmosphère réductrice, généralement en
présence d'un agent fondant ou flux. En effet, pour que le phosphate mixte soit un

luminophore le plus efficace possible, il faut que le terbium et, le cas échéant, le cérium soient le plus possible à l'état d'oxydation 3+.

Les méthodes par voie sèche et par voie humide précitées présentent l'inconvénient de conduire à des luminophores de granulométrie non contrôlée, notamment insuffisamment resserrée, ce qui est encore accentué par la nécessité du traitement thermique d'activation à haute température, sous flux et sous atmosphère réductrice, qui, en général, induit encore des perturbations dans la granulométrie, conduisant ainsi à des particules de luminophores non homogènes en tailles, pouvant en outre contenir des quantités plus ou moins importantes d'impuretés liées notamment à l'emploi du flux, et présentant au final des performances en luminescence insuffisantes.

Il a été proposé dans la demande de brevet EP 0581621 un procédé permettant d'améliorer la granulométrie des LAP, avec une distribution granulométrique resserrée, ce qui conduit à des luminophores particulièrement performants. Le procédé décrit met en œuvre plus particulièrement des nitrates comme sels de terres rares et préconise l'utilisation de l'ammoniaque comme base ce qui a comme inconvénient un rejet de produits azotés. En conséquence si le procédé conduit bien à des produits performants sa mise en œuvre peut être rendue plus compliquée pour être en conformité avec les législations à caractère écologique de plus en plus contraignantes qui proscrivent ou limitent de tels rejets.

Il est certes possible d'utiliser notamment des bases fortes autres que l'ammoniaque comme les hydroxydes alcalins mais celles-ci induisent la présence d'alcalins dans les LAP et cette présence est considérée comme susceptible de dégrader les propriétés de luminescence des luminophores lors de leur utilisation, notamment dans les lampes à vapeur de mercure.

Il y a donc actuellement un besoin pour des procédés de préparation mettant en œuvre peu ou pas de nitrates ou d'ammoniaque, ou encore ne nécessitant pas l'utilisation de flux lors de la préparation des luminophores et ceci sans conséquences négatives sur les propriétés de luminescence des produits obtenus.

Un objet de l'invention est la mise au point d'un procédé de préparation de LAP limitant le rejet de produits azotés, voire sans rejet de ces produits. Un autre objet de l'invention est de fournir des luminophores qui présentent néanmoins les mêmes propriétés que celles des luminophores actuellement connus, voire des propriétés supérieures.

A cet effet, selon un premier aspect, l'invention fournit un phosphate de terre rare (Ln) Ln représentant soit le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, et qui est caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite et en ce qu'il contient du potassium, la teneur en potassium étant d'au plus 6000 ppm.

Selon un autre aspect, l'invention concerne encore un luminophore à base d'un phosphate de terre rare (Ln), Ln représentant soit le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite et en ce qu'il contient du potassium, la teneur en potassium étant d'au plus 200 ppm.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de préparation d'un phosphate tel que défini ici, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures des terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2;

- on contrôle au cours de l'introduction de la première solution dans la seconde, le pH du milieu ainsi obtenu à une valeur constante et inférieure à 2 ce par quoi on obtient un précipité, la mise à un pH inférieur à 2 de la seconde solution pour la première étape ou le contrôle du pH pour la seconde étape ou les deux étant réalisés au moins en partie avec de la potasse;

- on récupère le précipité ainsi obtenu et on le calcine à une température d'au moins 650°C; et

- on redisperse dans l'eau chaude le produit obtenu puis on le sépare du milieu liquide.

Selon un mode de réalisation préféré, le précipité est calciné entre 700°C et 900°C.

Selon un autre aspect, l'invention concerne de plus un procédé de préparation d'un luminophore tel que défini ici, caractérisé en ce qu'on calcine à
5 une température d'au moins 1000°C le phosphate tel que défini ici ou le phosphate obtenu par le procédé tel que défini ici.

Selon un autre aspect, l'invention concerne aussi un dispositif comprenant un système à plasma, une lampe à vapeur de mercure, une lampe de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, une lampe trichromatique sans mercure, un
10 système à excitation par diode électroluminescente, ou un système de marquage à excitation UV, caractérisé en ce que le dispositif comprend ou en ce qu'il est fabriqué en utilisant le luminophore tel que défini ici ou le luminophore obtenu par le procédé tel que défini ici.

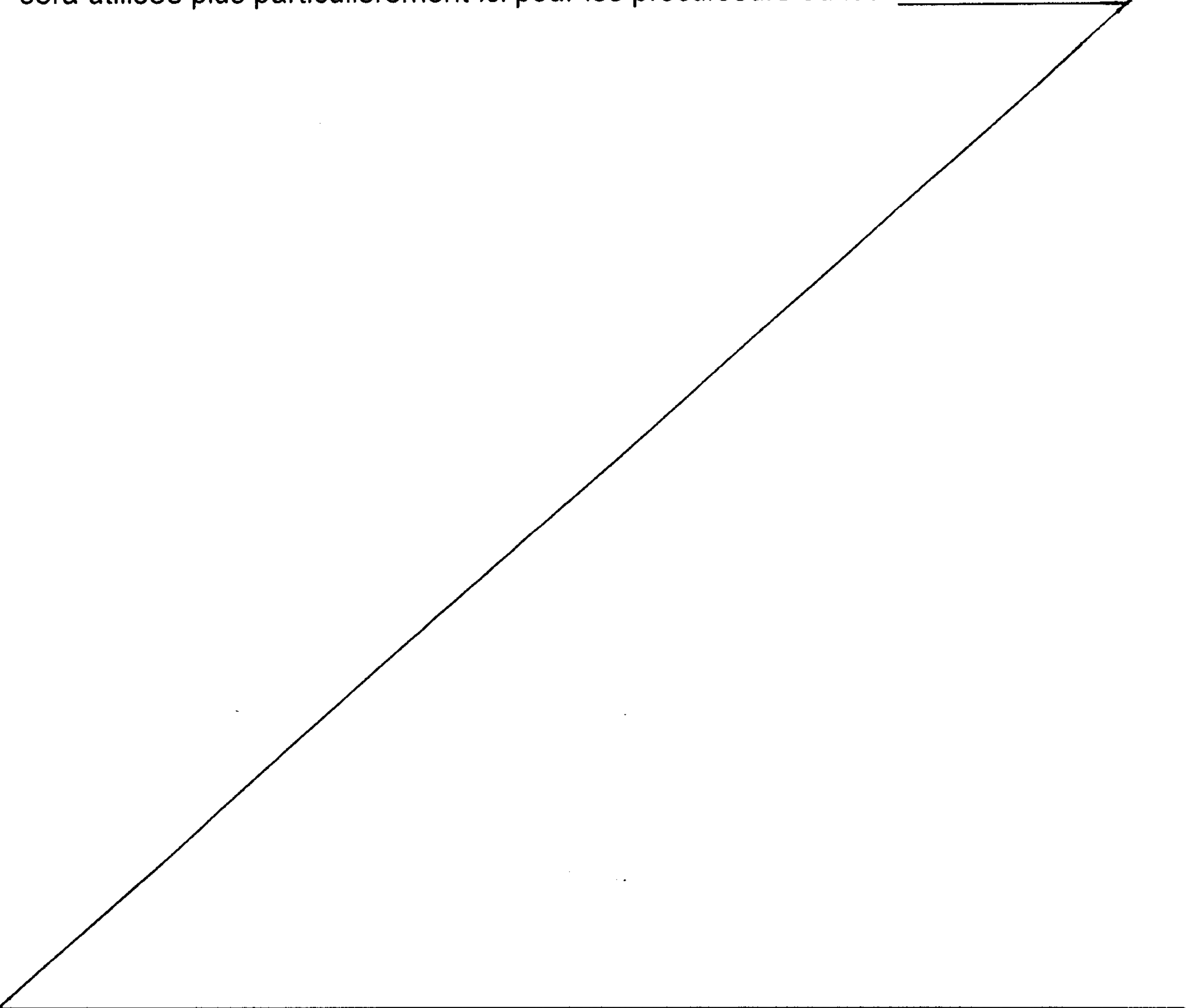
Les luminophores de l'invention, malgré la présence d'un alcalin, le
15 potassium, présentent de bonnes propriétés de luminescence et une bonne durabilité. Ils peuvent même présenter un meilleur rendement de luminescence que les produits connus. Les phosphates de l'invention, qui sont les précurseurs des luminophores, ont aussi des propriétés intéressantes car ils conduisent, dans des conditions de calcination identiques, à des luminophores à propriétés
20 améliorées par rapport aux luminophores obtenus par les précurseurs de l'art antérieur. D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

On précise aussi pour la suite de la description que, sauf indication contraire,
25 dans toutes les gammes ou limites de valeurs qui sont données, les valeurs aux bornes sont incluses, les gammes ou limites de valeurs ainsi définies couvrant donc toute valeur au moins égale et supérieure à la borne inférieure et/ou au plus égale ou inférieure à la borne supérieure.

En ce qui concerne les teneurs en potassium mentionnées dans la suite de la
30 description pour les phosphates et les luminophores, on notera que sont données

des valeurs minimales et des valeurs maximales. On doit comprendre que l'invention couvre toute plage de teneur en potassium définie par l'une quelconque de ces valeurs minimales avec l'une quelconque de ces valeurs maximales.

Il est précisé aussi ici et pour l'ensemble de la description que la mesure de
5 la teneur en potassium est faite selon deux techniques. La première est la technique de fluorescence X et elle permet de mesurer des teneurs en potassium qui sont d'au moins 100 ppm environ. Cette technique sera utilisée plus particulièrement pour les phosphates ou précurseurs ou les luminophores pour lesquels les teneurs en potassium sont les plus élevées. La seconde technique est
10 la technique ICP (Inductively Coupled Plasma) - AES (Atomic Emission Spectroscopy) ou ICP - OES (Optical Emission Spectroscopy). Cette technique sera utilisée plus particulièrement ici pour les précurseurs ou les



luminophores pour lesquels les teneurs en potassium sont les plus faibles, notamment pour les teneurs inférieures à environ 100 ppm.

Par terre rare on entend pour la suite de la description les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de 5 numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Comme cela a été vu plus haut, l'invention concerne deux types de produits : des phosphates, appelés aussi par la suite précurseurs, et des luminophores obtenus à partir de ces précurseurs. Les luminophores ont, eux, des propriétés de luminescence suffisantes pour les rendre directement utilisables dans les applications souhaitées. Les précurseurs n'ont pas de propriétés de luminescence ou éventuellement des propriétés de luminescence trop faibles pour une utilisation dans ces mêmes applications.

Ces deux types de produits vont maintenant être décrits plus précisément.

15 Les phosphates ou précurseurs

Les phosphates de l'invention sont essentiellement, la présence d'autres espèces phosphatées résiduelles étant en effet possible, et, préférentiellement, totalement de type orthophosphate de formule LnPO_4 , Ln étant tel que défini plus haut.

20 Les phosphates de l'invention sont des phosphates de cérium ou de terbium ou encore d'une combinaison de ces deux terres rares. Ce peut être aussi des phosphates de lanthane en combinaison avec au moins une de ces deux terres rares précitées et ce peut être aussi tout particulièrement des phosphates de lanthane, de cérium et de terbium.

25 Les proportions respectives de ces différentes terres rares peuvent varier dans de larges limites et, plus particulièrement, dans les gammes des valeurs qui vont être données ci-dessous. Ainsi, les phosphates de l'invention comprennent essentiellement un produit qui peut répondre à la formule générale (1) suivante :



dans laquelle la somme $x+y+z$ est égale à 1 et au moins un de y et de z est différent de 0.

Dans la formule (1) ci-dessus, x peut être compris plus particulièrement entre 0,2 et 0,98 et encore plus particulièrement entre 0,4 et 0,95.

35 La présence des autres espèces phosphatées résiduelles mentionnées plus haut peut entraîner que le rapport molaire Ln (ensemble des terres rares)/PO₄ puisse être inférieur à 1 pour l'ensemble du phosphate.

Si au moins un de x et de y est différent de 0 dans la formule (1), de préférence z est d'au plus 0,5, et z peut être compris entre 0,05 et 0,2 et plus particulièrement entre 0,1 et 0,2.

Si y et z sont tous deux différents de 0, x peut être compris entre 0,2 et 0,7 et plus particulièrement entre 0,3 et 0,6.

Si z est égal à 0, y peut être plus particulièrement compris entre 0,02 et 0,5 et encore plus particulièrement entre 0,05 et 0,25.

Si y est égal à 0, z peut être plus particulièrement compris entre 0,05 et 0,6 et encore plus particulièrement entre 0,08 et 0,3.

Si x est égal à 0, z peut être plus particulièrement compris entre 0,1 et 0,4.

On peut mentionner, à titre d'exemples seulement, les compositions plus particulières suivantes :

$\text{La}_{0,44}\text{Ce}_{0,43}\text{Tb}_{0,13}\text{PO}_4$
 $\text{La}_{0,57}\text{Ce}_{0,29}\text{Tb}_{0,14}\text{PO}_4$
 $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,06}\text{PO}_4$
 $\text{Ce}_{0,67}\text{Tb}_{0,33}\text{PO}_4$

Le phosphate de l'invention peut comprendre d'autres éléments jouant classiquement un rôle notamment de promoteur des propriétés de luminescence ou de stabilisateur des degrés d'oxydation des éléments cérium et terbium. A titre d'exemple de ces éléments, on peut citer plus particulièrement le bore et d'autres terres rares comme le scandium, l'yttrium, le lutécium et le gadolinium. Lorsque le lanthane est présent, les terres rares précitées peuvent être plus particulièrement présentes en substitution de cet élément. Ces éléments promoteurs ou stabilisateurs sont présents en une quantité généralement d'au plus 1% en masse d'élément par rapport à la masse totale du phosphate de l'invention dans le cas du bore et généralement d'au plus 30% pour les autres éléments mentionnés ci-dessus.

Les phosphates de l'invention se caractérisent aussi par leur granulométrie.

Ils sont en effet constitués de particules présentant généralement une taille moyenne comprise entre 1 μm et 15 μm , plus particulièrement entre 2 μm et 6 μm .

Le diamètre moyen auquel il est fait référence est la moyenne en volume des diamètres d'une population de particules.

Les valeurs de granulométrie données ici et pour le reste de la description sont mesurées au moyen d'un granulomètre laser de type Malvern

sur un échantillon de particules dispersées dans l'eau aux ultrasons (130 W) pendant 1 minute 30 secondes.

Par ailleurs, les particules ont de préférence un faible indice de dispersion, typiquement d'au plus 0,5 et de préférence d'au plus 0,4.

- 5 Par "indice de dispersion" d'une population de particules, on entend, au sens de la présente description, le rapport I tel que défini ci-dessous :

$$I = (\varnothing_{84} - \varnothing_{16}) / (2 \times \varnothing_{50}),$$

où : $\varnothing_{84}$ est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à $\varnothing_{84}$;

- 10 $\varnothing_{16}$ est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à $\varnothing_{16}$; et

$\varnothing_{50}$ est le diamètre moyen des particules, diamètre pour lequel 50% des particules ont un diamètre inférieur à $\varnothing_{50}$.

- 15 Cette définition de l'indice de dispersion donnée ici pour les particules des précurseurs s'applique aussi pour le reste de la description aux luminophores.

- 20 Les phosphates de l'invention présentent une structure cristalline monazite. Cette structure cristalline peut être mise en évidence par la technique de diffraction aux rayons X (DRX). Selon un mode de réalisation préférentiel, les phosphates de l'invention sont phasiquement purs, c'est-à-dire que les diagrammes DRX ne font apparaître qu'une seule et unique phase monazite. Néanmoins, les phosphates de l'invention peuvent aussi ne pas être phasiquement purs et dans ce cas, les diagrammes DRX des produits montrent la présence de phases résiduelles très minoritaires.

- 25 Les phosphates de l'invention sont constitués de particules elles-mêmes constituées d'une agrégation de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 30 nm, cette taille variant aussi en fonction de la température de calcination subi par le précurseur lors de sa préparation.

- 30 Ainsi, cette taille peut être d'au moins 60 nm, plus particulièrement d'au moins 80 nm et encore plus particulièrement d'au moins 90 nm. Ces deux dernières valeurs s'appliquent par exemples à des phosphates qui ont été calcinés à des températures comprises entre environ 800°C et environ 850°C. Des tailles de cristallites allant jusqu'à environ 200 nm peuvent même être atteintes dans le cas de calcination à des températures plus élevées.

- 35 Il est précisé ici et pour l'ensemble de la description que la valeur mesurée en DRX correspond à la taille du domaine cohérent calculé à partir de la largeur de la raie principale de diffraction correspondant au plan cristallographique (012). On utilise pour cette mesure le modèle de Scherrer,

tel que décrit dans l'ouvrage Théorie et technique de la radiocristallographie, A. Guinier, Dunod, Paris, 1956.

Cette taille de cristallite, qui est plus importante que celles de phosphates de l'art antérieur obtenus après un traitement thermique à même température et pouvant présenter en outre la même taille de particules, traduit une
5 meilleure cristallisation des produits.

Une caractéristique importante des phosphates de l'invention est la présence de potassium. On peut penser que le potassium n'est pas présent dans le phosphate simplement en mélange avec les autres constituants de
10 celui-ci mais qu'il est chimiquement lié avec un ou des éléments chimiques constitutifs du phosphate. Le caractère chimique de cette liaison peut être mis en évidence par le fait qu'un simple lavage, à l'eau pure et sous pression atmosphérique, ne permet pas d'éliminer le potassium présent dans le phosphate.

15 La teneur en potassium du phosphate selon l'invention est d'au plus 6000 ppm, plus particulièrement d'au plus 4000 ppm et encore plus particulièrement d'au plus 3000 ppm. Cette teneur est exprimée, ici et pour l'ensemble de la description, en masse d'élément potassium par rapport à la masse totale du phosphate.

20 La teneur minimale en potassium n'est pas critique. Elle peut correspondre à la valeur minimale détectable par la technique d'analyse utilisée pour mesurer la teneur en potassium. Toutefois, généralement cette teneur minimale est d'au moins 300 ppm, plus particulièrement d'au moins 1000 ppm. Cette teneur peut être encore plus particulièrement d'au moins
25 1200 ppm.

Selon un mode de réalisation préférentiel, la teneur en potassium peut être comprise entre 3000 et 4000 ppm.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le phosphate ne contient, à titre d'élément alcalin, que du potassium.

30 Bien que les phosphates ou précurseurs selon l'invention présentent des propriétés de luminescence à des longueurs d'onde variables en fonction de la composition du produit et après exposition à un rayon de longueur d'onde donné (par exemple émission à une longueur d'onde d'environ 550 nm, c'est-à-dire dans le vert après exposition à un rayon de longueur d'onde de 254 nm
35 pour les phosphate de lanthane, de cérium et de terbium), il est possible et même nécessaire d'améliorer encore ces propriétés de luminescence en procédant sur les produits à des post-traitements, et ceci afin d'obtenir un

véritable luminophore directement utilisable en tant que tel dans l'application souhaitée.

On comprend que la frontière entre un simple phosphate de terres rares et un réel luminophore reste arbitraire, et dépend du seul seuil de
5 luminescence à partir duquel on considère qu'un produit peut être directement mis en œuvre de manière acceptable par un utilisateur.

Dans le cas présent, et de manière assez générale, on peut considérer et identifier comme précurseurs de luminophores des phosphates de terres rares selon l'invention qui n'ont pas été soumis à des traitements thermiques
10 supérieurs à environ 900°C, car de tels produits présentent généralement des propriétés de luminescence que l'on peut juger comme ne satisfaisant pas au critère minimum de brillance des luminophores commerciaux susceptibles d'être utilisés directement et tels quels, sans aucune transformation ultérieure. A l'inverse, on peut qualifier de luminophores, les phosphates de terres rares
15 qui, éventuellement après avoir été soumis à des traitements appropriés, développent des brillances convenables, et suffisantes pour être utilisés directement par un applicateur, par exemple dans des lampes, des écrans de télévision ou des diodes électroluminescentes.

La description des luminophores selon l'invention va être faite ci-
20 dessous.

Les luminophores

Les luminophores de l'invention présentent des caractéristiques communes avec les phosphates ou précurseurs qui viennent d'être décrits.

Ainsi, ils présentent les mêmes caractéristiques de granulométrie que
25 ceux-ci, c'est à dire une taille moyenne de particule comprise entre 1 et 15 µm avec un indice de dispersion d'au plus 0,5. Tout ce qui a été décrit plus haut au sujet de la granulométrie pour les précurseurs s'appliquent de même ici.

Ils présentent aussi, sous une forme d'orthophosphate de même formule que celle donnée plus haut, une composition sensiblement identique à celle
30 des précurseurs. Les proportions relatives de lanthane, cérium et terbium qui ont été données plus haut pour les précurseurs s'appliquent aussi ici. De même, ils peuvent comprendre les éléments promoteurs ou stabilisateurs qui ont été mentionnés plus haut pour les phosphates et dans les proportions indiquées.

35 Les luminophores ont une structure cristalline de type monazite. Comme pour les phosphores, cette structure cristalline peut aussi être mise en évidence par DRX. Selon un mode de réalisation préférentiel, les luminophores de l'invention sont phasiquement purs, c'est-à-dire que les

diagrammes DRX ne font apparaître que la seule et unique phase monazite. Néanmoins, les luminophores de l'invention peuvent aussi ne pas être phasiquement purs et dans ce cas, les diagrammes DRX des produits montrent la présence de phases résiduelles très minoritaires.

5 Les luminophores de l'invention contiennent du potassium dans une teneur d'au plus 200 ppm. Cette teneur est exprimée, là aussi, en masse d'élément potassium par rapport à la masse totale du luminophore.

La teneur minimale en potassium n'est pas critique. Là aussi, comme pour les phosphates, elle peut correspondre à la valeur minimale détectable
10 par la technique d'analyse utilisée pour mesurer la teneur en potassium. Toutefois, généralement cette teneur minimale est d'au moins 10 ppm, plus particulièrement d'au moins 40 ppm et encore plus particulièrement d'au moins 50 ppm.

La teneur maximale en potassium est d'au plus 200 ppm, plus
15 particulièrement d'au plus 150 ppm. Cette teneur peut être encore plus particulièrement d'au plus 100 ppm.

Les luminophores de l'invention sont constitués de particules dont la longueur de cohérence, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 250 nm. Cette longueur, qui est mesurée par DRX, peut varier en fonction de la
20 température du traitement thermique ou de la calcination subie par le luminophore lors de sa préparation.

Cette longueur de cohérence peut être d'au moins 280 nm et plus particulièrement d'au moins 330 nm. Des longueurs de cohérence allant jusqu'à 750-800 nm environ peuvent être observées, ces dernières longueurs
25 correspondant toutefois à celle de la limite de détection de la technique DRX.

On observe aussi ici que cette longueur de cohérence est plus importante que celles des luminophores de l'art antérieur obtenus après un traitement thermique à même température et pouvant présenter en outre la même taille de particules. Comme pour les précurseurs, cela traduit là encore
30 une meilleure cristallisation des produits ce qui est bénéfique pour leur propriété de luminescence, notamment pour le rendement de luminescence.

Les particules constituant les luminophores de l'invention peuvent avoir une forme sensiblement sphérique. Ces particules sont denses.

Les procédés de préparation des précurseurs et des luminophores de
35 l'invention vont maintenant être décrits.

Le procédé de préparation des phosphates ou précurseurs

Le procédé de préparation des précurseurs est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures de terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2;
- on contrôle au cours de l'introduction de la première solution dans la
5 seconde, le pH du milieu ainsi obtenu à une valeur constante et inférieure à 2 ce par quoi on obtient un précipité, la mise à un pH inférieur à 2 de la seconde solution pour la première étape ou le contrôle du pH pour la seconde étape ou les deux étant réalisés au moins en partie avec de la potasse;
- on récupère le précipité ainsi obtenu et, éventuellement, on le calcine à une
10 température d'au moins environ 650°C;
- on redisperse dans l'eau chaude le produit obtenu puis on le sépare du milieu liquide.

Les différentes étapes du procédé vont maintenant être détaillées.

15 Selon l'invention, on réalise une précipitation directe et à pH contrôlé d'un phosphate de terre rare (Ln), et ceci en faisant réagir une première solution contenant des chlorures d'une ou plusieurs terres rares (Ln), ces éléments étant alors présents dans les proportions requises pour l'obtention du produit de composition désirée, avec une deuxième solution contenant des ions phosphates.

20 Selon une première caractéristique importante du procédé, un certain ordre d'introduction des réactifs doit être respecté, et, plus précisément encore, la solution de chlorures de la ou des terres rares doit être introduite, progressivement et en continu, dans la solution contenant les ions phosphates.

25 Selon une deuxième caractéristique importante du procédé selon l'invention, le pH initial de la solution contenant les ions phosphates doit être inférieur à 2, et de préférence compris entre 1 et 2.

Selon une troisième caractéristique, le pH du milieu de précipitation doit ensuite être contrôlé à une valeur de pH inférieure à 2, et de préférence
30 comprise entre 1 et 2.

Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH du milieu de précipitation à une certaine valeur, constante ou sensiblement constante, par addition d'un composé basique dans la solution contenant les ions phosphates, et ceci simultanément à l'introduction dans cette dernière de la solution contenant les
35 chlorures de terres rares. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus 0,5 unité de pH autour de la valeur de consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour de cette valeur. La valeur de consigne fixée

correspondra avantageusement au pH initial (inférieur à 2) de la solution contenant les ions phosphates.

La précipitation est réalisée de préférence en milieu aqueux à une température qui n'est pas critique et qui est comprise, avantageusement, entre
5 la température ambiante (15°C - 25°C) et 100°C. Cette précipitation a lieu sous agitation du milieu de réaction.

Les concentrations des chlorures de terres rares dans la première solution peuvent varier dans de larges limites. Ainsi, la concentration totale en terres rares peut être comprise entre 0,01 mol/litre et 3 mol/litre.

10 On notera enfin que la solution de chlorures de terres rares peut comprendre en outre d'autres sels métalliques, notamment des chlorures, comme par exemple des sels des éléments promoteurs ou stabilisateurs décrits plus haut, c'est-à-dire de bore et d'autres terres rares.

15 Les ions phosphates destinés à réagir avec la solution des chlorures de terres rares peuvent être apportés par des composés purs ou en solution, comme par exemple l'acide phosphorique, les phosphates d'alcalins ou d'autres éléments métalliques donnant avec les anions associés aux terres rares un composé soluble.

20 Les ions phosphates sont présents en quantité telle que l'on ait, entre les deux solutions, un rapport molaire PO_4/Ln supérieur à 1, et avantageusement compris entre 1,1 et 3.

Comme souligné ci-avant dans la description, la solution contenant les ions phosphates doit présenter initialement (c'est à dire avant le début de l'introduction de la solution de chlorures de terres rares) un pH inférieur à 2, et
25 de préférence compris entre 1 et 2. Aussi, si la solution utilisée ne présente pas naturellement un tel pH, ce dernier est amené à la valeur convenable désirée soit par ajout d'un composé basique, soit par ajout d'un acide (par exemple de l'acide chlorhydrique, dans le cas d'une solution initiale à pH trop élevé).

30 Par la suite, au cours de l'introduction de la solution contenant le ou les chlorures de terres rares, le pH du milieu de précipitation diminue progressivement; aussi, selon l'une des caractéristiques essentielles du procédé selon l'invention, dans le but de maintenir le pH du milieu de précipitation à la valeur constante de travail désirée, laquelle doit être
35 inférieure à 2 et de préférence comprise entre 1 et 2, on introduit simultanément dans ce milieu un composé basique.

Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, le composé basique qui est utilisé soit pour amener le pH initial de la seconde solution

contenant les ions phosphates à une valeur inférieure à 2 soit pour le contrôle du pH lors de la précipitation est, au moins en partie, de la potasse. Par « au moins en partie » on entend qu'il est possible d'utiliser un mélange de composés basiques dont au moins un est de la potasse. L'autre composé
5 basique peut être par exemple de l'ammoniaque. Selon un mode de réalisation préférentiel on utilise un composé basique qui est uniquement la potasse et selon un autre mode de réalisation encore plus préférentiel on utilise la potasse seule et pour les deux opérations précitées c'est-à-dire à la fois pour amener le pH de la seconde solution à la valeur convenable et pour le contrôle
10 du pH de précipitation. Dans ces deux modes de réalisation préférentiels on diminue ou on supprime le rejet de produits azotés qui pourraient être apportés par un composé basique comme l'ammoniaque.

A l'issue de l'étape de précipitation, on obtient directement un phosphate, de terre rare (Ln), éventuellement additivé par d'autres éléments. La
15 concentration globale en terres rares dans le milieu final de précipitation, est alors avantageusement supérieure à 0,25 mol/litre.

A l'issue de la précipitation il est possible éventuellement d'effectuer un mûrissement en maintenant le milieu réactionnel obtenu précédemment à une température située dans la même gamme de température que celle à laquelle
20 la précipitation a eu lieu et pendant une durée qui peut être comprise entre un quart d'heure et une heure par exemple.

Le précipité de phosphate peut être récupéré par tout moyen connu en soi, en particulier par simple filtration. En effet, dans les conditions du procédé selon l'invention, on précipite un phosphate de terre rare non gélifiqueux et
25 filtrable.

Le produit récupéré est ensuite lavé, par exemple avec de l'eau, puis séché.

Le produit est ensuite soumis à un traitement thermique ou calcination. Généralement la température de calcination est d'au moins 650°C et elle peut
30 être comprise entre 700°C environ et une température qui est inférieure à 1000°C, plus particulièrement d'au plus 900°C environ. La durée de calcination est généralement d'autant plus faible que la température est élevée. A titre d'exemple uniquement, cette durée peut être comprise entre 1 et 3 heures.

Le traitement thermique se fait généralement sous air.

35 La taille de cristallite du phosphate sera d'autant plus grande que la température de calcination sera élevée.

Selon une autre caractéristique importante de l'invention, le produit issu de la calcination est ensuite redispersé dans de l'eau chaude.

Cette redispersion se fait en introduisant le produit solide dans l'eau et sous agitation. La suspension ainsi obtenue est maintenue sous agitation pendant une durée qui peut être comprise entre 1 et 6 heures environ, plus particulièrement entre 1 et 3 heures environ.

- 5 La température de l'eau peut être d'au moins 30°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et elle peut être comprise entre environ 30°C et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C, sous pression atmosphérique. Il est possible de conduire cette opération sous pression, par exemple dans un autoclave, à une température qui peut être alors comprise entre 100°C et 200°C, plus
10 particulièrement entre 100°C et 150°C.

- Dans une dernière étape on sépare par tout moyen connu en soi, par exemple par simple filtration le solide du milieu liquide. Il est possible éventuellement de répéter, une ou plusieurs fois, l'étape de redispersion dans les conditions décrites plus haut, éventuellement à une température différente
15 de celle à laquelle a été conduite la première redispersion.

Le produit séparé peut être lavé, à l'eau notamment, et peut être séché.

On obtient ainsi le phosphate de terre rare (Ln) à structure monazite de l'invention et présentant les teneurs requises en potassium.

Le procédé de préparation des luminophores

- 20 Les luminophores de l'invention sont obtenus par calcination à une température d'au moins 1000°C des phosphates ou précurseurs tels que décrits plus haut ou des phosphates ou précurseurs obtenus par le procédé qui a aussi été décrit précédemment. Cette température peut être comprise entre 1000°C et 1300°C environ.

- 25 Par ce traitement, les phosphates ou précurseurs sont transformés en luminophores efficaces.

- Bien que, comme on l'a indiqué plus haut, les précurseurs puissent eux-mêmes présenter des propriétés intrinsèques de luminescence, ces propriétés sont insuffisantes pour les applications visées et elles sont grandement
30 améliorées par le traitement de calcination.

La calcination peut se faire sous air, sous gaz inerte mais aussi et de préférence sous atmosphère réductrice (H₂, N₂/H₂ ou Ar/H₂ par exemple) afin, dans ce dernier cas, de convertir l'ensemble des espèces Ce et Tb à leur état d'oxydation (+III).

- 35 De manière connue, la calcination peut se faire en présence d'un flux ou agent fondant comme, par exemple, le fluorure de lithium, le tétraborate de lithium, le chlorure de lithium, le carbonate de lithium, le phosphate de lithium,

le chlorure d'ammonium, l'oxyde de bore et l'acide borique et les phosphates d'ammonium, ainsi que leurs mélanges.

Dans le cas de l'utilisation d'un flux, on obtient un luminophore qui présente des propriétés de luminescence qui, généralement, sont au moins équivalentes à celles des luminophores connus. L'avantage le plus important ici de l'invention est que les luminophores proviennent de précurseurs qui sont eux-mêmes issus d'un procédé qui rejette moins de produits azotés que les procédés connus ou pas du tout.

Il est aussi possible de conduire la calcination en absence de tout flux donc sans mélange préalable de l'agent fondant avec le phosphate ce qui simplifie le procédé et ce qui contribue à diminuer le taux d'impuretés présentes dans le luminophore. De plus on évite ainsi l'utilisation de produits qui peuvent contenir de l'azote ou dont la mise en œuvre doit se faire dans des normes strictes de sécurité compte tenu de leur possible toxicité ce qui est le cas d'un nombre important des agents fondants mentionnés plus haut.

Toujours dans le cas d'une calcination sans flux on constate, et il s'agit d'un avantage important de l'invention, que les précurseurs de l'invention permettent d'obtenir des luminophores dont les propriétés de luminescence sont supérieures à celles des luminophores obtenus à partir de précurseurs de l'art antérieur pour une même température de calcination. On peut aussi traduire cet avantage en disant que les précurseurs de l'invention permettent d'obtenir plus rapidement, c'est-à-dire à températures plus basses, des luminophores à mêmes propriétés de luminescence que les luminophores issus des précurseurs de l'art antérieur.

Après traitement, les particules sont avantageusement lavées, de manière à obtenir un luminophore le plus pur possible et dans un état désaggloméré ou faiblement aggloméré. Dans ce dernier cas, il est possible de désagglomérer le luminophore en lui faisant subir un traitement de désagglomération dans des conditions douces.

On constate que les luminophores de l'invention issus d'une calcination sans flux, présentent par rapport aux luminophores de l'art antérieur obtenus dans les mêmes conditions de calcination un rendement de luminescence amélioré. Sans vouloir être lié par une théorie, on peut penser que ce meilleur rendement est la conséquence d'une meilleure cristallisation des luminophores de l'invention, cette meilleure cristallisation étant aussi la conséquence d'une meilleure cristallisation des phosphates précurseurs.

Les luminophores de l'invention présentent des propriétés de luminescence intenses pour des excitations électromagnétiques correspondant aux divers domaines d'absorption du produit.

5 Ainsi, les luminophores à base de cérium et de terbium de l'invention peuvent être utilisés dans les systèmes d'éclairage ou de visualisation présentant une source d'excitation dans la gamme UV (200 – 280 nm), par exemple autour de 254 nm. On notera en particulier les lampes trichromatiques à vapeur de mercure, les lampes pour rétro-éclairage des systèmes à cristaux liquides, sous forme tubulaire ou planaire (LCD Back
10 Lighting). Ils présentent une forte brillance sous excitation UV, et une absence de perte de luminescence à la suite d'un post-traitement thermique. Leur luminescence est en particulier stable sous UV à des températures relativement élevées (100 – 300°C).

Les luminophores à base de terbium et de lanthane ou de lanthane, de
15 cérium et de terbium de l'invention sont également de bons candidats comme luminophores verts pour les systèmes à excitation VUV (ou "plasma"), que sont par exemple les écrans plasma et les lampes trichromatiques sans mercure, notamment les lampes à excitation Xenon (tubulaires ou planaires). Les luminophores de l'invention possèdent une forte émission verte sous
20 excitation VUV (par exemple, autour de 147 nm et 172 nm). Les luminophores sont stables sous excitation VUV.

Les luminophores de l'invention peuvent également être utilisés comme luminophores verts dans des dispositifs à excitation par diode électroluminescente. Ils peuvent être notamment utilisés dans des systèmes
25 excitables dans le proche UV.

Ils peuvent être également utilisés dans des systèmes de marquage à excitation UV.

Les luminophores de l'invention peuvent être mis en œuvre dans les systèmes de lampes et d'écrans par des techniques bien connues, par
30 exemple par sérigraphie, par pulvérisation, par électrophorèse ou sédimentation.

Ils peuvent également être dispersés dans des matrices organiques (par exemple, des matrices plastiques ou des polymères transparents sous UV ...), minérales (par exemple, de la silice) ou hybrides organo-minérales.

35 L'invention concerne aussi, selon un autre aspect, les dispositifs luminescents du type précité, comprenant, à titre de source de luminescence verte, les luminophores tels que décrits plus haut ou les luminophores obtenus à partir du procédé décrit aussi précédemment.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, la teneur en potassium est déterminée, comme indiqué précédemment, par deux techniques de mesure. Pour la technique de fluorescence X, il s'agit d'une analyse semi quantitative effectuée sur la
5 poudre du produit tel quel. L'appareil utilisé est un spectromètre de Fluorescence X MagiX PRO PW 2540 de PANalytical. La technique ICP-AES (ou OES) est mise en œuvre en effectuant un dosage quantitatif par ajouts dosés avec un appareil ULTIMA de JOBIN YVON. Les échantillons sont
10 préalablement soumis à une minéralisation (ou digestion) en milieu nitrique-perchlorique assistée par micro-ondes en réacteurs fermés. (Système MARS – CEM).

Le rendement de luminescence est mesuré sur les produits sous forme de poudre en comparant les aires sous la courbe du spectre d'émission entre 380 nm et 750 nm enregistré avec un spectrofluorimètre sous excitation de
15 254 nm et en attribuant une valeur de 100% à l'aire obtenue pour le produit comparatif.

20 EXEMPLE 1 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium selon l'art antérieur.

Dans 1L d'une solution à 1,73 mol/L d'acide phosphorique H_3PO_4 de grade analytique préalablement amenée à pH 1,6 par addition d'ammoniaque
25 et portée à 60°C, sont ajoutés en une heure 1L d'une solution de nitrates de terres rares de pureté 4N, de concentration globale 1,5 mol/L et se décomposant comme suit : 0,66 mol/L de nitrate de lanthane, 0,65 mol/L de nitrate de cérium et 0,20 mol/L de nitrate de terbium. Le pH au cours de la précipitation est régulé à 1,6 par ajout d'ammoniaque.

30 A l'issue de l'étape de précipitation, le mélange est encore maintenu 1h à 60°C. Le précipité résultant est ensuite récupéré par filtration, lavé à l'eau puis séché à 60°C sous air, puis soumis à un traitement thermique de 2h à 840°C sous air. On obtient à l'issue de cette étape un précurseur de composition $(La_{0,44}Ce_{0,43}Tb_{0,13})PO_4$.

35

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium selon l'invention.

Dans 1L d'une solution à 1,5 mol/L d'acide phosphorique H_3PO_4 de grade
40 analytique préalablement amenée à pH 1,6 par addition de potasse KOH et

portée à 60°C, sont ajoutés en une heure 1L d'une solution de chlorures de terres rares de pureté 4N, de concentration globale 1,3 mol/L et se décomposant comme suit : 0,57 mol/L de chlorure de lanthane, 0,56 mol/L de chlorure de cérium et 0,17 mol/L de chlorure de terbium. Le pH au cours de la

5 précipitation est régulé à 1,6 par ajout de potasse.

A l'issue de l'étape de précipitation, le mélange est encore maintenu 1h à 60°C. Le précipité résultant est ensuite récupéré par filtration, lavé à l'eau puis séché à 60°C sous air, puis soumis à un traitement thermique de 2h à 840°C sous air. A l'issue de la calcination, le produit obtenu est redispersé dans l'eau

10 à 80°C pendant 3h, puis lavé et filtré, et enfin séché. On obtient à l'issue de cette étape un précurseur de composition $(La_{0,44}Ce_{0,43}Tb_{0,13})PO_4$.

Les caractéristiques des produits des exemples 1 et 2 sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous.

15

Tableau 1

Exemple	1 comparatif	2 invention
Caractéristiques cristallines		
Phase	Monazite	Monazite
Cristallinité (intensité du pic principal, en nombre de coups)	31000	41000
Teneur en potassium	0	3000 ppm
Taille des cristallites (012)	50 nm	80 nm
Granulométrie :		
Ø ₅₀	4,7 µm	4,8 µm
I indice de dispersion	0,5	0,5

Le phosphate précurseur de l'invention est mieux cristallisé que celui de l'art antérieur tout en conservant des caractéristiques granulométriques semblables.

20

EXEMPLE 3 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'art antérieur obtenu à partir du phosphate de l'exemple 1.

Le phosphate précurseur obtenu à l'exemple 1 est retraité sous

25 atmosphère réductrice (Ar/H₂) pendant 2h à 1000°C. Le produit de calcination obtenu est alors lavé dans l'eau chaude à 80°C pendant 3h, puis filtré et séché.

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'invention obtenu à partir du phosphate de l'exemple 2.

Le phosphate précurseur obtenu à l'exemple 2 est retraité dans les
5 mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 3.

Les caractéristiques des produits des exemples 3 et 4 sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous.

10

Tableau 2

Exemple	3 comparatif	4 invention
Caractéristiques cristallines		
Phase	Monazite	Monazite
Cristallinité (intensité du pic principal, en nombre de coups)	56000	78000
Teneur en potassium	0	90 ppm
Longueur de cohérence (012)	120 nm	330 nm
Granulométrie		
Ø ₅₀	4,5 µm	4,5 µm
l indice de dispersion	0,5	0,5
Rendement de luminescence	100%	102%

Le rendement de luminescence du produit 4 de l'invention est mesuré par rapport au produit comparatif 3.

Le luminophore de l'invention présente donc une cristallinité et un
15 rendement de luminescence nettement améliorés par rapport au luminophore obtenu dans l'exemple comparatif, tout en conservant la même qualité de granulométrie.

Les tests de vieillissement montrent que le luminophore de l'invention présente en outre une excellente stabilité en lampe.

20

EXEMPLE 5 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium selon l'art antérieur.

On procède comme dans l'exemple 1 jusqu'au traitement thermique final
25 qui au lieu de se faire à 840°C est effectué en 2h à 700°C.

On obtient à l'issue de cette étape un précurseur de composition (La_{0,44}Ce_{0,43}Tb_{0,13})PO₄.

EXEMPLE 6

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium selon l'invention.

On procède comme dans l'exemple 2 jusqu'au traitement thermique final
5 qui au lieu de se faire à 840°C est effectué en 2h à 700°C.

On obtient à l'issue de cette étape un précurseur de composition $(\text{La}_{0,44}\text{Ce}_{0,43}\text{Tb}_{0,13})\text{PO}_4$.

Les caractéristiques des produits des exemples 5 et 6 sont présentées dans le tableau 3 ci-dessous.

10

Tableau 3

Exemple	5 comparatif	6 invention
Caractéristiques cristallines		
Phase	Monazite+Rhabdophane	Monazite
Cristallinité (intensité du pic principal, en nombre de coups)	21000	25000
Teneur en potassium	0	5100 ppm
Taille des cristallites (012)	17 nm	30 nm
Granulométrie		
Ø_{50}	4,4 μm	4,8 μm
I indice de dispersion	0,5	0,5

Le phosphate précurseur de l'invention est mieux cristallisé que celui de l'art antérieur tout en conservant des caractéristiques granulométriques semblables.

15

EXEMPLE 7 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'art antérieur obtenu à partir du phosphate de l'exemple 5.

Le phosphate précurseur obtenu à l'exemple 5 est retraité dans les
20 mêmes conditions que celles de l'exemple 3.

EXEMPLE 8

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'invention obtenu à partir du phosphate de l'exemple 6.

25 Le phosphate précurseur obtenu à l'exemple 6 est retraité dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 3.

Les caractéristiques des produits des exemples 7 et 8 sont présentées dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Exemple	7 comparatif	8 invention
Caractéristiques cristallines		
Phase	Monazite	Monazite
Cristallinité (intensité du pic principal, en nombre de coups)	59000	99000
Teneur en potassium	0	150 ppm
Taille des cristallites dans le plan (012)	135 nm	360 nm
Granulométrie		
$\varnothing_{50}$	4,3 μm	4,4 μm
l indice de dispersion	0,5	0,5
Rendement de luminescence	100%	103%

Le rendement de luminescence du luminophore 8 de l'invention est calculé par rapport au rendement du luminophore 7 de comparaison.

5 Le luminophore de l'invention présente donc une cristallinité et un rendement de luminescence nettement améliorés par rapport au luminophore obtenu dans l'exemple comparatif, tout en conservant la même qualité de granulométrie.

10 Les tests de vieillissement montrent que le luminophore de l'invention présente en outre une excellente stabilité en lampe.

EXEMPLE 9 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium selon l'art antérieur.

15 On procède comme dans l'exemple 1. Toutefois, le pH au cours de la précipitation est régulé à 1,8 par ajout d'ammoniaque.

A l'issue de l'étape de précipitation, le mélange est encore maintenu 1h à 60°C. Le précipité résultant est ensuite récupéré par filtration, lavé à l'eau puis séché à 60°C sous air, puis soumis à un traitement thermique de 2h à 700°C sous air. On obtient à l'issue de cette étape un précurseur de composition (La_{0,44}Ce_{0,43}Tb_{0,13})PO₄.

20

EXEMPLE 10

25 Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium selon l'invention.

On procède comme dans l'exemple 2. Toutefois, le pH au cours de la précipitation est régulé à 1,8 par ajout de potasse.

A l'issue de l'étape de précipitation, le mélange est encore maintenu 1h à 60°C. Le précipité résultant est ensuite récupéré par filtration, lavé à l'eau puis séché à 60°C sous air, puis soumis à un traitement thermique de 2h à 700°C sous air. A l'issue de la calcination, le produit obtenu est redispersé dans l'eau
5 à 80°C pendant 3h, puis lavé et filtré, et enfin séché. On obtient à l'issue de cette étape un précurseur de composition $(\text{La}_{0,43}\text{Ce}_{0,43}\text{Tb}_{0,14})\text{PO}_4$.

Les caractéristiques des produits des exemples 9 et 10 sont présentées dans le tableau 5 ci-dessous.

10

Tableau 5

Exemple	9 comparaison	10 invention
Caractéristiques cristallines		
Phase	Rhabdophane+Monazite	Monazite
Cristallinité (intensité du pic principal, en nombre de coups)	20000	25000
Teneur en potassium	0	4000 ppm
Taille des cristallites (012)	24 nm	30 nm
Granulométrie Ø_{50}	2,7 μm	2,8 μm
I indice de dispersion	0,5	0,5

EXEMPLE 11

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'art
15 antérieur obtenu à partir du phosphate de l'exemple 9.

Le phosphate précurseur obtenu à l'exemple 9 est retraité dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 3.

EXEMPLE 12

20 Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'invention obtenu à partir du phosphate de l'exemple 10.

Le phosphate précurseur obtenu à l'exemple 10 est retraité dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 3.

Les caractéristiques des produits des exemples 11 et 12 sont présentées dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

Exemple	11 comparatif	12 invention
Caractéristiques cristallines		
Phase	Monazite	Monazite
Cristallinité (intensité du pic principal, en nombre de coups)	57000	75000
Teneur en potassium	0	150 ppm
Longueur de cohérence selon (012)	270 nm	360 nm
Granulométrie		
Ø ₅₀	3,5 µm	3,3 µm
l indice de dispersion	0,5	0,5
Rendement de luminescence	100%	101%

5

Le rendement de luminescence du luminophore 12 est calculé par rapport au produit 11 comparatif.

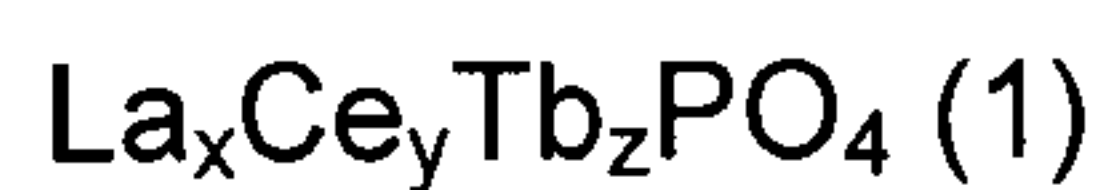
REVENDICATIONS

- 1- Phosphate de terre rare (Ln), Ln représentant soit le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite et en ce
5 qu'il contient du potassium, la teneur en potassium étant d'au plus 6000 ppm.
- 2- Phosphate selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa teneur en potassium est d'au plus 4000 ppm.
- 3- Phosphate selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que sa teneur en potassium est d'au plus 3000 ppm.
- 10 4- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa teneur en potassium est d'au moins 300 ppm.
- 5- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que sa teneur en potassium est d'au moins 1000 ppm.
- 15 6- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est constitué de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 30 nm.
- 7- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est constitué de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 60 nm.
- 20 8- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est constitué de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 80 nm.

9- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant une taille moyenne comprise entre 1 et 15 μm .

10- Phosphate selon la revendication 9, dans lequel lesdites particules ont un indice de dispersion d'au plus 0,5.

11- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend un produit de formule générale (1) suivante :



10 dans laquelle la somme $x+y+z$ est égale à 1 et au moins un de y et de z est différent de 0.

12- Phosphate selon la revendication 11, dans lequel x est compris entre 0,2 et 0,98.

13- Phosphate selon la revendication 11 ou 12, dans lequel x est compris entre 0,4 et 0,95.

15 14- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'après calcination à une température d'au moins 1000°C il conduit à un luminophore à base d'un phosphate de terre rare (Ln), Ln étant défini comme dans la revendication 1, qui présente une structure cristalline de type monazite et qui contient du potassium dans une teneur d'au plus 200 ppm.

20 15- Luminophore à base d'un phosphate de terre rare (Ln), Ln représentant soit le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite et en ce qu'il contient du potassium, la teneur en potassium étant d'au plus 200 ppm.

16- Luminophore selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en potassium d'au moins 10 ppm.

17- Luminophore selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en potassium d'au moins 40 ppm.

5 18- Luminophore selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules dont la longueur de cohérence, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 250 nm.

10 19- Luminophore selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules dont la longueur de cohérence, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 280 nm.

20- Luminophore selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules dont la longueur de cohérence, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 330 nm.

15 21 - Luminophore selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant une taille moyenne comprise entre 1 et 15 μm avec un indice de dispersion d'au plus 0,5.

22- Procédé de préparation d'un phosphate tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

20 - on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures desdites terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2;

25 - on contrôle au cours de l'introduction de la première solution dans la seconde, le pH du milieu ainsi obtenu à une valeur constante et inférieure à 2 ce par quoi on obtient un précipité, la mise à un pH inférieur à 2 de la seconde solution pour la première étape ou le contrôle du pH pour la seconde étape ou les deux étant réalisés au moins en partie avec de la potasse;

- on récupère le précipité ainsi obtenu et on le calcine à une température d'au moins 650°C; et

- on redisperse dans l'eau chaude le produit obtenu puis on le sépare du milieu liquide.

5 23- Procédé selon la revendication 22, dans lequel on calcine ledit précipité à une température comprise entre 700°C et 900°C.

24- Procédé selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce que l'on effectue la dernière étape de redispersion en introduisant le produit obtenu après calcination dans l'eau, soit sous pression atmosphérique à une température de l'eau comprise
10 entre 60°C et 90°C, soit sous pression à une température comprise entre 100°C et 200°C.

25- Procédé de préparation d'un luminophore tel que défini dans l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en ce qu'on calcine à une température d'au moins 1000°C le phosphate tel que défini dans l'une quelconque des
15 revendications 1 à 14 ou le phosphate obtenu par le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 22 à 24.

26- Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'on effectue la calcination sous atmosphère réductrice.

27- Dispositif comprenant un système à plasma, une lampe à vapeur de mercure,
20 une lampe de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, une lampe trichromatique sans mercure, un système à excitation par diode électroluminescente, ou un système de marquage à excitation UV, caractérisé en ce que ledit dispositif comprend ou en ce qu'il est fabriqué en utilisant le
25 luminophore tel que défini dans l'une quelconque des revendications 15 à 21 ou le luminophore obtenu par le procédé tel que défini dans la revendication 25 ou 26.