

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 18692

(54)

Luminophore à base de sel organique de métal de terre rare.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 09 K 11/46.

(22)

Date de dépôt 28 août 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 2 demandes de brevets, 31 août 1979, n° 110357/1979; 8 juillet 1980, n° 92214/1980.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

(71)

Déposant : Société dite : ASAHI-DOW LIMITED, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Katsuhiko Yamazoe, Akira Yoshino, Yoshiharu Kitahama et Isamu Iwami.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Flechner,
63, av. des Champs-Élysées, 75008 Paris.

La présente invention est relative à des luminophores capables d'émettre un rayonnement à un rendement élevé lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement ultraviolet, à un rayonnement par les rayons X, à un bombardement électronique ou à quelques autres formes d'excitation, et en particulier à des luminophores utiles comme matières luminescentes, comme matières d'illumination, comme matières photosensibles, comme matières d'affichage, comme matières sensibilisantes, comme matières photographiques, comme
5 matières à pouvoir de résolution pour des images et comme
10 matières de base dans le domaine de l'optoélectronique.

Des compositions luminophores activées par des éléments de terre rare ont déjà été mises en utilisation à titre de luminophores pour points de couleur rouge dans les
15 tubes de rayon cathodique pour télévision en couleur ou dans des cinéscopes en couleur. Pratiquement toutes les compositions luminophores qui ont été utilisées en pratique sont des composés minéraux. Comme exemple de tels composés minéraux on peut citer le composé de formule $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_2S$
20 décrit à la demande de brevet publiée au Japon sous le numéro 13242/1972. Le composé précité $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_2S$ est le composé de la matrice en céramique Y_2O_2S (oxysulfure d'yttrium) dopé par l'activateur Eu (europium), l'un des éléments des terres rares. Comme les luminophores activés
25 par des éléments des terres rares produisent des spectres d'émission de raies, étroites et fines, ils retiennent de plus en plus d'attention comme matières de base, par exemple en vue d'être appliqués au domaine des systèmes de télévision en couleur et des lasers dont on attend des chromatiques de niveaux de pureté très élevés, à savoir le domaine
30 des luminophores de grande qualité. Les luminophores céramiques activés par des éléments de métaux de transition, y compris les éléments des terres rares, tel que par exemple l'europium, ont l'inconvénient de ne pas donner une luminescence efficace à moins que les matrices optimales comprenant un élément métallique propre apte à remplacer l'élément métallique utilisé comme activateur et une substance minérale utilisée comme matrice incluant l'élément métallique
35

propre (correspondant à l'oxysulfure d'yttrium décrit dans la demande de brevet publié au Japon sous le numéro 13242/1972) soient choisies d'une manière tout à fait correcte. On n'a pas acquis jusqu'ici de savoir fondamental sur les relations entre les éléments activants, les matrices et les rendements de luminescence. Pire encore, pour la synthèse de compositions luminophores céramiques satisfaisantes en pratique, le choix des associations entre les éléments constitutifs et les éléments activants est extrêmement difficile pour la raison indiquée ci-dessus et le procédé pour les fabriquer souffre du grave défaut que, en raison de la complication du processus impliquant un prétraitement, une calcination à des températures élevées, un recuit, plusieurs cycles de frittage et de post-traitement, il s'adapte mal à la production de masse. De plus, l'opération pour donner de la transparence nécessite une technique élaborée compliquée et l'équipement et les conditions de production eux-mêmes sont difficiles à appliquer d'une manière efficace à un grand nombre de produits et les coûts de production sont extrêmement élevés. Ainsi, un certain nombre d'inconvénients se présentent aussi relativement au procédé de fabrication et à la qualité du produit. De plus, pour ce qui concerne l'application, l'utilisation indépendante de luminophores en céramique est restreinte. Ces luminophores se révèlent utiles en des formes étroitement limitées, l'ensemble d'entre eux pratiquement ne donnant des résultats significatifs qu'en la présence de liants, tels que de matières plastiques. Bien entendu, il n'est pas possible pratiquement d'utiliser les luminophores d'une manière efficace à l'état liquide en lequel ils seraient dissous dans certains types de solvants organiques.

En vue de surmonter les divers inconvénients mentionnés ci-dessus, on a mené des études dans le domaines des produits organiques, à savoir des études sur les luminophores à base de composés organiques de terre rare dont les types sont les chélates de métal de terre rare, englobant les β -dicétones [voir par exemple K. C. Joshi et coll, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 35 (9) 3161,

(1973)] à titre de ligand, par exemple. Le résultat a été que certains de ces luminophores se sont révélés être doués d'une potentialité d'oscillation laser et présenter de la luminescence en un rendement élevé. Mais les procédés pour
5 les préparer sont très compliqués et à peine faisables et ne s'adaptent que difficilement à une production de masse. Pour une utilisation pratique comme luminophores, les produits préparés par ces procédés souffrent des inconvénients graves chimiques et physiques que sont une stabilité ther-
10 mique excessivement médiocre et une dégradation rapide de l'aptitude à la luminescence dues à la décomposition chimique en fonction du temps, par exemple.

Une autre solution à ce problème a été recherchée par des études sur des systèmes utilisant des groupes organiques carboxy. Des exemples de ces études passés en revue
15 dans la littérature sont :

- (1) V. F. Zolin et coll, Zh. Prikl. Spektrosk.,
17 (1) 71 (1972)
- (2) V.F. Zolin et coll, Optics and Spectroscopy,
20 33(5) 509 (1972)
- (3) N. A. Kazanskaya et coll, Optics and Spectroscopy, 28 (6) 619 (1970)
- (4) V.L. Ermolaev et coll, Optics and Spectroscopy, 28 (1) 113 (1970)
- 25 (5) "Sinha, S. P.: Z/ Naturforsch, 20a 319 (1965)"
cité in Molecular Crystals, 1 37 (1966)
- (6) H.G. Brittain, Inorganic Chemistry, 17 2762
(1978)

Comme le montrent ces articles, les systèmes en
30 question sont des composés chelatés semblables aux chélates β -dicétoniques, mentionnés ci-dessus. Ces composés ont l'inconvénient d'avoir une stabilité thermique médiocre et de voir leur luminescence se dégrader par un changement se produisant pendant le stockage. Pratiquement tous ces compo-
35 sés sont solubles dans l'eau. Les articles traitent du transfert de l'énergie dans des solutions aqueuses et le phénomène de luminescence se produit en conséquence de ce transfert d'énergie.

Aux dessins annexés donnés uniquement à titre d'exemples :

La figure 1 est un graphique illustrant l'effet de synergie pour le rendement de luminescence d'un sel d'un acide organique carboxylique dopé par un métal de terre rare suivant l'invention, en fonction de la teneur en métal de terre rare, comparé à un mélange simplement physique d'un sel cristallin de métal de terre rare, d'un acide organique carboxylique et d'un sel métallique cristallin d'un acide organique carboxylique. Sur le graphique, la courbe E_m représente le sel dopé, $[A(COO)_1]_m(L_x M_{1-x}^{2+})$ (dans laquelle $y = 0$), et la courbe E_b le sel mixte, $x [A(COO)_1]_m L_{1-x} [A(COO)_1]_m M^{2+}$, (dans laquelle $y = 0$) x étant respectivement la variable.

La figure 2 est un graphique illustrant les résultats de la mesure du rendement de luminescence sur les sels dopés, $(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_x Gd_y)$ (dans laquelle $x + y = 1$), mentionné aux exemples 3-11 (courbe a du graphique), comparés aux résultats obtenus de manière semblable sur les systèmes mixtes, $x(C_6H_5CH=CHCOO)_3 Eu_y (C_6H_5CH=CHCOO)_3 Gd$ (dans laquelle $x + y = 1$), mentionné aux exemples comparatifs 6-16 (courbe b du graphique), x étant respectivement la variable. Sur le graphique, la courbe en tirets représente les valeurs du rendement de luminescence obtenues à partir de $(C_6H_5CH=CHCOO)_3 Eu$.

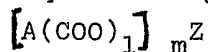
La figure 3 est un graphique illustrant les relations entre la durée d'exposition et le rendement de luminescence pour $(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,4} La_{0,6})$ (courbe c du graphique), $(p-OCC_6H_4COO)_{1,5} (Tb_{0,7} Gd_{0,3})$ (courbe d du graphique), $(p-CH_3C_6H_4COO)_3 (Tb_{0,6} Y_{0,4})$ (courbe e du graphique) et $(C_6H_5CH=CHCOO)_3 Eu$ (courbe f du graphique) mentionné à l'exemple 50 et $Eu(TTA)$ (courbe g du graphique) mentionné à l'exemple comparatif 34.

On pensait jusqu'ici que les compositions lumino-phores de sels d'acides organiques carboxyliques de métal de terre rare ne donnaient que difficilement des rendements de luminescence élevés, et c'est pourquoi on s'est efforcé suivant l'invention de trouver des luminophores ayant une

luminescence à un rendement élevé s'adaptant à l'utilisation pratique, ayant une bonne stabilité thermique, chimique et physique et permettant très facilement une production de masse. On a trouvé que certains sels cristallins de terre rare d'un acide organique carboxylique, qui comprend un radical organique acide carboxylique ayant un groupe carboxy lié à un groupe organique particulier et au moins un élément de terre rare, ont une aptitude très élevée à transformer de l'énergie et peuvent constituer en eux-mêmes un produit luminophore excellent.

En étudiant davantage les luminophores mentionnés ci-dessus, on a trouvé que les sels cristallins d'un acide carboxylique organique dopé par un métal de terre rare obtenu en faisant réagir un élément de terre rare en particulier un élément métallique particulier sur un radical acide organique carboxylique ayant un groupe carboxylique ayant un groupe carboxy lié à un groupe organique particulier tel que défini par l'invention, présentent aussi un rendement de luminescence élevé. Et grâce à l'utilisation de cet élément métallique spécifique, le sel cristallin dopé par un métal de terre rare d'un acide organique carboxylique a un rendement de luminescence plus élevé qu'un simple mélange physique d'un sel cristallin d'un métal de terre rare d'un acide organique carboxylique et d'un sel cristallin métallique d'un acide organique carboxylique ayant une composition métallique en pourcentage identique (tel que représenté par la formule générale, $x [A(COO)_1]_m L - (1-x) [A(COO)_1] m M^{2+}$, par exemple). En outre, quand le sel dopé a une teneur en le métal de terre rare compris dans une gamme particulière, le rendement de luminescence que présente ce sel dopé est bien meilleur que celui du luminophore formé simplement d'un sel cristallin de métal de terre rare d'un acide organique carboxylique.

L'invention vise donc de nouveaux luminophores comprenant un sel cristallin de métal de terre rare d'un acide organique carboxylique de formule :



Le luminophore permet d'obtenir une luminescence

remarquable lorsque les conditions suivantes sont satisfaites.

Dans la formule mentionnée ci-dessus, A désigne un groupe organique ayant au moins trois groupes conjugués capables de se conjuguer avec un groupe carboxy, $[A(COO)_1]$ désigne un radical acide carboxylique dérivant d'un acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$, Z désigne $(L_x M^{3+}_y M^{2+}_{1-x-y})$, 1 est 1, 2 ou 3 et m est $\frac{1}{2}(x + y + 2)$, L étant un élément de terre rare choisi parmi le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euprimum, le terbium, le dysprosium, l'erbium, l'holmium, le thulium et l'ytterbium, M^{3+} est un élément métallique trivalent choisi parmi l'yttrium, le lanthane, le gadolinium et le lutétium, M^{2+} est un élément métallique divalent choisi parmi le calcium, le strontium et le baryum, x satisfait à la relation $0,04 \leq x \leq 1$, de façon que $[A(COO)_1]_m Z$ soit l'état du sel dopé quand x est tel que $0,04 \leq x < 1$ et $Z = L$ quand $x = 1$, l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est un acide carboxylique α , β -insaturé, l'acide 2-thiophénecarboxylique, l'acide 3-thiophénecarboxylique, l'acide m-toluique ou l'acide p-toluique, quand Z est l'euprimum et l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide m-toluique, l'acide p-toluique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique ou l'acide picolinique quand Z est le terbium.

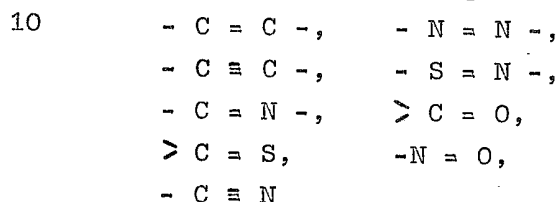
Il faut que le luminophore suivant l'invention comprenne un sel d'un acide organique carboxylique défini par la formule mentionnée ci-dessus et que le groupe organique A ait au moins trois groupes conjugués capables de se conjuguer avec un groupe carboxy.

Par l'expression "groupe organique A", on entend dans le présent mémoire la classe des groupes organiques contenant des groupes conjugués tels qu'indiqués aux points 1 à 4 ci-dessous qui sont capables de se conjuguer avec un à trois groupes carboxy. Ce groupe organique doit contenir au moins trois groupes conjugués choisis parmi ceux des types (1) à (4). Si la composition luminophore a deux groupes conjugués ou moins de deux groupes conjugués dans son système conjugué tel qu'indiqué par la formule

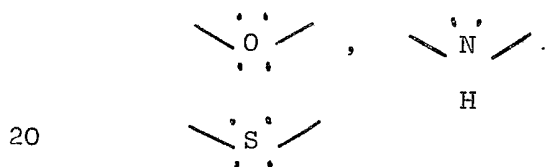
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$, par exemple, le rendement de luminescence est nettement médiocre en comparaison de la composition qui a trois groupes conjugués ou qui a plus de trois groupes conjugués. En d'autres termes, l'effet suivant l'invention
 5 se manifeste seulement quand le nombre total de groupes conjugués de la composition n'est pas inférieur à trois.

Les groupes conjugués mentionnés ci-dessus sont classés dans les quatre types suivants (1) à (4).

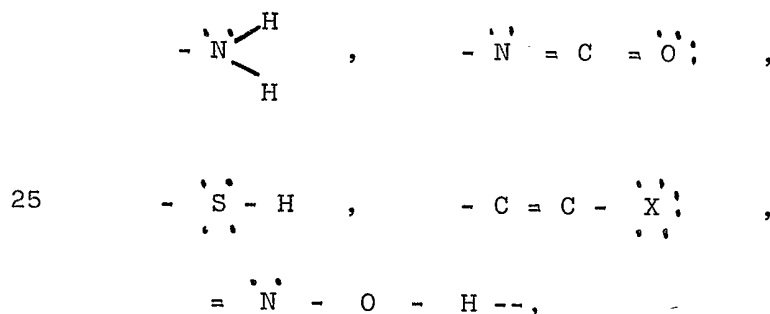
(1) Les groupes conjugués π tel qu'indiqués ci-dessous.



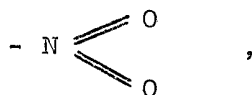
15 (2) Les groupes conjugués contenant des paires d'électrons célibataires tels qu'indiqués ci-dessous et qui sont capables de former principalement des noyaux hétérocycliques.



(3) Les groupes conjugués contenant des paires d'électrons célibataires tels qu'indiqués ci-dessous (à la condition que x désigne un atome halogène).



(4) Le groupe indiqué ci-dessous.



Par le terme "conjugué", on entend dans le présent mémoire la définition donnée à l'expression "système conjugué" à la page 322 du "Physical and Chemical Dictionary" (édité par Bunichi Tamamushi et coll et publié par Iwanami Shoten le 5 Avril 1976 ; troisième édition, septième impression), qui est défini comme étant "un terme générique pour des molécules ou des radicaux libres, impliquant une résonance de plusieurs structures sans présence locale de liaisons multiples ; ceux possédant des doubles liaisons conjuguées étant des exemples typiques, avec un électron non-apparié ou une paire célibataire participant le cas échéant à la résonance à la place des doubles liaisons." Néanmoins, le terme "hyperconjugaison" mentionné au même endroit et à la page 845 de ce même dictionnaire n'est pas englobé par l'expression "groupe conjugué" au sens de l'invention.

Suivant l'invention, le nombre total de groupes conjugués est défini de manière à ce que chacun des groupes tels qu'indiqués dans les quatre groupes mentionnés ci-dessus (1) à (4) compte pour un.

Quand la valeur de la variable x dans la formule mentionnée ci-dessus définissant le sel cristallin de métal de terre rare dopé d'un acide organique carboxylique est telle que $0,04 \leq x < 1$, il est bon que le groupe organique A soit un groupe hydrocarboné aliphatique ou aromatique substitué ou non substitué, un résidu de type quinone ou un groupe hétérocyclique contenant au moins un atome d'azote ou de soufre à titre d'hétéroatome.

Dans ce cas, il est bon que le groupe hydrocarboné aromatique soit un groupe phényle.

Le cas échéant, le groupe A peut être substitué par un substituant inapte à gêner la conjugaison, tels que par exemple un groupe alcoyle, un groupe phényle, un groupe alcoxy, un groupe nitro, un atome d'halogène tel qu'un atome de fluor ou un atome de chlore.

Parmi les substituants mentionnés ci-dessus qui peuvent être utilisés dans le groupe hydrocarboné aromatique substitué, ceux qui sont particulièrement souhaitables

sont le groupe alcoyle et le groupe alcoxy. Le groupe alcoyle est de préférence un groupe méthyle ou un groupe éthyle, tandis que le groupe alcoxy est de préférence le groupe méthoxy ou le groupe éthoxy.

5 Des exemples typiques des acides organiques carboxyliques $[A(\text{COOH})_1]$ dans lequel le groupe organique A est un groupe hydrocarboné aliphatique substitué sont les acides carboxyliques α , β insaturés.

10 Il est bon de noter que ces substituants donnent de meilleurs résultats quand ils sont incorporés en la position méta ou en la position para par rapport au groupe carboxy plutôt qu'en la position ortho.

Des exemples d'acides carboxyliques organiques représentés par la formule mentionnée ci-dessus, $A(\text{COOH})_1$,
 15 englobent des acides carboxyliques aliphatiques tels que l'acide 2,4,6-octatriénoïque et l'acide 2,4,6,8-décatétraénoïque et leurs produits de substitution ; des acides carboxyliques aromatiques tels que l'acide m-toluique, l'acide p-toluique, l'acide p-éthylbenzoïque, l'acide m-méthoxybenzoïque, l'acide p-méthoxybenzoïque, l'acide m-chlorobenzoïque, l'acide p-chlorobenzoïque; l'acide p-bromobenzoïque, l'acide dichlorobenzoïque, l'acide p-éthoxybenzoïque, l'acide m-nitrobenzoïque, l'acide cuminique, l'acide p-isopropylbenzoïque, l'acide p-tert-butylbenzoïque, l'acide
 25 de 4-benzoylbenzoïque, l'acide 4-biphénylcarboxylique, l'acide phénylpropionique, l'acide 2-chloro-6-fluorobenzoïque, l'acide α -bromo-p-toluique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimellitique et leurs produits de substitution; des acides carboxyliques aromatiques polycycliques tels que l'acide anthracène-9-carboxylique et l'acide anthraquinone-carboxylique et leurs produits de substitution; des acides carboxyliques hétérocycliques tels que l'acide 2-thiophénecarboxylique, l'acide 3-thiophénecarboxylique, l'acide nicotinique, l'acide picolinique,
 30 l'acide indol-5-carboxylique, l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique, l'acide pyridine-3,4-dicarboxylique, l'acide 2-phényl-4-quinoléinecarboxylique, l'acide quinaldique et l'acide 5-méthyl-2-thiophénecarboxylique et leurs produits

de substitution et des acides carboxyliques α , β insaturés tels que l'acide 3-indolacrylique, l'acide 4-imidazolacrylique, l'acide 3-(2-thiényle)acrylique, l'acide β -(3-pyridyle)acrylique, l'acide 2,3-bis(p-méthoxyphényle)-acrylique, l'acide cinnamique, l'acide p-méthylcinnamique, l'acide α -méthylcinnamique, l'acide m-chlorocinnamique, l'acide m-bromocinnamique, l'acide p-chlorocinnamique, l'acide 3,5-diméthoxycinnamique, et l'acide 3,4-dihydroxycinnamique; et des acides carboxyliques tels que la crocétine, la bixine et l'azafrine et leurs produits de substitution. Parmi ces acides carboxyliques organiques on préfère tout particulièrement l'acide m-toluique, l'acide p-toluique, l'acide p-éthylbenzoïque, l'acide m-méthoxybenzoïque, l'acide p-méthoxybenzoïque, l'acide p-éthoxybenzoïque, l'acide cuminique, l'acide phénylpropionique, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide 2-thiophènescarboxylique, l'acide 3-thiophènescarboxylique, l'acide picolinique, l'acide cinnamique, l'acide 3,5-diméthoxycinnamique, l'acide p-méthylcinnamique et l'acide β -(3-pyridyle)acrylique. Parmi ces acides carboxyliques organiques particulièrement souhaitables, on préfère notamment l'acide m-toluique, l'acide p-toluique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide cinnamique, l'acide 3,5-diméthoxycinnamique et l'acide β -(3-pyridyle)acrylique. Ces acides carboxyliques organiques seront de préférence incolores.

L'élément de terre rare L de la formule mentionnée ci-dessus définissant les luminophores de l'invention est choisi parmi le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium et l'ytterbium. Parmi ces éléments de terre rare, on préfère tout particulièrement le samarium, l'euporium, le terbium, le dysprosium. Parmi ces éléments préférés, on préfère particulièrement l'euporium et le terbium.

L'élément métallique M^{3+} visé par l'invention est au moins un élément métallique trivalent choisi parmi l'yttrium, le lanthane, le gadolinium et le lutétium et de préférence parmi l'yttrium, le lanthane et le gadolinium.

L'élément métallique M^{2+} visé par l'invention est un élément métallique divalent choisi parmi le calcium, le strontium et le baryum.

Quand Z dans la formule du sel dopé comprend deux
5 constituants, tel qu'indiqué, $(L_x M_y^{3+})$ (dans laquelle $x + y = 1$), on obtient de bons résultats en associant l'euporium comme L à l'yttrium, au lanthane, ou au gadolinium comme M^{3+} ou en associant le terbium comme L à l'yttrium, au lanthane ou au gadolinium comme M^{3+} .

10 Quand Z dans la formule comprend deux constituants comme indiqué $(L_x M_{1-x}^{2+})$, (dans laquelle, $y = 0$), on obtient des bons résultats en associant l'euporium comme L au calcium, au strontium ou au baryum comme M^{2+} ou en associant le terbium comme L au calcium, au strontium ou au lanthane
15 comme M^{2+} .

Quand Z dans la formule comprend trois constituants comme indiqué $(L_x M_y^{3+})$, M^{3+} désignant une association de deux éléments métalliques trivalents différents (dans laquelle $x + y = 1$), on obtient de bons résultats en associant
20 l'euporium comme L à deux éléments choisis parmi l'yttrium, le lanthane et le gadolinium comme M^{3+} ou en associant le terbium comme L à deux éléments choisis parmi l'yttrium, le lanthane et le gadolinium comme M^{3+} .

Quand Z dans la formule comprend trois constituants
25 comme indiqué $(L_x M_{1-x}^{2+})$, M^{2+} désignant une association de deux éléments métalliques divalents différents (dans laquelle $y = 0$), on obtient de bons résultats en associant l'euporium comme L à deux éléments choisis parmi le calcium, le strontium et le baryum comme M^{2+} ou en associant le ter-
30 bium comme L à deux éléments choisis parmi le calcium, le strontium et le baryum comme M^{2+} .

Quand Z dans la formule comprend trois constituants tel qu'indiqué $(L_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$, on obtient de bons résultats en associant l'euporium comme L à un élément choisi parmi le
35 calcium, le strontium et le baryum comme M^{2+} et à un élément choisi parmi l'yttrium, le lanthane et le gadolinium comme M^{3+} , ou en associant le terbium comme L à un élément choisi parmi le calcium, le strontium et le baryum comme M^{2+} et à

un élément choisi parmi l'yttrium, le lanthane et le gadolinium comme M^{3+} .

Le sel dopé suivant l'invention est le type de sel, qui comme cela apparaît sur le réseau de diffraction de poudre aux rayons X, a une partie de l'élément de terre rare L remplacé par un élément métallique M^{3+} et/ou par un élément métallique M^{2+} , et ce n'est pas un simple mélange physique. Le sel dopé suivant l'invention est tel que la variable "x" de la formule mentionnée ci-dessus soit telle que $0,04 \leq x < 1$. L'avantage décisif du sel dopé sur le sel mixte devient tout à fait marquant quand x est tel que $0,04 \leq x < 1$. Quand x est tel que $0 < x < 0,04$, par exemple, le sel dopé ne présente sensiblement pas d'avantage par rapport au sel mixte, un rendement de luminescence très faible, et s'avère donc sans avantage du tout, même du point de vue de l'utilisation pratique. Le sel dopé manifeste son effet avantageux et fournit une substance lumino-phore pratiquement satisfaisante d'une manière totale seulement quand la variable x est telle que $0,04 \leq x < 1$. Il vaut encore mieux que $0,15 \leq x < 1$ et mieux encore que $0,35 \leq x < 1$.

Des exemples particuliers du sel cristallin dopé par un métal de terre rare d'acides organiques carboxyliques définis ci-dessus englobent des sels, dopés à l'euporium ou au terbium, d'acides aromatiques carboxyliques substitués par un alcoyle ou un alcoxy, des sels dopés à l'euporium ou au terbium d'acides carboxyliques hétérocycliques contenant un atome de soufre ou un atome d'azote, des sels dopés à l'euporium d'acides carboxyliques polycycliques et des sels dopés à l'euporium d'acides carboxyliques α, β -insaturés.

Plus particulièrement, des exemples de sels dopés souhaitables aux fins de l'invention sont le m-toluate de $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$, le p-toluate de $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$, le m-toluate de $(Tb_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$, le p-toluate de $(Tb_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$, le p-éthylbenzoate de $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$, le p-éthylbenzoate de $(Tb_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$, le m-méthoxybenzoate de $(Eu_x M_y^{3+} M_{1-x-y}^{2+})$.

le p-méthoxybenzoate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$), le téréphtalate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$), l'isophtalate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$), le 2-thiophénecarboxylate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$) le 3-thiophénecarboxylate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$), le picolinate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$) le picolinate de ($\text{Tb}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$) le cinnamate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$), le 3,5-diméthoxycinnamate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$), le p-méthylcinnamate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$) et le β -(3-pyridyl) acrylate de ($\text{Eu}_x \text{M}_y^{3+} \text{M}_{1-x-y}^{2+}$) (dans laquelle M^{3+} est l'yttrium, le lanthane ou le gadolinium et M^{2+} est le calcium, le strontium ou le baryum).

Quand la variable "x" de la formule définissant le sel suivant l'invention à la valeur 1, l'acide organique carboxylique de formule $[\text{A}(\text{COOH})_1]$ d'un acide carboxylique α , β insaturé, est un acide 2-thiophénecarboxylique, 3-thiophénecarboxylique, l'acide m-toluique ou l'acide p-toluique quand L est l'euporium; tandis que l'acide organique carboxylique précité est l'acide m-toluique, l'acide p-toluique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique ou l'acide picolinique quand L est le terbium.

Des exemples particuliers d'acides carboxyliques α , β insaturés sont les acides cinnamiques, l'acide 3,5-diméthoxycinnamique, l'acide p-méthylcinnamique, l'acide p-chlorocinnamique, l'acide α -méthyl-cinnamique, l'acide 3,4-dihydroxycinnamique, l'acide m-bromocinnamique et l'acide β -(3-pyridyl) acrylique. L'acide cinnamique, l'acide 3,5-diméthoxycinnamique et l'acide β -(3-pyridyl) acrylique sont les acides préférés parmi ceux énumérés ci-dessus.

Parmi les sels métalliques cristallins de métal de terre rare d'acides organiques carboxyliques dans lesquels $x = 1$ dans la formule mentionnée ci-dessus, le cinnamate d'euporium, le 3,5-diméthoxycinnamate d'euporium, le β -(3-pyridyl) acrylate d'euporium, le 2-thiophénecarboxylate d'euporium, le 3-thiophénecarboxylate d'euporium, le m-toluate d'euporium, le p-toluate d'euporium, l'isophtalate de terbium, le téréphtalate de terbium, le picolinate de terbium, le m-toluate de terbium et le p-toluate de terbium ont un rendement de luminescence particulièrement avantageux.

Les sels dopés ont un rendement de luminescence remarquable semblable aux sels cristallins de métal de terre rare des acides carboxyliques organiques mentionnés ci-dessus.

5 Il faut mentionner tout spécialement que le sel dopé a un rendement de luminescence plus élevé que le simple mélange physique ayant la même composition métallique en pourcentage et consistant en un sel cristallin d'un métal de terre rare d'un acide organique carboxylique et en un
 10 sel cristallin métallique d'un acide organique carboxylique tel que représenté par la formule suivante, $x[A(COO)_1]_m L-(1-x)[A(COO)_1]_m M^{2+}$. En outre, quand le rapport de L à M^{2+} du sel dopé est compris dans une gamme particulière, le rendement de luminescence du sel dopé est plus élevé que
 15 celui d'un simple sel métallique cristallin de terre rare d'un acide organique carboxylique, c'est-à-dire que le sel dopé présente très nettement un effet de synergie.

Plus particulièrement comme illustré à la figure 1, généralement dans le cas d'un simple mélange
 20 physique, le rendement de luminescence diminue linéairement au fur et à mesure qu'augmente la teneur de l'élément métallique M (c'est-à-dire que x diminue) comme le montre la courbe E_b qui représente la variation du rendement de luminescence à partir du rendement de luminescence ($E_{x=1}$)
 25 d'un simple sel cristallin de métal de terre rare d'un acide organique carboxylique. Dans le cas du sel dopé préparé suivant l'invention, il est surprenant que le rendement de luminescence soit supérieur à celui obtenu par le simple mélange physique lorsque x satisfait à la rela-
 30 tion $0,04 \leq x < 1$, comme représenté par la courbe E_m du graphique. En outre, quand x est compris dans une autre gamme particulière, le sel dopé suivant l'invention a un effet de synergie notable pour ce qui concerne le rendement de luminescence en comparaison du rendement de luminescence
 35 que l'on peut obtenir par le mélange physique.

C'est ainsi, par exemple, que, comme illustré au graphique, E_m et E_b indique clairement la relation $E_m > E_b$ lorsque le rapport de composition métallique est identique

avec $x = q$ et la relation $E_m > E_{x=1} > E_b$ quand le rapport de composition métallique est le même avec $x = r$.

L'effet suivant l'invention se manifeste seulement quand le sel cristallin dopé est obtenu par la
 5 réaction du radical acide organique carboxylique particulier sur l'élément de terre rare, sur l'élément métallique tel que défini suivant l'invention.

Quand on effectue cette réaction en utilisant des éléments métalliques autres que ceux du groupe défini
 10 par l'invention, le sel obtenu en conséquence n'a qu'une luminescence médiocre ou même absolument pas de luminescence.

En outre, indépendamment du fait que les sels cristallins indépendants des éléments métalliques M^{3+} et M^{2+} n'ont absolument aucune aptitude à la luminescence
 15 (si $M^{3+} = Gd$, il y a un certain niveau de luminescence mais la différence entre le niveau de luminescence de Gd et celui de L est très grand), le sel dopé suivant l'invention manifeste parfois l'effet de synergie en comparaison du simple sel cristallin d'un élément de terre rare L .

Jusqu'ici dans la technique de la céramique, l'association de Sb^{3+} et de Mn^{2+} dans la composition de $(Ca, Sb, Mn^{2+})_5(PO_4)_3(F, Cl)$, l'association de Yb et de Nd dans la composition de $L_{1-x-y}Nd_xYb_yZ$ décrite à la demande de brevet publié au Japon sous le N° 100991/1979, ou
 20 l'association de Ce^{3+} et de Tb^{3+} (G. Blasse et A. Bril, J. Chem. Phys., 51 (8) 3252 (1969), etc.) et parmi les composés organiques des éléments de terre rare, l'association particulière Tb^{3+} et Eu^{3+} en solutions sont réputés avoir provoqué le phénomène de sensibilisation entre les
 30 ions mis en oeuvre et avoir en conséquence augmenté le rendement de luminescence engendré par les éléments métalliques (ou l'élément de terre rare) à partir des associations respectives. Dans chacune de ces associations, les deux éléments constitutifs ont respectivement des niveaux
 35 de luminescence, et la différence de leurs niveaux est toujours petite. Dans le cas du sel dopé suivant l'invention, bien que les éléments M^{3+} et M^{2+} , eux-mêmes à l'exception du gadolinium ne possèdent pas de niveaux de lumines-

cence, le sel dopé formé d'un tel élément métallique en association avec l'élément de terre rare L présente l'effet de synergie particulier décrit ci-dessus. Ceci est vraiment un fait surprenant.

5 Il faut en outre dans le nouveau luminophore à base de sel organique de terre rare suivant l'invention que le sel métallique de terre rare d'un acide organique carboxylique représenté par la formule mentionnée ci-dessus soit un sel cristallin. Certains de ces sels d'acides orga-
10 niques carboxyliques ont un comportement particulier. On a trouvé que la présence et l'absence de ce comportement dépend de la présence et de l'absence d'une structure cristalline. En d'autres termes, même le sel organique de terre rare synthétisé à partir des mêmes matières de départ ne
15 présente pas les caractéristiques de luminescence suivant l'invention quand il a une structure amorphe.

Bien que le détail théorique sous-jacent à la manifestation de telles caractéristiques de luminescence reste encore à élucider, le fait que la présence ou l'absen-
20 ce de la propriété de luminescence dépende de cette différence de structure du sel est vraiment une découverte de pionner. Il est tout à fait intéressant de noter que ce phénomène particulier n'est observé que quand le sel et le sel dopé du radical acide organique carboxylique spécifique
25 mentionné ci-dessus possèdent la structure cristalline. On ne peut obtenir l'effet suivant l'invention que si non seulement le sel a la structure cristalline, mais aussi que si le radical acide organique carboxylique contient un groupe organique ayant au moins trois groupes conjugués
30 capables de se conjuguer au groupe carboxy.

Le nouveau luminophore à base de sel organique de terre rare suivant l'invention est un sel qui satisfait à la relation suivant laquelle le niveau de luminescence E_L de l'élément de terre rare L suivant l'invention est
35 sensiblement égal ou inférieur à l'état donneur E_D du sel cristallin.

Le nouveau luminophore suivant l'invention dans lequel $x = 1$ peut être préparé facilement en soumettant le

sel précité d'un acide organique carboxylique (tel que par exemple un sel de métal alcalin ou un sel d'ammonium) et un sel d'un élément de terre rare L (tel que par exemple un sel soluble dans l'eau ou un sel soluble dans l'alcool) a
5 une réaction d'échange d'ion. Le sel dopé qui satisfait à $0,04 \leq x < 1$ dans la formule mentionnée ci-dessus, peut être préparé facilement de même que dans le cas de $x = 1$ ($Z = L$) en soumettant le sel d'un acide carboxylique et le sel d'un élément de terre rare L et le sel d'un élément métal-
10 lique (M^{3+} et/ou M^{2+}) simultanément à une réaction d'échange d'ion. On peut donner la structure cristalline au luminophore à base de sel organique de métal rare au cours de la réaction d'échange d'ion en ajustant les conditions réactionnelles. Sinon, on peut transformer le produit de
15 réaction qui se trouve à l'état amorphe par un post-traitement pour lui conférer l'état cristallin.

Les divers procédés disponibles à cet effet seront décrits brièvement pour le sel satisfaisant à $x = 1$ ($Z = L$).

20 (1) On peut obtenir un sel cristallin de métal de terre rare d'un acide organique carboxylique en soumettant le sel de métal alcalin précité ou le sel d'ammonium de l'acide organique carboxylique et le sel soluble d'un élément de terre rare L à une réaction d'échange
25 d'ion.

Dans cette réaction, le pH du système réactionnel doit être ajusté entre 2 et 10. Ce procédé permet de préparer le luminophore, à savoir le nouveau sel cristallin de métal de terre rare d'un acide organique carboxylique très facilement en des rendements
30 élevés en comparaison d'autres procédés, quand le pH du système réactionnel est ajusté de préférence entre 3 et 8, et mieux encore entre 3,5 et 7,5. Ce procédé a donc une grande importance du point de vue industriel.
35

(2) On peut obtenir très facilement un sel cristallin d'un métal de terre rare d'un acide organique carboxylique et cela en des rendements très élevés en

laissant sécher un sel amorphe d'un métal de terre rare de l'acide organique carboxylique qui a été obtenu par la réaction d'échange d'ion, mentionnée ci-dessus, entre le sel de métal alcalin mentionné ci-dessus ou le sel d'ammonium mentionné ci-dessus de l'acide organique carboxylique et le sel soluble de l'élément de terre rare L, puis en l'abandonnant ou en l'agitant dans une solution ayant un pH compris entre 1,5 et 8 et mieux en 2 et 7, et mieux encore entre 2,5 et 6,5.

(3) On peut obtenir un sel cristallin d'un métal de terre rare d'un acide organique carboxylique en laissant le sel amorphe de métal de terre rare de l'acide organique carboxylique obtenu comme décrit en (2) ci-dessus à température ambiante pendant une période prolongée ou en le soumettant à un traitement thermique.

(4) On peut préparer un sel cristallin de métal de terre rare d'un acide organique carboxylique en exposant ce sel amorphe de métal de terre rare de l'acide organique carboxylique obtenu comme décrit sous (2) ci-dessus à des rayons ultraviolets.

(5) On peut obtenir en des rendements élevés un sel cristallin d'un métal de terre rare d'un acide organique carboxylique en laissant le sel amorphe de métal de terre rare de l'acide organique carboxylique obtenu comme décrit sous (2) ci-dessus se dissoudre dans un solvant et en le recristallisant par un procédé classique, tout en répétant la recristallisation.

Dans n'importe lequel des procédés mentionnés ci-dessus, on peut obtenir le sel cristallin de métal de terre rare de l'acide organique carboxylique plus efficacement quand la réaction mise en oeuvre est effectuée progressivement à des températures élevées d'une manière convenable.

On peut effectuer avantageusement la préparation du sel en ajustant le pH du système réactionnel par une solution tampon [telle que par exemple, une solution

(chlorure d'ammonium-ammoniaque)).

Il est aussi possible de préparer un sel cristallin d'un métal de terre rare d'un acide organique carboxylique en mettant un oxyde de l'élément de terre rare L à réagir
5 directement sur l'acide organique carboxylique avec application de chaleur.

En variante, on peut effectuer la préparation d'un sel cristallin d'un métal de terre rare d'un acide organique carboxylique en provoquant la saponification
10 entre l'ester de l'acide organique carboxylique et un hydroxyde de l'élément de terre rare L, dans des conditions convenables.

Les sels cristallins de métaux de terre rare d'acides organiques carboxyliques et les sels dopés qui sont
15 obtenus comme décrits ci-dessus, présentent un rendement de luminescence élevé suffisant pour convenir à des applications pratiques. Les rendements de luminescence de ces sels et de ces sels dopés sont toujours très élevés, qu'ils possèdent ou non de l'eau de cristallisation. Comparés aux
20 composés chélatés classiques, ils ont une stabilité thermique, chimique et physique plus grande. Ce sont des luminophores d'un nouveau type, en ce sens que leur résistance aux intempéries est améliorée d'une manière immense, résistance qui constituait le défaut fatal des composés chélatés.

25 Les nouveaux luminophores suivant l'invention ont aussi certains types de propriétés fonctionnelles qui les ont rendus très utiles dans les applications pratiques telles que par exemple un rendement de luminescence très élevé, des degrés d'affinité élevés pour d'autres substances
30 chimiques et ils présentent donc des potentialités et des avantages d'applications extensives en tant que luminophores à performance élevée. En outre, du point de vue commercial, il est tout à fait important et avantageux que la préparation soit simple et facile et permette une production de
35 masse.

Les sels cristallins de métaux de terre rare d'acides organiques carboxyliques et les sels dopés obtenus suivant l'invention ont une luminescence de raie étroite et

fine qui est particulière aux éléments des terres rares.
C'est ainsi par exemple, qu'ils émettent d'une manière efficace de la lumière dans des couleurs particulières tel que le rouge et le vert. Ils sont donc prometteurs dans des
5 domaines de technologies d'harmonisation des couleurs très avancées exigeant une chromacité d'une pureté inhabituelle dont le type est donné par la télévision en couleur et d'autres domaines. En outre, comme ils incorporent du néodyme, substance utile comme matière laser, ils sont
10 très prometteurs comme matière de base dans le domaine de l'optoélectronique.

Le nouveau luminophore suivant l'invention peut émettre après avoir été exposé à diverses formes de source d'excitation. C'est ainsi par exemple, que l'exposition à
15 un bombardement électronique induit la luminescence cathodique. Le faisceau électronique est la même source d'excitation que celle utilisée dans le système de télévision en couleur, par exemple. L'exposition aux rayons X ou aux rayons gamma fait que le luminophore donne la radiolumi-
20 nescence. Un exemple de l'utilisation de cette source d'excitation se trouve dans le luminophore d'intensification pour une pellicule à rayons X. La photoluminescence par exposition à la lumière tel que des rayons ultraviolets servant de source d'excitation pour des lampes éclairantes
25 tel qu'une lampe fluorescente est un autre exemple d'application.

La substance nouvelle suivant l'invention est également prometteuse comme matières luminophores, comme matières éclairantes, comme matières photosensibles, comme
30 matières d'affichage, comme matières sensibilisantes, comme matières photographiques, comme matières d'affichage holographique, comme matières à pouvoir de résolution élevée, comme matières fonctionnelles applicables aux produits en papier et en fibre. On peut aussi l'utiliser comme substance
35 luminescente sous une forme solide ou sous une forme liquide.

Les polymères (matières plastiques) incorporant au moins un luminophore préparé suivant l'invention donnent

naissance à des compositions luminescentes très transparentes, à des compositions luminescentes moulées aux formes et tailles désirées, à des compositions luminescentes ayant de la souplesse, à des compositions luminescentes semblables à
5 des peintures dissoutes dans des solvants, à des compositions luminescentes semblables à des couches revêtues de compositions luminescentes semblables à des peintures, à des compositions luminescentes mélangées de pigments, de peintures, etc., à des compositions luminescentes revêtues
10 de ces compositions luminescentes et à des papiers et fibres luminescents revêtus ou imprégnés de ces compositions luminescentes. Les compositions luminescentes obtenues en revêtant des matières telles que du papier, du verre et des matières plastiques, des luminophores suivant
15 l'invention avec un liant plastique convenable émettent efficacement des couleurs lumineuses telles que le vert et le rouge qui sont particulières aux éléments des terres rares.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

20 Le rendement de luminescence mentionné dans ces exemples est déterminé comme décrit ci-dessous.

Des échantillons des sels de métaux de terre rare de sels dopés d'un acide organique carboxylique utilisés dans des exemples donnés sont tamisés pour en séparer une
25 partie de particules dont la granulométrie est comprise entre 0,035 millimètres et 0,025 millimètres. La poudre du luminophore à base du sel organique de terre rare précité telle que décrite ci-dessus est étalée d'une manière homogène et uniforme en une épaisseur de 30 à 40 microns sur
30 une plaque en quartz non fluorescente (3 cm x 5 cm), ayant une épaisseur de 3 mm et on fixe la couche de poudre étalée en position en la recouvrant d'une autre plaque de quartz non fluorescente (3 cm x 5 cm), ayant une épaisseur de 3 mm. On dirige la longueur d'onde d'excitation optimale pour
35 l'échantillon sur la surface de la plaque en quartz non fluorescente, et on détermine le rendement de luminescence de l'échantillon suivant la définition donnée ci-dessous.

Suivant l'invention, le rendement de luminescence

est indiqué par le rapport du nombre de photons émis par le luminophore donné au nombre de photons absorbés par ce même luminophore. En général, ce rapport est compris entre 0% et 100%. Cette valeur augmente en proportion directe des performances d'un luminophore. Dans l'expression "rendement de luminescence" on entend dans le présent mémoire le rendement quantique relatif de l'échantillon donné par rapport à l'échantillon standard dont le rendement quantique absolu est connu tel que mentionné dans A. Bril et W. Hoekstra, Philips Research Reports 16, 356 (1961) et A. Bril et W. van Meurs-Hoekstra, Philips Research Reports 19, 296 (1964). Il est défini de la manière suivante :

$$\text{Rendement de luminescence (\%)} = \frac{\text{Rendement quantique relatif}}{\left(\frac{F_x}{F_{st}}\right) \cdot Q_{st}} \times \frac{1 - r_{st}}{1 - r_x} \quad (1)$$

dans laquelle,

F est la surface d'intégration du spectre d'émission corrigé

Q est le rendement quantique absolu

st est l'échantillon standard

x est l'échantillon d'essai inconnu

r est la réflectance

Les échantillons standard utilisés pour des tests donnés sont choisis à partir de ceux indiqués au tableau 1 ci-dessous de manière à s'adapter aux buts particuliers des essais.

Tableau 1

Echantillon standard	Couleur de luminescence	Région de longueur d'onde d'excitation 250 à 270 nm	
		Rendement quantique	Réflectance
NBS1026, CaWO_4 ; Pb	Bleu	75(%)	5(%)
30 NBS1028, Zn_2SiO_4 ; Mn	Vert	68	6
NBS1029, CaSiO_3 ; Pb, Mn	Rouge	68	11

Les échantillons utilisés pour la mesure sont toujours sous forme pulvérulente ayant un diamètre de particule compris entre 0,030 mm et 0,025 mm. Dans la mesure du rendement de luminescence effectuée suivant l'invention

la réabsorption de luminescence par les échantillons est considérée comme négligeable tant pour les échantillons d'essai que pour les échantillons standard.

On utilise les valeurs des rendements quantiques et des réflectances des échantillons standard qui sont indiquées au tableau 2. Comme longueur d'onde d'excitation, on utilise la longueur d'onde 254 nm pour les échantillons standard et on choisit les longueurs d'onde maximales variables pour les échantillons d'essai.

On effectue la mesure à l'aide d'un spectrofluorophotomètre absolu à enregistrement auto-corrigé (Modèle RF-502, de la Société Shimadzu) en utilisant une lampe au xénon comme source lumineuse.

Pendant la mesure, on maintient la partie de mesure de l'instrument sous atmosphère d'azote gazeux ou d'argon gazeux à une température de 25°C. La largeur de la fente et toutes autres conditions des essais sont les mêmes, à la fois pour les échantillons standard et pour les échantillons d'essai.

Les réflectances des échantillons d'essai sont déterminées à l'aide du spectrofluorophotomètre auto-enregistreur à double faisceau Perkin Elmer 13U, muni d'un dispositif de réflexion diffuse. On mesure les réflectances des échantillons d'essai alors que l'oxyde de magnésium constitue l'échantillon standard par le procédé au double faisceau et on applique la formule (1).

Exemple 1 :

On prépare du cinnamate d'euporium cristallin par les procédés différents (A) et (D), indiqués ci-dessous.

(A) On dissout 1,60 g d'hydroxyde de sodium dans 300 ml d'eau purifiée. Dans la solution aqueuse obtenue, on dissout à fond 6,06 g d'acide cinnamique (pureté de 99,9%, indice de conjugaison 4) tout en agitant pour obtenir une solution aqueuse de cinnamate de sodium. On ajuste le pH de cette solution aqueuse à 11,0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,1N. Ensuite, on ajoute peu à peu, tout en agitant une solution aqueuse de chlorure d'euporium obtenue à

l'avance en dissolvant à fond 5,0 g de chlorure d'euporium ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,99%) dans 100 ml d'eau purifiée, dans la solution aqueuse de cinnamate de sodium mentionnée ci-dessus en opérant à température ambiante. On obtient en conséquence un sel blanc de cinnamate d'euporium $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})\text{CHCOO})_3\text{Eu}$ sous la forme d'un précipité. Ensuite, on règle le pH de la solution réactionnelle à 5,0 par de l'acide chlorydrique 0,1N puis on agite bien. On sépare le cinnamate d'euporium ainsi obtenu à l'aide d'un filtre en verre on lave à fond par 500 ml d'eau purifiée et on sèche sous vide entre 80 et 100°C pendant 20 à 24 heures.

Le cinnamate d'euporium ainsi obtenu à la longueur d'onde maximale d'excitation à 335 nm environ, présente la luminescence rouge particulière à l'euporium à la longueur d'onde d'émission principale de 615 nm environ et a un rendement de luminescence de 82%.

Quand on détermine le spectre infrarouge du cinnamate d'euporium à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge, Modèle 295, fourni par Hitachi, on a les pics suivants.

3060 cm^{-1} (w) , 2930 cm^{-1} (w) , 1640 cm^{-1} (s) , 1580 cm^{-1} (w)
 1500 cm^{-1} (vs) , 1450 cm^{-1} (s) , 1400 cm^{-1} (vs) ,
 1330 cm^{-1} (w) , 1295 cm^{-1} (m) , 1244 cm^{-1} (s) , 1205 cm^{-1} (w)
 1080 cm^{-1} (w) , 985 cm^{-1} (s) , 930 cm^{-1} (w) , 880 cm^{-1} (m)
 855 cm^{-1} (w) , 780 cm^{-1} (s) , 740 cm^{-1} (s) , 730 cm^{-1} (m)
 (Note) w = faible, m = moyen, s = fort, vs = très fort, sh = épaulement

Quand on détermine la diffraction de poudre aux rayons X du cinnamate d'euporium sur un diffractomètre à rayons X, Rota-Flex de Rigaku Denki, on constate que le cinnamate d'euporium présente un réseau de diffraction cristallin. La distance d principale est donnée au tableau 4.

Lorsque l'on fait subir au cinnamate d'euporium une calorimétrie à balayage différentiel, à l'aide d'un appareil, Modèle 2 de Perkin-Elmer, on trouve des pics endothermiques à 556,5°K et à 577°K.

(B) Dans 100 ml d'eau purifiée on dissout à fond 5 g de chlorure d'euporium ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,99%). En réglant le pH de la solution aqueuse obtenue à 1,2 à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorydrique 0,1N, on prépare une solution aqueuse de chlorure d'euporium.

Puis on ajoute peu à peu en agitant continuellement dans la solution aqueuse de chlorure d'euporium précitée une solution aqueuse de cinnamate de sodium obtenue à l'avance en dissolvant 1,64 g d'hydroxyde de sodium dans 300 ml d'eau purifiée, puis en dissolvant 6,06 g d'acide cinnamique (pureté 99,9%, indice de conjugaison 4) à fond dans la solution obtenue. On obtient en conséquence un sel blanc de cinnamate d'euporium sous la forme d'un précipité. On ajuste ensuite le pH de la solution réactionnelle à 6,5 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,1N ajoutée tout en agitant bien.

On sépare le cinnamate d'euporium ainsi préparé par filtration, on le lave à fond par 500 ml d'eau purifiée puis on le sèche sous vide en 80°C et 100°C pendant 20 à 24 heures.

Le cinnamate d'euporium ainsi obtenu a le même spectre infrarouge, le même réseau de diffraction de poudre aux rayons X et les mêmes pics endothermiques en calorimétrie à balayage différentiel que celui obtenu par le procédé (A).

Il présente aussi la luminescence rouge forte particulière à l'euporium et il a la même longueur d'onde maximale d'excitation et le même rendement de luminescence que le cinnamate d'euporium obtenu par le procédé (A).

(C) On prépare une solution aqueuse de cinnamate de sodium en dissolvant 1,64 g d'hydroxyde de sodium dans 300 ml d'eau purifiée, puis en ajoutant à la solution aqueuse obtenue 6,06 g d'acide cinnamique (pureté 99,9%, indice de conjugaison 4) tout en agitant. On règle le pH de cette solution aqueuse à

11,0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,1N. On ajoute ensuite peu à peu tout en agitant et en opérant à température ambiante à la solution aqueuse de cinnamate de sodium précitée une solution aqueuse de chlorure d'euporium obtenue à l'avance en dissolvant à fond 5,0 g de chlorure d'euporium ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,99%) dans 100 ml d'eau purifiée, et on précipite ainsi un produit de réaction blanc. A cet instant, la solution réactionnelle a un pH de 10,2. On sépare ensuite le produit précipité par filtration, on le lave à fond par 500 ml d'eau purifiée et on le sèche sous vide en 80°C et 100°C pendant 20 à 24 heures.

On abandonne le produit ainsi préparé dans une chambre à température constante comprise entre 20°C et 35°C, pendant 150 à 180 jours. Le spectre infrarouge, le réseau de diffraction de poudre aux rayons X et les pics endothermiques en calorimétrie à balayage différentiel, du cinnamate d'euporium cristallin ainsi formé sont absolument les mêmes que ceux du cinnamate d'euporium cristallin préparé par le procédé (A). Le cinnamate d'euporium cristallin préparé a la luminescence rouge particulière à l'euporium et a la même longueur d'onde maximale d'excitation et le même rendement de luminescence que le cinnamate d'euporium préparé par le procédé (A).

(D) On sèche le précipité obtenu par le procédé (C) sous vide entre 80°C et 100°C pendant 20 à 24 heures, puis on le met dans 500 ml d'eau purifiée et, tout en agitant, on ajuste le pH à 5 par de l'acide chlorydrique 0,1N, puis on soumet à une agitation continue pendant deux à trois heures, on sépare le précipité par filtration et on le lave à fond par 800 ml d'eau purifiée. Le spectre infrarouge, le réseau de diffraction de poudre aux rayons X et les pics endothermiques de calorimétrie par balayage différentiel, du cinnamate d'euporium préparé par ce processus de cristallisation qui vient d'être décrit sont exactement les mêmes

- que ceux du cinnamate d'euporium cristallin préparé par le procédé (A). Ce cinnamate d'euporium a la luminescence rouge particulière à l'euporium et a la même longueur d'onde maximale d'excitation et le même rendement de luminescence que le cinnamate d'euporium préparé par le procédé (A).

Exemples 2 à 5 et exemples comparatifs 1 et 2 :

Dans 300 ml d'eau purifiée on dissout 1,64 g d'hydroxyde de sodium. Dans la solution aqueuse obtenue on dissout à fond, tout en agitant, 6,06 g d'acide cinnamique (pureté 99,9%, indice de conjugaison 4) pour obtenir une solution aqueuse de cinnamate de sodium. A cette solution aqueuse, on ajoute peu à peu, à température ambiante tout en agitant une solution aqueuse de chlorure d'euporium préparée à l'avance en dissolvant à fond 5,0 g de chlorure d'euporium ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,99%) dans 100 ml d'eau purifiée. Pendant la réaction, on règle le pH de la solution réactionnelle à une valeur variable indiquée au tableau 2. On soumet ensuite la solution réactionnelle à une agitation intense et continue, puis on filtre. Ensuite on lave à fond le produit de réaction séparé par 500 ml d'eau purifiée et sèche sous vide entre 80°C et 100°C pendant 20 à 24 heures. On obtient les produits énumérés au tableau 2.

On mesure le rendement de luminescence des produits immédiatement après le séchage sous vide. Les résultats sont donnés au tableau 2.

Tableau 2

		pH	Rendement de luminescence (%)
30	Exemple comparatif 1	1,5	0 Note 1)
	Exemple 2	2,8	8,5
	Exemple 3	4,5	82
	Exemple 4	7,0	82
	Exemple 5	9,0	7,0
35	Exemple comparatif 2	10,2	0,05

Note 1) Il ne se forme pas de cinnamate d'euporium.

Exemple 6 et exemple comparatif 3 :

On soumet les produits de cinnamate d'euporium obtenus à l'exemple 4 et à l'exemple comparatif 2 à des essais de diffraction de poudre de rayons X, et de calorimétrie à balayage différentiel en suivant le processus de l'exemple 1-(A). Les résultats obtenus sont donnés au tableau 3.

Tableau 3

	Cinnamate d'euporium utilisé	distance d d(Å) I/I ₀	Calorimétrie à balayage différentiel (°K)
10	Exemple 6 Exemple 4	11,407 100	556,5 , 577 (Les deux pics endothermiques)
		6,600 45	
		5,691 40	
		4,495 17	
		4,305 30	
		3,151 12	
15		2,622 12	
		2,144 10	
		2,038 15	
20	Exemple comparatif 3 Exemple comparatif 2	Pas de pic de diffraction entre d = 1,542 et d = 17,673(Å) (structure amorphe)	Pas de pic jusqu'à 723°K

Exemple 7 :

On prépare une solution aqueuse de cinnamate de sodium en dissolvant 1,638 g d'hydroxyde de sodium dans 25 300 ml d'eau purifiée, puis en dissolvant à fond 6,065 g d'acide cinnamique (indice de conjugaison = 4), tout en agitant dans la solution aqueuse obtenue. On ajuste le pH de cette solution aqueuse à 11,0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,1N. On ajoute ensuite sous agita- 30 tion à la solution aqueuse de cinnamate de sodium précitée, et en opérant à température ambiante une solution aqueuse mixte de chlorure de lanthane et de chlorure d'euporium, obtenue en dissolvant à fond 2,0 g de chlorure d'euporium (EuCl₃·6H₂O; pureté 99,9%) et 2,893 g de chlorure de

lanthane ($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%) dans 100 ml d'eau purifiée. On obtient en conséquence un sel dopé blanc sous la forme d'un précipité. On règle le pH de la solution réactionnelle à 5,0 par de l'acide chlorydrique 0,1N, puis
5 on agite bien. On sépare le sel dopé de l'acide cinnamique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}$)₃(Eu_{0,4}La_{0,6}), à l'aide d'un filtre en verre, on le lave à fond par 500 ml d'eau purifiée, et on le sèche sous vide entre 80°C et 100°C pendant 20 à 24 heures.

Le sel dopé ainsi obtenu présente très nettement
10 la luminescence rouge particulière à l'euporium à la longueur d'onde principale de luminescence d'environ 615 nm, et à un rendement de luminescence de 86%.

Quand on soumet le sel dopé à une diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction
15 cristallin. La distance d est donnée au tableau 4.

Exemple comparatif 4 :

On prépare une solution aqueuse de cinnamate de sodium en dissolvant 1,698 g d'hydroxyde de sodium dans 300 ml d'eau purifiée, puis en dissolvant à fond 6,289 g
20 d'acide cinnamique (indice de conjugaison = 4), tout en agitant dans la solution aqueuse obtenue. On règle le pH de cette solution aqueuse à 11,0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,1N. On ajoute ensuite, tout en agitant à la solution aqueuse de cinnamate de sodium précitée
25 en opérant à température ambiante, une solution aqueuse de chlorure de lanthane, préparée en dissolvant à fond 5,0 g de chlorure de lanthane ($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%) dans 100 ml d'eau purifiée. On obtient en conséquence un cinnamate de lanthane blanc ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}$)₃La sous la forme
30 d'un précipité. On ajuste le pH de la solution réactionnelle à 5,0 par de l'acide chlorydrique 0,1N et on agite bien. On sépare le cinnamate de lanthane ainsi obtenu à l'aide d'un filtre en verre, on le lave à fond par 500 ml d'eau purifiée puis on le sèche sous vide entre 80°C et 100°C pendant 20 à
35 24 heures.

Quand on expose le cinnamate de lanthane obtenu comme décrit ci-dessus à une lumière de 240 nm à 400 nm, on n'observe pas du tout de luminescence.

Quand on l'essaie pour ce qui concerne la diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin. La distance d est telle qu'indiquée au tableau 4.

5 Exemple comparatif 5 :

On prépare du cinnamate d'euporium $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu]$, en suivant le processus de l'exemple comparatif 4 si ce n'est que la quantité d'hydroxyde de sodium passe de 1,698 g à 1,132 g, que la quantité d'acide cinnamique passe de 6,289 g à 4,193 g et que l'on remplace 5,0 g de chlorure de lanthane par 3,456 g de chlorure d'euporium ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$; pureté 99,9%). Puis on met la quantité totale de cinnamate de lanthane obtenue comme décrit à l'exemple comparatif 4, la quantité totale de cinnamate d'euporium décrite ci-dessus dans un appareil de mélange de poudre en agate, et on mélange bien jusqu'à obtention d'un mélange homogène. On obtient donc un mélange physique de 0,6 partie en poids de cinnamate de lanthane, et de 0,4 partie en poids de cinnamate d'euporium; $[0,6(C_6H_5CH=CHCOO)_3La-0,4(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu]$.

20 Ce mélange présente la luminescence rouge particulière à l'euporium à 615 nm environ et a un rendement de luminescence de 30%.

Quand on fait l'essai de diffraction de poudre aux rayons X pour ce mélange, il présente un réseau de diffraction cristallin dû aux sels constituants. La distance d est telle qu'indiquée au tableau 4.

Tableau 4

	Cinnamate de lanthane		Sel dopé		Sel mixte		Cinnamate d'euporium	
	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
30	11,481	(100)	11,436	(100)	11,407	(100)	11,407	(100)
	6,583	(37)	6,578	(48)	6,583	(36)	6,598	(40)
	5,698	(31)	5,695	(41)	5,691	(31)	5,691	(35)
	4,529	(12)	4,495	(17)	4,520	(13)	4,495	(15)
					4,488	(9)		
35	4,301	(25)	4,297	(33)	4,299	(26)	4,305	(30)
	3,939	(7)			3,934	(4)		

5		3,917 (10)		
	3,795 (4)	3,786 (6)	3,903 (6)	3,897 (7)
	3,712 (4)		3,786 (5)	3,784 (5)
			3,708 (2)	
		3,648 (3)		
			3,610 (4)	3,609 (4)
	3,284 (6)	3,278 (6)	3,278 (2)	3,278 (5)
	3,153 (9)	3,148 (10)	3,153 (8)	3,151 (10)

Exemple 8 :

10 On prépare un sel dopé d'acide cinnamique
 $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,5}Y_{0,5})]$, en suivant le processus de
l'exemple 1, si ce n'est que la quantité d'euprium passe
de 2,0 g à 2,5 g et que l'on remplace 2,893 g de chlorure
de lanthane par 2,07 g de chlorure d'yttrium ($YCl_3 \cdot 6H_2O$;
15 pureté 99,9%).

Le sel dopé ainsi préparé présente la lumines-
cence rouge particulière à l'euprium à 616 nm environ et
a un rendement de luminescence de 93 %.

Quand on fait subir à ce sel dopé un essai de
20 diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau
de diffraction cristallin. La distance d est telle qu'indi-
quée ci-dessous.

	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
	11,481	100	3,909	10
25	6,607	40	3,798	3
	5,717	29	3,610	7
	4,479	21	3,282	3
	4,309	21	3,156	7

Exemple comparatif 6 :

30 On prépare du cinnamate d'yttrium $(C_6H_5CH)CHCOO)_3$
Y, en suivant le processus de l'exemple comparatif 4, si ce
n'est que l'on remplace 5,0 g de chlorure de lanthane par
4, 292 g de chlorure d'yttrium ($YCl_3 \cdot 6H_2O$; pureté 99,9%).

Quand on soumet le cinnamate d'yttrium ainsi obtenu à une lumière de 240 nm à 400 nm, on n'observe pas du tout la luminescence due à l'yttrium.

Quand on soumet ce sel à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin. La distance d est telle qu'indiquée ci-dessous.

	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
	13,060	100	4,461	41
	11,586	77	4,336	4
10	9,007	37	3,958	36
	8,393	40	3,888	11
	6,530	80	3,782	8
	5,776	17	3,677	17
	5,512	18	3,278	10
15	5,152	12	3,132	10
	4,671	21		

Exemple comparatif 7 :

On prépare du cinnamate d'euporium, $(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu$, en suivant le processus de l'exemple comparatif 4, si ce n'est qu'on remplace 5,0 g de chlorure de lanthane par 5,185 g de chlorure d'euporium ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$; pureté 99,9%). Puis on place la quantité totale de cinnamate d'yttrium, $(C_6H_5CH=CHCOO)_3Y$, obtenue comme décrit à l'exemple comparatif 6 et la quantité totale de cinnamate d'euporium décrite ci-dessus dans un appareil à mélanger les poudres en agate et on mélange intimement jusqu'à obtention d'un mélange homogène. On obtient en conséquence un mélange physique consistant en 0,5 partie de cinnamate d'euporium et en 0,5 partie de cinnamate d'yttrium;

0,5 $(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu$ - 0,5 $(C_6H_5CH=CHCOO)_3Y$

Le mélange ainsi obtenu a la luminescence rouge particulière à l'euporium à 615 nm environ et a un rendement de luminescence de 38%.

Quand on soumet ce mélange à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il a un réseau de diffraction cristallin dû aux sels constituants. La distance d est telle qu'indiquée ci-dessous.

33

	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	(I/I ₀)
	13,192	12	4,466	28
	11,436	100	4,291	24
	9,007	5	3,986	4
5	8,409	5	3,900	13
	6,568	27	3,787	5
	5,687	33	3,610	12
	5,512	4	3,278	7
	5,155	2	3,150	12
10	4,671	4		

Exemples 9 à 17 et exemple comparatif 8 :

Tableau 5

	Exemple N°	Essai N°	Chlorure d'euporium	Chlorure de Gadolinium
	9	1	4,25 g	0,761 g
15	10	2	3,5 g	1,552 g
	11	3	3,0 g	2,029 g
	12	4	2,5 g	2,536 g
	13	5	2,0 g	3,043 g
	14	6	1,5 g	3,551 g
20	15	7	1,0 g	4,058 g
	16	8	0,5 g	4,565 g
	17	9	0,3 g	4,768 g
	Exemple comparatif 8	10	0,15 g	4,920 g

25 Les diverses quantités de chlorure d'euporium et de chlorure de gadolinium (toutes deux sous la forme de l'hexahydrate et d'une pureté de 99,9%) indiquées aux essais N° 1 à 10 sont dissoutes à fond, chacune dans 100 ml d'eau purifiée pour obtenir des solutions aqueuses mixtes, 30 indiquées d'une manière correspondante aux essais N° 1 à 10, respectivement. On fait réagir les diverses solutions aqueuses mixtes 1 à 10, mentionnées ci-dessus, chacune suivant le processus de l'exemple 7 sur une solution aqueuse de cinnamate de sodium obtenue en dissolvant 1,638 g

d'hydroxyde de sodium dans 300 ml d'eau purifiée puis on traite la solution aqueuse obtenue par 6,065 g d'acide cinnamique (indice de conjugaison = 4) en suivant exactement le processus de l'exemple 7. On obtient en conséquence des sels dopés énumérés au tableau 6. Les sels dopés présentent toujours la luminescence rouge à la longueur d'onde principale d'émission de 615 nm environ. Les rendements de luminescence trouvés pour les sels dopés sont également indiqués au tableau 6. La variation du rendement de luminescence en fonction de la composition X est indiquée par la courbe a au graphique de la figure 2. Quand on soumet les sels dopés à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, ils présentent un réseau de diffraction cristallin.

Tableau 6

Exemple	Sel dopé	Rendement de luminescence
9	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,85}Gd_{0,15})$	93,2%
10	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,70}Gd_{0,30})$	97,6%
11	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,60}Gd_{0,40})$	93,2%
12	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,50}Gd_{0,50})$	94,0%
13	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,40}Gd_{0,60})$	84,5%
14	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,30}Gd_{0,70})$	76,8%
15	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,20}Gd_{0,80})$	49,5%
16	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,10}Gd_{0,90})$	23,0%
17	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,06}Gd_{0,94})$	8,2%
Exemple comparatif 8	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,03}Gd_{0,97})$	2,5%

Exemples comparatifs 9 à 18 :

Tableau 7

Exemple compara- tif N°	Essai N°	Avec le chlorure d'euporium		Avec le chlorure de gadolinium	
		Acide cinnamique	NaOH	Acide cinnamique	NaOH
5	9	5,155g	1,392g	0,910g	0,246g
	10	4,246g	1,146g	1,820g	0,491g
	11	3,639g	0,983g	2,426g	0,655g
	12	3,033g	0,819g	3,033g	0,819g
10	13	2,426g	0,655g	3,639g	0,983g
	14	1,820g	0,491g	4,246g	1,146g
	15	1,213g	0,328g	4,852g	1,310g
	16	0,607g	0,164g	5,459g	1,474g
15	17	0,364g	0,098g	5,701g	1,539g
	18	0,182g	0,049g	5,883g	1,588g
Exemple N° 1-(A)		6,065g	1,638g	0g	0g

On prépare des solutions aqueuses de cinnamate de sodium en traitant les diverses quantités d'acide cinnami-
 20 que et d'hydroxyde de sodium énumérées aux essais n° 1 à 10 au tableau 7 en suivant le processus de l'exemple 1. Puis en suivant le processus de l'exemple comparatif 4, on traite respectivement ces solutions aqueuses de cinnamate de sodium par des solutions aqueuses de chlorure d'euporium et
 25 par des solutions aqueuses de chlorure de gadolinium préparées en dissolvant à fond les diverses quantités de ces chlorures, énumérés aux essais n° 1 à 10 au tableau 5 dans 50 ml d'eau purifiée. En conséquence, on obtient des cinnamates d'euporium $(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu$ et des cinnamates de
 30 gadolinium $(C_6H_5CH=CHCOO)_3Gd$, respectivement. Les dix jeux de cinnamate d'euporium et de cinnamate de gadolinium obtenus comme décrit ci-dessus sont placés chacun dans un appareil à mélanger les poudres en agate et mélangées intimement jusqu'à obtention d'un mélange homogène. On obtient
 35 ainsi les mélanges physiques énumérés au tableau 8. Ces sels mixtes présentent toujours la luminescence rouge à la longueur d'onde principale d'émission de 615 nm environ.

Les rendements de luminescence de ces mélanges sont également indiqués au tableau 8. La variation du rendement de luminescence en fonction de la composition x est indiquée par la courbe b du graphique de la figure 2. Quand on soumet les sels mixtes à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, ils présentent des réseaux de diffraction cristallins dûs aux sels constituants.

Tableau 8

Exemple comparatif N°	Sel mixte	Rendement de luminescence
9	0,85(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,15(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	64,3%
10	0,70(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,30(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	55%
11	0,60(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,40(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	40,5%
12	0,50(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,50(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	33%
13	0,40(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,60(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	29,5%
14	0,30(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,70(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	21,5%
15	0,20(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,80(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	14,2%
16	0,10(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,90(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	8%
17	0,06(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,94(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	4%
18	0,03(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu- 0,97(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Gd	2%
Exemple N° 1-(A)	(C ₆ H ₅ CH=CHCOO) ₃ Eu	82%

Exemple 18 :

On prépare une solution aqueuse de cinnamate de sodium en dissolvant 1,638 g d'hydroxyde de sodium dans 300 ml d'eau purifiée, puis en agitant 6,065 g d'acide cinna-

mique (indice de conjugaison = 4) dans la solution obtenue jusqu'à dissolution totale. On ajuste le pH de cette solution aqueuse à 11,0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,1N. Puis on ajoute peu à peu, tout en agitant et
 5 en opérant à température ambiante à la solution aqueuse de cinnamate de sodium précitée une solution aqueuse mixte de chlorure d'euporium, de chlorure de lanthane et de chlorure d'yttrium préparée en mélangeant intimement 3,0 g de chlorure d'euporium ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%), 1,447 g de
 10 chlorure de lanthane ($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%) et 0,414 g de chlorure d'yttrium ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%) dans 100 ml d'eau purifiée. On obtient en conséquence un sel dopé blanc sous la forme d'un précipité. On règle le pH de la solution réactionnelle à 5,0 par de l'acide chlorydrique 0,1N, puis
 15 on agite beaucoup. On sépare le sel dopé obtenu de l'acide cinnamique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3(\text{Eu}_{0,6}\text{La}_{0,3}\text{Y}_{0,1})$ à l'aide d'un filtre en verre, on lave bien par 500 ml d'eau purifiée, puis on sèche sous vide entre 80°C et 100°C pendant 20 à 24 heures.

20 Le sel dopé ainsi obtenu présente nettement la luminescence rouge particulière à l'euporium, à la longueur d'onde principale d'émission de 615 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 91%.

Quand on soumet le sel dopé à un essai de
 25 diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

Exemple 19 :

On prépare un sel dopé de l'acide cinnamique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO})_3(\text{Eu}_{0,7}\text{Y}_{0,3})$, en suivant le processus de
 30 l'exemple 7, si ce n'est que la quantité de chlorure d'euporium passe de 2,0 g à 3,5 g et que l'on remplace 2,893 g de chlorure de lanthane par 1,242 g de chlorure d'yttrium ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%).

Le sel dopé obtenu présente nettement la lumi-
 35 nescence rouge particulière à l'euporium, à la longueur d'onde de 615 nm environ. Le rendement de luminescence est de 92%. Quand on soumet le sel dopé à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffrac-

tion cristallin.

Exemples 20 à 23 ET Exemple comparatif 19 :

Tableau 9

5	Exemple n°	Essai N°	Chlorure d'euprium	Chlorure de lanthane
	20	1	2,5g	2,411g
	21	2	1,75g	3,134g
	22	3	0,75g	4,099g
	23	4	0,2g	4,629g
10	Exemple compara- tif 19	5	0,1g	4,726g

Des solutions aqueuses mixtes, des essais N° 1 à 5 énumérés au tableau 9 sont obtenues en dissolvant à fond les diverses quantités de chlorure d'euprium et de chlorure de lanthane (toujours des hexahydrates; pureté 99,9%) indiquées respectivement dans le même tableau, chacun dans 100 ml d'eau purifiée. Les solutions aqueuses mixtes N° 1 à 5, énumérées ci-dessus sont chacune mises à réagir suivant le processus de l'exemple 7, sur une solution aqueuse de cinnamate de sodium obtenue en dissolvant 1,638 g d'hydroxyde de sodium dans 300 ml d'eau purifiée, puis en traitant la solution aqueuse obtenue par 6,065 g d'acide cinnamique (indice de conjugaison = 4) en suivant exactement le processus de l'exemple 7. On obtient en conséquence des sels dopés énumérés au tableau 10. Les sels dopés présentent toujours la luminescence rouge à la longueur d'onde principale d'émission de 615 nm, environ. Les rendements de luminescence de ces sels dopés sont également indiqués au tableau 10. Quand on soumet ces sels dopés à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, ils présentent un réseau de diffraction cristallin.

Tableau 10

Exemple	Sel dopé	Rendement de luminescence
20	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,5}La_{0,5})$	91,5%
21	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,35}La_{0,65})$	83,0%
22	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,15}La_{0,85})$	32,3%
23	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,04}La_{0,96})$	5,8%
Exemple comparatif 19	$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,02}La_{0,98})$	1,5%

Exemple 24 :

- 10 On prépare un sel dopé d'acide p-toluique
 $(p-CH_3C_6H_4COO)_3(Eu_{0,4}La_{0,6})$, en suivant le processus de
l'exemple 7, si ce n'est qu'on remplace 6,065 g d'acide
cinnamique par 5,573 g d'acide p-toluique (indice de con-
jugaison 3). Le sel dopé présente nettement la luminescence
15 rouge particulière à l'euporium à la longueur d'onde prin-
cipale d'émission de 615 nm, environ. Le rendement de lumi-
nescence est de 39%.

Quand on soumet le sel dopé à un essai de diffrac-
tion de poudre aux rayons X, il présente un réseau de
20 diffraction cristallin.

Exemple 25 :

- On prépare du p-toluate d'euporium $(p-CH_3C_6H_4COOH)_3Eu$ en suivant le processus de l'exemple 1 - (A), si
ce n'est que l'on remplace 6,06 g d'acide cinnamique par
25 5,57 g d'acide p-toluique (indice de conjugaison = 3;
pureté 99,9%).

Le p-toluate d'euporium ainsi obtenu présente
la longueur d'onde d'excitation maximale à 312 nm environ.
Il présente nettement la luminescence rouge particulière à
30 l'euporium, à la longueur d'onde principale d'émission de
615 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 36%.
Son spectre infrarouge présente les pics suivants.

$3040cm^{-1}(w)$, $2930cm^{-1}(w)$, $1610cm^{-1}(m)$, $1590cm^{-1}(m)$
 $1520cm^{-1}(s)$, $1410cm^{-1}(vs)$, $1390cm^{-1}(sh)$, $1295cm^{-1}(w)$

40

1180cm⁻¹(m), 1140cm⁻¹(m), 1020cm⁻¹(w), 860cm⁻¹(m)
790cm⁻¹(m), 760cm⁻¹(s)

Quand on soumet le p-toluate d'euporium à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un
5 réseau de diffraction cristallin. Les distances d sont les suivantes.

	D(Å).	I/I ₀
	11,946	95
	11,632	100
10	6,758	16
	5,945	18
	5,791	30
	4,439	16

Quand on soumet le sel à une calorimétrie par
15 balayage différentiel, il présente un pic endothermique à 545°K.

Exemple 26 :

On prépare un sel dopé d'acide m-toluique
(m-CH₃C₆H₄COO)₃(Eu_{0,6}Y_{0,4}), en suivant le processus de
20 l'exemple 7, si ce n'est qu'on remplace 6,065 g d'acide cinnamique par 5,573 g d'acide m-toluique (indice de conjugaison = 3), et que l'on fait passer la quantité de chlorure d'euporium de 2,0 g à 3,0 g, et que l'on remplace 2,893 g de chlorure de lanthane par 1,656 g de chlorure
25 d'yttrium (YCl₃.6H₂O; pureté 99,9%). Le sel dopé obtenu présente nettement la luminescence rouge particulière à l'euporium, à la longueur d'onde d'émission principale de 615 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 40,5%. Quand on soumet le sel dopé à un essai de diffrac-
30 tion de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

Exemple 27 :

On prépare du m-toluate d'euporium, (m-CH₃C₆H₄COO)₃Eu, en suivant le processus de l'exemple 25, si ce
35 n'est que l'on remplace l'acide p-toluique par l'acide m-toluique (indice de conjugaison = 3).

Le m-toluate d'euporium obtenu présente nettement la luminescence rouge particulière à l'euporium, à la

longueur d'onde principale d'émission de 615 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 35%. Quand on soumet le sel dopé à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, et à une calorimétrie par balayage différentiel, il présente 5 à la fois un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemples 28 à 31 et exemple comparatif 20 :

Tableau 11

10	Exemple n°	Essai n°	Chlorure de terbium	Chlorure de Gadolinium
	28	1	3,5g	1,493g
	29	2	2,5g	2,489g
	30	3	1,5g	3,484g
	31	4	0,5g	4,480g
15	Exemple comparatif 20	5	0,15g	4,828g

On obtient les sels dopés énumérés au tableau 12 en suivant le processus de l'exemple 20, si ce n'est que 20 l'on remplace les diverses quantités de chlorure d'europium et de chlorure de lanthane indiquées aux essais N° 1 à 5, au tableau 9, par les diverses quantités de chlorure de terbium et de chlorure de gadolinium (toujours des hexahydrates; pureté 99,9%) indiquées aux essais N° 1 à 5, au 25 tableau 10, respectivement, et que l'on remplace 6,065 g d'acide cinnamique par 5,469 g d'acide p-toluique et que l'on fait passer la quantité d'hydroxyde de sodium de 1,638 g à 1,607 g. Les sels dopés obtenus présentent toujours la luminescence verte à la longueur d'onde d'émission 30 principale de 543 nm, environ. Les rendements luminescents sont également indiqués au tableau 12.

Tableau 12

Exemple	Sels dopés	Rendement de luminiscence
28	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,7}\text{Gd}_{0,3})$	58,2 %
29	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})$	54,5 %
30	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,3}\text{Gd}_{0,7})$	41,2 %
31	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,1}\text{Gd}_{0,9})$	13,9 %
Exemple comparatif 20	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{Tb}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})$	1,3 %

Quand on soumet les sels dopés à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, ils présentent un réseau de diffraction cristallin.

Exemple 32 :

On prépare du p-toluate de terbium en suivant le processus de l'exemple 1-(A), si ce n'est que l'on remplace 6,065 g d'acide cinnamique par 5,57 g d'acide p-toluique (indice de conjugaison = 3 ; pureté 99,9 %) et que l'on remplace le chlorure d'euprécium par 5,1 g de chlorure de terbium ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,99 %).

Le p-toluate de terbium obtenu $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}$ présente la longueur d'onde maximale d'excitation à 290 nm, environ. Il présente aussi nettement la luminescence verte particulière au terbium, à la longueur d'onde principale d'émission de 543 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 46 %. Les pics du spectre infrarouge sont tels qu'indiqués ci-dessous.

3040 cm^{-1} (w), 2930 cm^{-1} (w), 1610 cm^{-1} (m), 1590 cm^{-1} (m)
 1520 cm^{-1} (s), 1410 cm^{-1} (vs), 1295 cm^{-1} (w), 1180 cm^{-1} (m)
 1140 cm^{-1} (w), 1020 cm^{-1} (w), 860 cm^{-1} (m), 790 cm^{-1} (w)
 760 cm^{-1} (s)

Quand on soumet le p-toluate de terbium à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin. Les distances d sont telles qu'indiquées ci-dessous.

	$d(\text{\AA})$	I/I_0
	11,191	100
	10,848	60
	6,281	20
5	5,574	35
	5,353	13
	4,114	15

Quand on soumet le sel à une calorimétrie par balayage différentiel, il présente des pics endothermiques 10 à 540°K et à 545°K.

Exemples comparatifs 21 à 24 :

Tableau 13

Exemple compara- tif N°	Essai N°	Avec le chlorure de terbium		Avec le chlorure de gadolinium	
		acide p-toluique	NaOH	Acide p-toluique	NaOH
15	21	3,829g	1,125g	1,641g	0,482g
	22	2,735g	0,803g	2,735g	0,803g
20	23	0,547g	0,161g	4,922g	1,446g
	24	0,164g	0,048g	5,305g	1,559g

On traite les diverses quantités d'acide p-toluique et d'hydroxyde de sodium énumérées aux essais N° 1 à 4, au tableau 13, en suivant le processus de l'exemple 7 pour 25 obtenir des solutions aqueuses de p-toluate de sodium, respectivement. On met à réagir ces solutions aqueuses respectivement en suivant le processus de l'exemple compara- tif 4, sur des solutions aqueuses de terbium et des solu- 30 tions aqueuses de gadolinium obtenues en dissolvant à fond les diverses quantités de chaque chlorure indiqué aux essais N° 1 à 4 au tableau 14, chacun dans 50 ml d'eau puri- fiée pour obtenir du p-toluate de terbium, $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}$, et du p-toluate de gadolinium, $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Gd}$. On 35 mélange chacun des quatre jeux de p-toluate de terbium et de p-toluate de gadolinium obtenus comme décrit ci-dessus, en suivant le processus de l'exemple comparatif 5, pour obtenir les mélanges physiques énumérés au tableau 15.

Tableau 14

Exemple comparatif N°	Essai N°	Chlorure de terbium	Chlorure de gadolinium
21	1	3,5g	1,493g
22	2	2,5g	2,489g
23	3	0,5g	4,480g
24	4	0,15g	4,828g

Les mélanges présentent toujours la luminescence verte à la longueur d'onde principale d'émission de 543 nm, environ. Les rendements de luminescence sont également indiqués au tableau 15. Le rendement de luminescence trouvé pour le p-toluate de terbium, $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}$, est de 46%.

Tableau 15

Exemple comparatif	Mélange	Rendement de luminescence
21	$0,7(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}-$ $0,3(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Gd}$	30,0%
22	$0,5(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}-$ $0,5(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Gd}$	20,3%
23	$0,1(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}-$ $0,9(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Gd}$	4,2%
24	$0,03(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Tb}-$ $0,97(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{Gd}$	1,3%

Quand on soumet les mélanges à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, ils présentent des réseaux de diffraction cristallins dûs aux sels constituants.

Exemple comparatif 25 :

On prépare du p-toluate de strontium $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Sr}$, suivant le processus de l'exemple 1-(A), si ce n'est qu'on remplace 6,06 g d'acide cinnamique par 3,06 g d'acide p-toluique (indice de conjugaison = 3) et que l'on remplace 5,0 g de chlorure d'euprimum par 3,0 g de chlorure

de strontium ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Quand on soumet le p-toluate de strontium obtenu à une lumière ayant une longueur d'onde comprise entre 240 nm et 400 nm, il ne présente absolument pas d'émission discernable due au strontium. Quand on soumet
 5 ce sel à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

Exemple 33 :

On prépare du m-toluate de terbium ($\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$)₃ Tb, en suivant le processus de l'exemple 32, si ce n'est
 10 que l'on remplace l'acide p-toluique par de l'acide m-toluique (indice de conjugaison = 3).

Le m-toluate de terbium obtenu présente nettement la luminescence verte particulière au terbium, à la longueur d'onde principale d'émission de 543 nm. Le rendement de
 15 luminescence est de 49%. Quand on soumet le sel à un essai de diffraction de poudre aux rayons X et à une calorimétrie à balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemples 34 à 36 :

20

Tableau 16

25

Exemple N°	Essai N°	Composé
34	1	Chlorure de calcium 1,794 g
35	2	Chlorure de strontium 2,183 g
36	3	Chlorure de baryum 2,000 g

On obtient les divers dopés indiqués au tableau 17 en suivant le processus de l'exemple 7, si ce n'est qu'on remplace 2,893 g de chlorure de lanthane par les divers composés énumérés aux essais N° 1 à 3 du tableau 16, res-
 30 pectivement, et que l'on fait passer la quantité de chlorure d'euporium de 2,0 g à 3,0 g. Les sels dopés obtenus présentent toujours nettement la luminescence rouge particulière à l'euporium, à la longueur d'onde d'émission principale de 615 nm, environ. Les rendements de luminescence des sels
 35 dopés sont également indiqués au tableau 17. Les composés indiqués au tableau 16 sont des hexahydrates sauf le chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Quand on soumet les sels dopés à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, ils présentent un réseau de diffraction cristallin.

Tableau 17

Exemple	Sels dopés	Rendement de luminescence
34	$(C_6H_5CH=CHCOO)_{2,6}(Eu_{0,6}Ca_{0,4})$	88,7%
35	$(C_6H_5CH=CHCOO)_{2,6}(Eu_{0,6}Sr_{0,4})$	90,0%
36	$(C_6H_5CH=CHCOO)_{2,6}(Eu_{0,6}Ba_{0,4})$	92,4%

10 Exemple 37 :

On prépare un sel dopé d'acide téréphtalique $(p-OOCC_6H_4COO)_{1,5}(Tb_{0,6}Y_{0,4})$, en suivant le processus de l'exemple 7, si ce n'est qu'on remplace 6,065 g d'acide cinnamique par 3,337 g d'acide téréphtalique (indice de conjugaison = 3), 2,0 g de chlorure d'euporium par 3,0 g de chlorure de terbium ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$; pureté 99,9%), 2,893 g de chlorure de lanthane par 1,625 g de chlorure d'yttrium ($YCl_3 \cdot 6H_2O$; pureté 99,9%) et que l'on fait passer la quantité d'hydroxyde de sodium à 1,638 g à 1,607 g. Le sel dopé obtenu présente nettement la luminescence verte, à la longueur d'onde d'émission principale de 543 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 65%. Quand on soumet ce sel dopé à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

25 Exemple 38 :

On prépare du téréphtalate de terbium $(p-OOCC_6H_4COO)_{1,5}Tb$, en suivant le processus de l'exemple comparatif 4, si ce n'est que l'on remplace 6,289 g d'acide cinnamique par 3,337 g d'acide téréphtalique (indice de conjugaison = 3), 5,0 g de chlorure de lanthane par 5,0 g de chlorure de terbium ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$; pureté 99,9%) et que l'on fait passer la quantité d'hydroxyde de sodium de 1,698 g à 1,607 g. Le téréphtalate de terbium obtenu a la longueur d'onde d'excitation maximale à 327 nm, environ et présente nettement la luminescence verte particulière au terbium à la longueur d'onde principale d'émission de 543 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 56,2%. Quand on soumet le sel

dopé à un essai de diffraction de poudre aux rayons X et à une calorimétrie par balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemple comparatif 26 :

- 5 On prépare du téréphtalate de terbium $(p\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Tb}$, en suivant le processus de l'exemple comparatif 4, si ce n'est que l'on remplace 6,289 g d'acide cinnamique par 3,337 g d'acide téréphtalique, (indide de conjugaison = 3), 5,0 g de chlorure de lanthane par 5,0 g de chlorure de
- 10 terbium - $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%) et que l'on fait passer la quantité d'hydroxyde de sodium de 1,698 g à 1,607 g. Puis on prépare du téréphtalate d'yttrium $(p\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Y}$, en suivant le processus de l'exemple comparatif 4, si ce n'est que l'on remplace 6,289 g d'acide cinnamique
- 15 par 2,225 g d'acide téréphtalique, 5,0 g de chlorure de lanthane par 2,708 g de chlorure d'yttrium $(\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%), et que l'on fait passer la quantité d'hydroxyde de sodium de 1,698 g à 1,071 g. Les téréphtalates obtenus comme décrits ci-dessus sont entièrement mélangés en suivant le
- 20 processus de l'exemple comparatif 5, pour obtenir un mélange physique de 0,6 (téréphtalate de terbium) et de 0,4 (téréphtalate d'yttrium), $[0,6\text{-}p\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Tb} - 0,4(p\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}\text{Y}]$.

Le mélange obtenu présente la luminescence verte

25 à la longueur d'onde d'émission principale de 543 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 30,0%. Le mélange quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X présente un réseau de diffraction cristallin.

Exemple 39 :

- 30 On prépare un sel dopé d'acide isophtalique $(m\text{-OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1,5}(\text{Tb}_{0,6}\text{Y}_{0,4})$, en suivant le processus de l'exemple 37, si ce n'est que l'on remplace l'acide téréphtalique par l'acide isophtalique (indice de conjugaison = 3). Le sel dopé obtenu présente nettement la luminescence
- 35 verte particulière au terbium, à la longueur d'onde d'émission principale de 543 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 58%. Quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de

diffraction cristallin.

Exemple comparatif 27 :

On prépare un mélange physique de 0,6 partie en poids d'isophtalate de terbium et de 0,4 partie en poids d'isophtalate d'yttrium, $[0,6(m-OOCC_6H_4COO)_{1,5}Tb-0,4(m-OOCC_6H_4COO)_{1,5}Y]$, en suivant le processus de l'exemple comparatif 26, si ce n'est que l'on remplace l'acide téréphtalique par l'acide isophtalique (indice de conjugaison = 3). Le mélange obtenu présente la luminescence verte à la longueur d'onde d'émission principale de 543 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 28%.

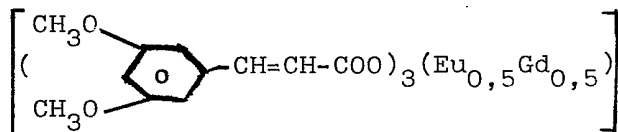
Quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

Exemple 40 :

On prépare de l'isophtalate de terbium $(m-OOCC_6H_4COO)_{1,5}Tb$, en suivant le processus de l'exemple 38, si ce n'est que l'on remplace l'acide téréphtalique par l'acide isophtalique (indice de conjugaison = 3). L'isophtalate de terbium obtenu a une longueur d'onde maximale d'excitation à 303 nm, environ et présente nettement la luminescence verte particulière au terbium à la longueur d'onde principale d'émission de 543 nm, environ. Le rendement de luminescence de ce sel est de 50%. Quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, et à une calorimétrie par balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemple 41 :

On prépare un sel dopé de l'acide 3,5-diméthoxy-cinnamique,



en suivant le processus de l'exemple 7, si ce n'est que l'on remplace 6,065 g d'acide cinnamique par 8,524 g d'acide 3,5-diméthoxycinnamique (indice de conjugaison = 4), que l'on fait passer la quantité de chlorure d'euprium de 2,0 g à 2,5 g et que l'on remplace 2,893 g de chlorure

de lanthane par 2,536 g de chlorure de gadolinium ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%). Le sel dopé obtenu présente nettement la luminescence rouge à la longueur d'onde d'émission principale de 615 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 79%. Quand on soumet le sel à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

Exemple 42 :

On prépare du 3,5-diméthoxycinnamate d'euporium en suivant le processus de l'exemple 1-(A), si ce n'est que l'on remplace 6,06 g d'acide cinnamique par 8,524 g d'acide 3,5-diméthoxycinnamique (pureté 99%; indice de conjugaison = 4). Le 3,5-diméthoxycinnamate d'euporium obtenu présente la luminescence rouge particulière à l'euporium, à la longueur d'onde d'émission principale de 616 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 70%. Quand on soumet ce sel à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, et à une calorimétrie par balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemple 43 :

On prépare un sel dopé de l'acide β -(3-pyridyl)acrylique,

$$\left[\left(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{CH}=\text{CHCOO} \right)_3 (\text{Eu}_{0,4}\text{La}_{0,6}) \right]$$

en suivant le processus de l'exemple 7, si ce n'est que l'on remplace 6,065 g d'acide cinnamique par 6,106 g d'acide β -(3-pyridyl)acrylique (indice de conjugaison = 4). Le sel dopé obtenu présente nettement la luminescence rouge à la longueur d'onde principale d'émission de 615 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 32%. Quand on soumet ce sel à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

Exemple 44 :

On prépare du β -(3-pyridyl)acrylate d'euporium en suivant le processus de l'exemple 1-(A), si ce n'est que l'on remplace 6,06 g d'acide cinnamique par 6,106 g d'acide β -(3-pyridyl)acrylique (indice de conjugaison = 4). Le

Q-3-pyridyl)acrylate d'euporium obtenu présente la luminescence rouge particulière à l'euporium, à la longueur d'onde principale d'émission de 616 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 30%. Quand on soumet ce sel à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, et à une calorimétrie par balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemple 45 :

On prépare une solution aqueuse 2-thiophénecarboxylate de sodium en dissolvant 1,64 g d'hydroxide de sodium dans 300 ml d'eau purifiée, puis en ajoutant sous agitation 5,25 g d'acide 2-thiophénecarboxylique (pureté 99%; indice de conjugaison = 3) à la solution aqueuse obtenue jusqu'à mise en solution totale. On ajoute ensuite, un peu tout en agitant à la solution aqueuse de 2-thiophénecarboxylate de sodium précitée et en opérant à température ambiante, une solution aqueuse de chlorure d'euporium préparée en dissolvant à fond 5,0 g de chlorure d'euporium ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,99%) dans 50 ml d'eau purifiée. On ajuste le pH de la solution réactionnelle obtenue à 5,0 par de l'acide chlorydrique 0,1N puis on agite bien. Ensuite, on évapore la solution aqueuse pour obtenir le 2-thiophénecarboxylate d'euporium $(\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOO})_3\text{Eu}$. Le 2-thiophénecarboxylate d'euporium ainsi obtenu est séché sous vide entre 80°C et 100°C pendant 20 à 24 heures. Ce sel a la longueur d'onde maximale d'excitation à 340 nm, environ, il présente nettement la luminescence rouge particulière à l'euporium à la longueur d'onde d'émission principale de 616 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 31%. Quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, et à un essai de calorimétrie par balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemple 46 :

On prépare du 3-thiophénecarboxylate d'euporium, $(\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOO})_3\text{Eu}$, en suivant le processus de l'exemple 45, si ce n'est que l'on remplace l'acide 2-thiophénecarboxylique par l'acide 3-thiophénecarboxylique (indice de conjugai-

son = 3). Ce sel présente la luminescence rouge particulière à l'euporium, à la longueur d'onde d'émission principale de 615 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 33%. Quand on soumet ce sel à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, et à une calorimétrie par balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemple 47 :

- On prépare du picolinate de terbium
- 10 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCOO})_3\text{Tb}$, en suivant le processus de l'exemple 45, si ce n'est que l'on remplace l'acide 2-thiophénecarboxylique par 5,04 g d'acide picolinique (indice de conjugaison = 3) et que l'on remplace 5,0 g de chlorure d'euporium par 5,095 g de chlorure de terbium ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureté 99,9%).
- 15 Ce sel a sa longueur d'onde optimale d'excitation à 318 nm, environ, et présente nettement la luminescence verte particulière au terbium, à la longueur d'onde principale d'émission de 543 nm, environ. Le rendement de luminescence est de 54,5%. Quand on le soumet à un essai de diffraction
- 20 de poudre aux rayons X, et de calorimétrie par balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.

Exemple comparatif 28 :

- On prépare du sorbate d'euporium, $[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOO})_3\text{Eu}]$, en suivant le processus de l'exemple 1-(A), si ce n'est que l'on remplace 6,06 g d'acide cinnamique par 4,59 g d'acide sorbique (pureté 99,9%; indice de conjugaison = 2). Le sorbate d'euporium obtenu présente sa longueur d'onde maximale d'excitation à 393 nm, environ. Il présente
- 30 faiblement la luminescence rouge particulière à l'euporium. Le rendement de luminescence est de 0,6%. Quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, et à un essai de calorimétrie par balayage différentiel, il présente un réseau de diffraction cristallin et des pics endothermi-
- 35 ques. Les pics du spectre infrarouge sont tels qu'indiqués ci-dessous.

$3010\text{cm}^{-1}(\text{w})$, $2970\text{cm}^{-1}(\text{w})$, $2920\text{cm}^{-1}(\text{w})$, $1650\text{cm}^{-1}(\text{m})$

1615cm⁻¹(m), 1520cm⁻¹(s), 1400cm⁻¹(vs), 1285cm⁻¹(m)
 1215cm⁻¹(w), 1160cm⁻¹(w), 1000cm⁻¹(m), 925cm⁻¹(w)
 880cm⁻¹(w), 810cm⁻¹(w), 745cm⁻¹(w).

Exemple comparatif 29 :

5 On prépare du diphénylacétate d'euporium,
 $\{[(C_6H_5)_2CHCOO]_3Eu\}$, en suivant le processus de l'exemple
 1-(A), si ce n'est que l'on remplace 6,06 g d'acide cinnam-
 mique par 8,69 g d'acide diphénylacétique (pureté 99,9%;
 indice de conjugaison = 0). Le sel obtenu a sa longueur
 10 d'onde maximale d'excitation à 392 nm, environ, et présente
 faiblement la luminescence rouge particulière à l'euporium.
 Le rendement de luminescence est de 0,3%.

Quand on soumet ce sel à un essai de diffraction
 de poudre aux rayons X, et à une calorimétrie par balayage
 15 différentiel, il présente un réseau de diffraction cristal-
 lin et des pics endothermiques. Les pics du spectre infra-
 rouge sont tels qu'indiqués ci-dessous.

3050cm⁻¹(w), 3025cm⁻¹(w), 1560cm⁻¹(s), 1495cm⁻¹(w)
 1450cm⁻¹(w), 1410cm⁻¹(s), 1260cm⁻¹(w), 1080cm⁻¹(w)
 20 1030cm⁻¹(w), 800cm⁻¹(w), 760cm⁻¹(w), 700cm⁻¹(m)

Exemple comparatif 30 :

On prépare du 2-éthylhexanoate d'euporium,
 $\{[C_4H_9CH_2C_2H_5COO]_3Eu\}$, en suivant le processus de l'exemple
 1-(A), si ce n'est que l'on remplace 6,06 g d'acide cinnam-
 25 que par 5,90 g d'acide 2-éthylhexanoïque (pureté 99,9%;
 indice de conjugaison = 0). Le sel obtenu a la longueur
 d'onde maximale d'excitation à 393 nm, environ. Il présente
 faiblement la luminescence rouge particulière à l'euporium.
 Le rendement de luminescence est de 0,9%. Quand on le soumet
 30 à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, et à une
 calorimétrie par balayage différentiel, il présente un
 réseau de diffraction cristallin et des pics endothermiques.
 Les pics du spectre infrarouge sont tels qu'indiqués
 ci-dessous.

35 2960cm⁻¹(s), 2940cm⁻¹(s), 2875cm⁻¹(m), 1540cm⁻¹(vs)
 1460cm⁻¹(sh), 1420cm⁻¹(s), 1380cm⁻¹(w), 1320cm⁻¹(m)
 1300cm⁻¹(sh), 1260cm⁻¹(w), 1240cm⁻¹(w), 1210cm⁻¹(w)
 1120cm⁻¹(w), 955cm⁻¹(w), 815cm⁻¹(m), 730cm⁻¹(w)

Exemple comparatif 31 :

On prépare un sel dopé d'acide sorbique

$\left[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOO})_3 (\text{Eu}_{0,4}\text{La}_{0,6}) \right]$, en suivant le processus de l'exemple 7, si ce n'est que l'on remplace 6,065 g

5 d'acide cinnamique par 4,590 g d'acide sorbique (indice de conjugaison = 2). Le sel dopé obtenu présente faiblement la luminescence rouge. Le rendement de luminescence est de 0,6%. Quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

10 Exemple comparatif 32 :

On prépare un sel dopé d'acide diphénylacétique,

$\left\{ \left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOO} \right]_3 (\text{Eu}_{0,4}\text{La}_{0,6}) \right\}$, en suivant le processus de l'exemple 7, si ce n'est que l'on remplace 6,065 g d'acide

15 cinnamique par 8,689 g d'acide diphénylacétique (indice de conjugaison = 0). Le sel dopé obtenu présente faiblement la luminescence rouge. Le rendement de luminescence est de 0,3%. Quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

20 Exemple comparatif 33 :

On prépare un sel dopé d'acide 2-éthylhexanoïque,

$\left\{ \left[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO} \right]_3 (\text{Eu}_{0,4}\text{La}_{0,6}) \right\}$, en suivant le processus de l'exemple 7, si ce n'est que l'on remplace 6,065 g d'acide

25 de cinnamique par 5,904 g d'acide 2-éthylhexanoïque (indice de conjugaison = 0). Le sel dopé présente faiblement la luminescence rouge. Le rendement de luminescence est de 0,96%. Quand on le soumet à un essai de diffraction de poudre aux rayons X, il présente un réseau de diffraction cristallin.

30 Exemple 48 :

On applique le cinnamate d'euporium obtenu à

l'exemple 1-(A) à une plaque de verre NESA et on l'expose à un faisceau électronique émis sous un potentiel d'accélération de 5000 V, en utilisant un accélérateur de faisceau

35 d'électrons. Le cinnamate d'euporium sur le verre produit la luminescence rouge particulière à l'euporium.

Exemple 49 :

On applique le sel dopé d'acide cinnamique

$[(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,4}La_{0,6})]$, obtenu à l'exemple 7, à une plaque de verre NESAs et on l'expose au faisceau d'électrons émis sous un potentiel d'accélération de 5000 V, en utilisant un accélérateur de faisceau d'électrons. Le sel dopé sur le verre produit la luminescence rouge particulière à l'euporium.

Exemple 50 :

Afin d'étudier la variation du rendement de luminescence en fonction du temps, on laisse dans un appareil à mesurer les intempéries Sunshine à 60°C le sel dopé d'acide cinnamique $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,4}La_{0,6})]$, obtenu à l'exemple 7, le sel dopé d'acide p-toluique $[(p-CH_3C_6H_4COO)_3(Tb_{0,7}Gd_{0,3})]$ obtenu à l'exemple 28, le sel dopé d'acide téréphthalique $[p-(OOC C_6H_4COO)_3(Tb_{0,6}Y_{0,4})]$ obtenu à l'exemple 37 et le cinnamate d'euporium $[(C_6H_5CH=CHCOO)_3Eu]$ préparé à l'exemple 1-(A). Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 18 et aux courbes c, e, d et f de la figure 3, respectivement.

Tableau 18

Variation du rendement de luminescence en fonction des intempéries

Echantillon	Durée d'exposition						
	0	30	60	200	400	600 (h)	
$(C_6H_5CH=CHCOO)_3(Eu_{0,4}La_{0,6})$	86	86	85	79	80	79	
$(p-CH_3C_6H_4COO)_3(Tb_{0,7}Gd_{0,3})$	58,2	57	50	42	35	28	
$(p-OOC C_6H_4COO)_{1,5}(Tb_{0,6}Y_{0,4})$	65	64	63	50	43	38	
$(C_6H_5-CH=CH-COO)_3Eu$	82	82	81	75	72	71 (%)	

Exemple comparatif 34 :

Dans 400 ml d'éthanol anhydre on dissout 16,0 g de 2-thénoyltrifluoroacétone et 5,0 g de chlorure d'euporium anhydre. Puis on ajoute peu à peu une solution éthanolique anhydre d'éthoxyde de sodium tout en agitant à la solution obtenue jusqu'à ce que le pH de celle-ci soit de 6. On continue à agiter la solution pendant une heure. On évapore la

solution ainsi obtenue jusqu'à ce qu'elle ait un volume total de 70 ml, on la refroidit et on l'abandonne pendant deux jours. Il se forme en conséquence le chélate de thénoyl-trifluoroacétate d'euporium $\text{Eu}(\text{TTA})$. On sépare le chélate 5 à l'aide d'un filtre en verre, on le lave dans de la ligroïne, puis on le sèche sous vide à 50°C pendant 20 à 24 heures.

Le chélate $\text{Eu}(\text{TTA})$, obtenu par le processus décrit ci-dessus est placé dans un appareil de mesure des intensités Sunshine à 60°C afin d'étudier la variation du rendement de luminescence en fonction du temps. Les résultats 10 obtenus sont donnés au tableau 19 et à la courbe g de la figure 3.

Tableau 19

15	Durée d'exposition	0	30	60	200	400	600 (h)
	Rendement de luminescence	48	16,5	7	3,5	0,7	~ 0 (%)

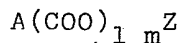
Exemple 51 :

Dans 200 ml de chloroforme on dissout 10 g de 20 résine d'acide polyméthacrylique. Dans la solution obtenue, on disperse de manière homogène 0,5 g de cinnamate d'euporium obtenu à l'exemple 1-(A). On met le mélange sous forme de pastille et on sèche.

En moulant les pastilles par compression à 180°C, 25 on obtient une feuille de 2 mm d'épaisseur de poly-(acide méthacrylique) contenant du cinnamate d'euporium luminescent. Quand on expose cette feuille à un rayonnement ultraviolet, elle présente nettement et très fortement la luminescence rouge particulière à l'euporium.

REVENDEICATIONS

1. Luminophore à base de sel organique de terre rare, caractérisé en ce qu'il comprend un sel cristallin de métal de terre rare d'un acide organique carboxylique, de
5 formule :



dans laquelle

A désigne un groupe organique ayant au moins trois con-
jugués capables de se conjuguer avec un groupe
10 carboxy.

$[A(COO)_1]$ désigne un radical acide carboxylique dérivant
d'un acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$,

Z désigne $(L_x M^{3+}_y M^{2+}_{1-x-y})$,

l est le nombre entier 1, 2 ou 3 et

15 $m = \frac{1}{l} (x + y = 2)$,

pourvu que

L soit choisi parmi les éléments de terre rare que sont
le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium,

l'euporium, le terbium, le dysprosium, l'erbium,

20 l'holmium, le thulium et l'ytterbium,

M^{3+} est au moins un élément métallique trivalent choisi
parmi l'yttrium, le lanthane, le gadolinium et le
lutétium,

M^{2+} est au moins un élément métallique divalent choisi

25 parmi le calcium, le strontium et le baryum,

x est tel que $0,04 \leq x \leq 1$, de sorte que $[A(COO)_1]_m^Z$ soit
un sel dopé quand x est tel que $0,04 \leq x \leq 1$,

quand $x = 1$, $Z = L$, et

l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est un acide
30 carboxylique α, β -insaturé, l'acide 2-thiophénecarboxylique,

l'acide 3-thiophénecarboxylique, l'acide m-toluique ou

l'acide p-toluique quand Z est l'euporium, tandis que

l'acide organique carboxylique $A(COOH)_1$ est l'acide

m-toluique, l'acide p-toluique, l'acide isophthalique,

35 l'acide téréphthalique ou l'acide picolinique quand Z est
le terbium.

2. Luminophore suivant la revendication 1, carac-

térisé en ce que le groupe organique A de l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est un groupe hydrocarboné aliphatique ou aromatique, substitué ou non substitué, un résidu quinonique ou un groupe hétérocyclique contenant au moins
 5 un atome de soufre ou d'azote, à titre d'hétéroatome quand x est tel que $0,04 \leq x < 1$.

3. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le groupe hydrocarboné aromatique, substitué ou non substitué est un groupe phényle ou un
 10 groupe phényle substitué.

4. Luminophore suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le substituant du groupe phényle substitué se trouve en la position méta par rapport au groupe carboxy.

15 5. Luminophore suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le substituant du groupe phényle substitué se trouve en la position para par rapport au groupe carboxy.

6. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le substituant du groupe hydrocarboné aromatique substitué est un groupe alcoyle ou un groupe alcoxy.

7. Luminophore suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le groupe alcoyle est un groupe
 25 méthyle ou un groupe éthyle.

8. Luminophore suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le groupe alcoxy est un groupe méthoxy ou un groupe éthoxy.

9. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide organique carboxylique
 30 $[A(COOH)_1]$ ayant, comme groupe organique A, un groupe hydrocarboné aliphatique substitué est un acide carboxylique α, β -insaturé.

10. Luminophore suivant la revendication 9, caractérisé en ce que l'acide carboxylique α, β -insaturé est l'acide cinnamique, l'acide β -(3-pyridyl)acrylique ou l'acide 3,5-diméthoxycinnamique.

11. Luminophore suivant la revendication 2,

caractérisé en ce que l'acide organique carboxylique
 $[A(COOH)_1]$ ayant, comme groupe organique A, un groupe phényle
 substitué est un acide aromatique carboxylique choisi parmi
 l'acide m-toluique, l'acide p-toluique, l'acide isophtalique
 5 et l'acide téréphtalique.

12. Luminophore suivant l'une des revendications
 1 à 11, caractérisé en ce que la variable x est telle que
 $0,15 \leq x < 1$.

13. Luminophore suivant l'une des revendications
 10 1 à 12, caractérisé en ce que l'élément de terre rare L est
 l'euprium ou le terbium.

14. Luminophore suivant la revendication 1,
 caractérisé en ce que l'acide carboxylique α, β -insaturé est
 l'acide cinnamique, l'acide 3,5-diméthoxycinnamique ou
 15 l'acide β -(3-pyridyl)acrylique quand x est égal à 1.

15. Luminophore suivant la revendication 13,
 caractérisé en ce que le sel de métal de terre rare d'un
 acide organique carboxylique est le cinnamate d'euprium,
 le 3,5-diméthoxycinnamate d'euprium, le β -(3-pyridyl)acry-
 20 late d'euprium, le 2-thiophénecarboxylate d'euprium, le
 3-thiophénecarboxylate d'euprium, le m-toluate d'euprium,
 ou le p-toluate d'euprium quand x est égal à 1.

16. Luminophore suivant la revendication 13,
 caractérisé en ce que le sel cristallin de métal de terre
 25 rare d'un acide organique carboxylique est le m-toluate de
 terbium, le p-toluate de terbium, l'isophtalate de terbium,
 le téréphtalate de terbium ou le picolinate de terbium quand
 x est égal à 1.

17. Luminophore suivant les revendications 1 à 12,
 30 caractérisé en ce que L est l'euprium et M^{3+} est l'yttrium,
 le lanthane ou le gadolinium quand la somme des variables x
 et y est égale à 1.

18. Luminophore suivant l'une des revendications
 1 à 12, caractérisé en ce que L est l'euprium et M^{2+} est le
 35 calcium, le strontium ou le baryum quand y est égal à 0.

19. Luminophore suivant l'une des revendications
 1 à 12, caractérisé en ce que L est le terbium et M^{3+} est
 l'yttrium, le gadolinium ou le lanthane quand la somme de x

et de y est égale à 1.

20. Luminophore suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que L est le terbium et M^{2+} est le calcium, le strontium ou le baryum quand y est égale à 0.

5 21. Luminophore suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que L est l'euporium et M^{3+} est une association de deux éléments choisis parmi l'yttrium, le lanthane et le gadolinium, la somme de x et de y étant égale à 1.

10 22. Luminophore suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que L est le terbium et M^{3+} est une association de deux éléments choisis parmi l'yttrium, le lanthane et le gadolinium, la somme de x et de y étant égale à 1.

15 23. Luminophore suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que L est l'euporium et M^{2+} est une association de deux éléments choisis parmi le calcium, le strontium et le baryum, y étant égal à 0.

20 24. Luminophore suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que L est le terbium et M^{2+} est une association de deux éléments choisis parmi le calcium, le strontium et le baryum, y étant égal à 0.

25 25. Luminophore suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que L est l'euporium, M^{2+} est le calcium, le strontium ou le baryum et M^{3+} est l'yttrium, le lanthane ou le gadolinium.

30 26. Luminophore suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que L est le terbium, M^{2+} est le calcium, le strontium ou le baryum et M^{3+} est l'yttrium, le lanthane ou le gadolinium.

27. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide cinnamique et L est l'euporium.

35 28. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide 3,5-diméthoxycinnamique et L est l'euporium.

29. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide β -(3-pyridyl)acrylique et L est l'euporium.

5 30. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide m-toluique et L est l'euporium.

10 31. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide p-toluique et L est l'euporium.

15 32. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide m-toluique et L est le terbium.

20 33. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide p-toluique et L est le terbium.

34. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide isophtalique et L est le terbium.

25 35. Luminophore suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le sel est un sel dopé dans lequel l'acide organique carboxylique $[A(COOH)_1]$ est l'acide téréphtalique et L est le terbium.

FIG. 1

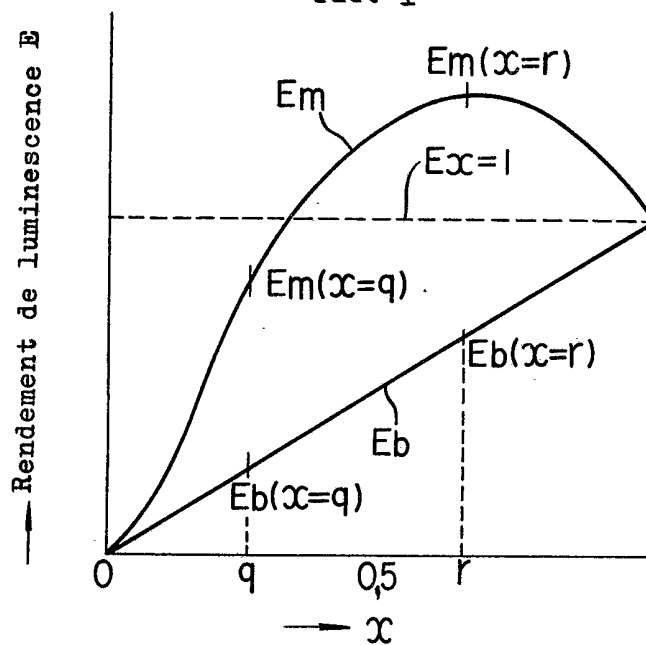


FIG. 2

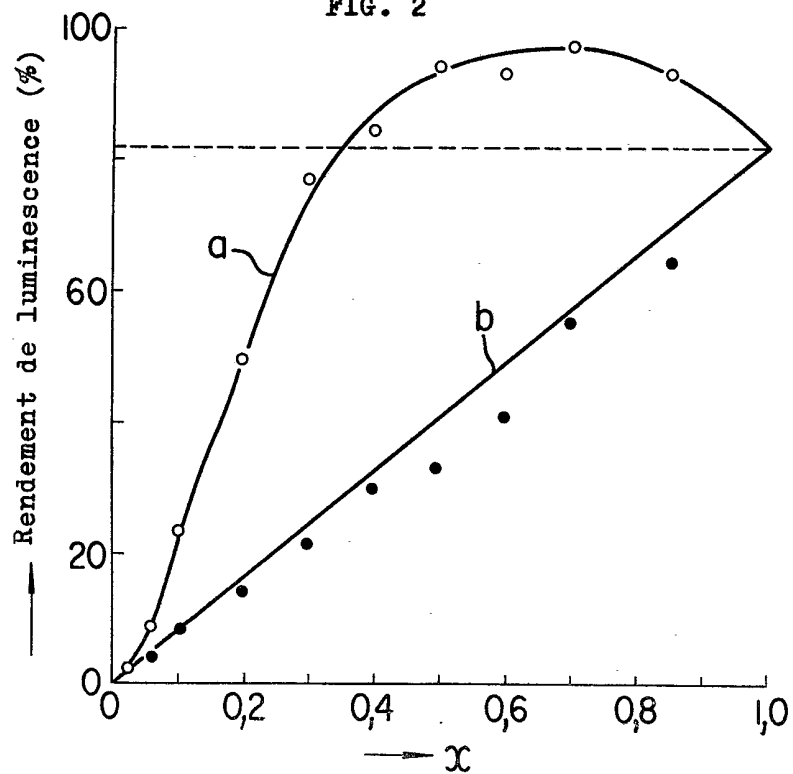


FIG. 3

