

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 mars 2013 (07.03.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/030044 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C09K 11/77 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
H01J 1/63 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/066259
- (22) Date de dépôt international :
21 août 2012 (21.08.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
11/02643 31 août 2011 (31.08.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BUISETTE, Valérie** [FR/FR]; 65 rue de Javel, F-75015 Paris (FR). **LE-MERCIER, Thierry** [FR/FR]; 12 rue du Rhin, F-93110 Rosny-sous-Bois (FR).
- (74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** et al.; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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



WO 2013/030044 A1

(54) Title : PHOSPHOR BASED ON A LANTHANUM CERIUM TERBIUM PHOSPHATE WITH STABILIZED BRIGHTNESS, PREPARATION PROCESS AND USE IN A LUMINESCENT DEVICE

(54) Titre : LUMINOPHORE A BASE D'UN PHOSPHATE DE LANTHANE, DE CERIUM ET DE TERBIUM A BRILLANCE STABILISEE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DANS UN DISPOSITIF LUMINESCENT

(57) Abstract : The phosphor of the invention is based on a lanthanum cerium terbium phosphate, and it is characterized in that the phosphate consists of particles having a mean size of at most 4 μm , in that it has a lithium content of at most 30 ppm, a boron content of at most 30 ppm and in that it has a variation of brightness between the brightness measured on the phosphor at 25°C and that measured on the same phosphor at 200°C of at most 4%.

(57) Abrégé : Le luminophore de l'invention est à base d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium, et il est caractérisé en ce que le phosphate est constitué de particules de taille moyenne d'au plus 4 μm , en ce qu'il présente une teneur en lithium d'au plus 30 ppm, une teneur en bore d'au plus 30 ppm et en ce qu'il présente une variation de brillance entre la brillance mesurée sur le luminophore à 25°C et celle mesurée sur le même luminophore à 200°C d'au plus 4%.

LUMINOPHORE A BASE D'UN PHOSPHATE DE LANTHANE, DE CERIUM
ET DE TERBIUM A BRILLANCE STABILISEE, PROCEDE DE
PREPARATION ET UTILISATION DANS UN DISPOSITIF LUMINESCENT

5

La présente invention concerne un luminophore à base d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium à brillance stabilisée, son procédé de préparation et son utilisation dans un dispositif luminescent.

10 Les phosphates mixtes de lanthane, de cérium et de terbium sont bien connus pour leurs propriétés de luminescence. Ils émettent une vive lumière verte lorsqu'ils sont irradiés par certains rayonnements énergétiques de longueurs d'ondes inférieures à celles du domaine visible (rayonnements UV ou VUV pour les systèmes d'éclairage ou de visualisation). Des luminophores exploitant cette propriété sont couramment utilisés à l'échelle industrielle, par
15 exemple dans des lampes fluorescentes trichromatiques, dans des systèmes de rétro-éclairage pour afficheurs à cristaux liquides ou dans des systèmes plasma.

On cherche toujours par ailleurs à obtenir des luminophores dont les propriétés soient améliorées et notamment les propriétés de mise en œuvre de
20 ces produits. Ainsi, lors de la fabrication des dispositifs luminescents, les luminophores qui sont utilisés sont soumis à des températures élevées ce qui peut entraîner une dégradation de leurs propriétés de luminescence, notamment de leur brillance.

Il y a ainsi un besoin pour des luminophores dont la brillance reste stable
25 même après calcination et durant leur fonctionnement dans les dispositifs luminescents.

Un objet de l'invention est de proposer un luminophore répondant à ce besoin.

Dans ce but, le luminophore de l'invention est à base d'un phosphate de
30 lanthane, de cérium et de terbium, et il est caractérisé en ce que le phosphate est constitué de particules de taille moyenne d'au plus 4 μm , en ce qu'il présente une teneur en lithium d'au plus 30 ppm, une teneur en bore d'au plus 30 ppm et en ce qu'il présente une variation de brillance entre la brillance mesurée sur le luminophore à 25°C et celle mesurée sur le même luminophore
35 à 200°C d'au plus 4%.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un tel luminophore, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) on introduit, en continu et sous agitation, une première solution contenant des sels solubles des éléments lanthane, cérium et terbium dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2, ce par quoi on forme un précipité, et on contrôle au cours de l'introduction de la première solution dans la seconde, le pH du milieu de précipitation à une
- 5 valeur constante et inférieure à 2;
- b) on récupère le précipité ainsi obtenu;
- c) on calcine le précipité à une température d'au plus 1000°C;
- d) on traite thermiquement le précipité issu de l'étape c) sous atmosphère
- 10 réductrice, en présence de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dans une quantité massique d'au plus 0,2%, à une température comprise entre 1050°C et 1150°C et sur une durée comprise entre 2 heures et 4 heures.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre ainsi que

15 des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

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

20 inférieure et/ou au plus égale ou inférieure à la borne supérieure.

Comme indiqué plus haut, le luminophore est à base d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium, de type orthophosphate de formule LnPO_4 , Ln désignant les éléments lanthane, cérium et terbium.

Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, le

25 luminophore est constitué essentiellement, la présence d'autres espèces phosphatées résiduelles étant en effet possible et, préférentiellement, totalement ou uniquement du phosphate précité.

Le phosphate du luminophore de l'invention présente une structure cristalline de type monazite. Cette structure cristalline peut être mise en

30 évidence par la technique de diffraction aux rayons X (DRX). Selon une variante préférentielle, les luminophores de l'invention sont phasiquement purs, c'est-à-dire que les diagrammes DRX ne font apparaître que la seule et unique phase monazite. Néanmoins, les luminophores de l'invention peuvent aussi ne pas être phasiquement purs et dans ce cas, les diagrammes DRX

35 des produits montrent la présence de phases résiduelles très minoritaires.

Plus particulièrement, le phosphate de lanthane, de cérium et de terbium peut répondre à la formule $(\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z)\text{PO}_4$ (1) dans laquelle x, y et z vérifient les formules :

$$x + y + z = 1$$

$$0,2 \leq y \leq 0,45$$

$$0,1 \leq z \leq 0,2.$$

5 Plus particulièrement y peut vérifier la relation $0,2 \leq y \leq 0,35$ et z la relation $0,13 \leq z \leq 0,16$.

Selon une autre caractéristique du luminophore de l'invention le phosphate de lanthane, de cérium et de terbium est constitué de particules dont la taille moyenne ou le diamètre moyen est d'au plus 4 μm , plus particulièrement d'au plus 3,5 μm et encore plus particulièrement d'au plus 3,2 μm . Ce diamètre moyen peut notamment être compris entre 2,5 μm et 4 μm et plus particulièrement entre 2,5 μm et 3,5 μm .

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

15 Les particules auxquelles il est fait référence ici peuvent être des agrégats d'autres particules plus fines, agrégées, appelées « particules primaires ». Pour la suite de la description le terme « particule » ne s'applique pas à ces particules primaires mais à celles mentionnées précédemment et de diamètre moyen est d'au plus 4 μm , ceci sauf indication contraire.

20 Les valeurs de granulométrie données ici et pour le reste de la description sont mesurées par la technique de granulométrie laser, par exemple au moyen d'un granulomètre laser de type Malvern, sur un échantillon de particules dispersées dans l'eau aux ultrasons (130 W) pendant 1 minute 30 secondes.

25 Par ailleurs, les particules ont de préférence un faible indice de dispersion, typiquement d'au plus 0,7, plus particulièrement d'au plus 0,6 et encore plus particulièrement d'au plus 0,5.

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

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

30 où : D_{84} est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à D_{84} ;

D_{16} est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à D_{16} ; et

35 D_{50} est le diamètre moyen des particules, diamètre pour lequel 50% des particules ont un diamètre inférieur à D_{50} .

Le luminophore de l'invention est aussi caractérisé par sa teneur en lithium et en bore.

Cette teneur en lithium est d'au plus 30 ppm, notamment d'au plus 20 ppm. Elle peut être plus particulièrement d'au plus 15 ppm.

Par ailleurs le luminophore de l'invention présente une teneur en bore d'au plus 30 ppm, plus particulièrement d'au plus 20 ppm et encore plus particulièrement 15 ppm.

On notera qu'ici et pour l'ensemble de la description, la teneur en lithium et en bore est mesurée par la technique ICP (Inductively Coupled Plasma) – AES (Atomic Emission Spectroscopy) ou ICP – OES (Optical Emission Spectroscopy) et après attaque complète du produit.

Une autre caractéristique particulièrement intéressante du luminophore de l'invention est sa brillance. Cette brillance est stable. On entend par là qu'elle ne varie pas d'une manière significative en température. Plus précisément la variation est d'au plus 4% entre la brillance (B_{25}) mesurée pour le luminophore à 25°C et la brillance (B_{200}) de ce luminophore mesurée à 200°C ($[B_{25} - B_{200}] / B_{25} \leq 0,04$). Cette variation de la brillance peut être plus particulièrement d'au plus 3% et encore plus particulièrement d'au plus 2%.

La brillance d'un luminophore peut être quantifiée par le rendement de conversion du luminophore, qui correspond à un rapport entre le nombre de photons émis par un luminophore et le nombre de photons qui constitue le faisceau d'excitation. Le rendement de conversion d'un luminophore est évalué par mesure dans la gamme visible du spectre électromagnétique de l'émission d'un luminophore sous une excitation dans le domaine UV ou VUV généralement à une longueur d'onde inférieure à 280 nm. La valeur de brillance est obtenue en intégrant l'intensité d'émission entre 400 nm et 780 nm.

Selon des modes de réalisation particuliers de l'invention, le luminophore est à base d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium qui présente une teneur spécifique en sodium ou en potassium ainsi qu'une structure cristalline de type monazite.

Plus précisément et selon une première variante des modes de réalisation particuliers mentionnés ci-dessus, les luminophores de l'invention sont à base d'un phosphate de type précité et ils contiennent du potassium dans une teneur d'au plus 350 ppm. Cette teneur est exprimée en masse d'élément potassium par rapport à la masse totale du phosphate.

La teneur minimale en potassium peut correspondre à la valeur minimale détectable par la technique d'analyse utilisée pour mesurer la teneur en potassium. Toutefois, généralement cette teneur minimale est d'au moins 10 ppm, plus particulièrement d'au moins 40 ppm et encore plus particulièrement

d'au moins 50 ppm. Cette teneur en potassium peut être plus particulièrement comprise entre une valeur égale ou supérieure à 100 ppm et d'au plus 350 ppm ou encore entre une valeur supérieure à 200 ppm et 350 ppm.

5 Selon une variante particulière le luminophore ne contient pas d'autre élément que le potassium en tant qu'élément alcalin et éventuellement du lithium.

10 Selon une seconde variante des modes de réalisation particuliers mentionnés ci-dessus, les luminophores de l'invention sont à base d'un phosphate de type précité et ils contiennent du sodium dans une teneur d'au plus 350 ppm, plus particulièrement d'au plus 250 ppm et encore plus particulièrement d'au plus 100 ppm. Cette teneur est exprimée, là aussi, en masse d'élément sodium par rapport à la masse totale du phosphate.

15 La teneur minimale en sodium peut aussi correspondre à la valeur minimale détectable par la technique d'analyse utilisée pour mesurer la teneur en sodium. Toutefois, généralement cette teneur est d'au moins 10 ppm et plus particulièrement d'au moins 50 ppm.

Selon une variante particulière le luminophore ne contient pas d'autre élément que le sodium en tant qu'élément alcalin et éventuellement du lithium.

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

30 Le procédé de préparation du luminophore de l'invention va maintenant être décrit.

Selon l'invention, dans une première étape (a) on réalise une précipitation directe et à pH contrôlé d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium, et ceci en faisant réagir une première solution contenant des sels
35 des éléments lanthane, cérium et terbium, éléments Ln, ces sels étant alors présents dans les proportions requises pour l'obtention du produit de composition désirée, avec une deuxième solution contenant des ions phosphates.

Selon une première caractéristique importante du procédé, un certain ordre d'introduction des réactifs doit être respecté, et, plus précisément encore, la solution des sels des éléments Ln doit être introduite, progressivement et en continu, dans la solution contenant les ions phosphates.

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

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

Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH du milieu de précipitation à une certaine valeur, constante ou sensiblement constante, par addition d'un composé basique dans la solution contenant les ions phosphates, et ceci simultanément à l'introduction dans cette dernière de la solution contenant les sels des éléments Ln. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus 0,5 unité de pH autour de la valeur de consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour de cette valeur. La valeur de consigne fixée correspondra avantageusement au pH initial (inférieur à 2) de la solution contenant les ions phosphates.

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

Les concentrations des sels des éléments Ln dans la première solution peuvent varier dans de larges limites. Ainsi, la concentration totale en ces sels d'éléments peut être comprise entre 0,01 mol/litre et 3 mol/litre.

Les sels des éléments Ln convenables pour l'invention sont notamment les sels solubles en milieu aqueux, comme par exemple les nitrates, chlorures, acétates, carboxylates, ou un mélange de ceux-ci.

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

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

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

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

Comme composé basique convenable pour l'invention, on peut citer, à
15 titre d'exemples, les hydroxydes métalliques (NaOH, KOH, Ca(OH)₂,...) ou l'hydroxyde d'ammonium, ou tout autre composé basique dont les espèces le constituant ne formeront aucun précipité lors de leur addition dans le milieu réactionnel, par combinaison avec une des espèces par ailleurs contenues dans ce milieu, et permettant un contrôle du pH du milieu de précipitation.

20 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, ce composé basique est avantageusement un composé facilement éliminable soit avec la phase liquide du milieu réactionnel et lavage du précipité, soit par décomposition thermique lors de la calcination du phosphate.

Ainsi, le composé basique préféré de l'invention est l'ammoniac, qui est
25 mis en œuvre avantageusement sous forme de solution aqueuse.

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

Dans l'étape suivante (b), le précipité peut être récupéré par tout moyen connu en soi, en particulier par simple filtration. En effet, dans les conditions du procédé selon l'invention, on précipite un composé contenant un phosphate non gélatineux et filtrable.

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

Dans l'étape suivante (c), le produit est soumis à un premier traitement thermique ou une première calcination.

Généralement la température de calcination est d'au plus 1000°C, plus particulièrement d'au plus 900°C environ et elle est d'au moins 650°C.

La durée de calcination est généralement d'autant plus faible que la température est élevée. A titre d'exemple uniquement, cette durée peut être
5 comprise entre 1 et 3 heures, cette durée s'entendant comme une durée en palier à la température donnée précédemment.

Cette première calcination se fait généralement sous air.

On obtient à l'issue de ce premier traitement thermique un produit qui peut être considéré comme un précurseur du luminophore de l'invention dans
10 la mesure où ce précurseur ne présente pas de propriétés de luminescence suffisantes d'un point de vue commercial.

Pour obtenir le luminophore de l'invention, ce précurseur doit subir un deuxième traitement thermique.

Ce deuxième traitement thermique est conduit en général sous
15 atmosphère réductrice (H_2 , N_2/H_2 ou Ar/H_2 par exemple).

Selon une caractéristique essentielle de l'invention il se fait en présence d'un flux, ou agent fondant, qui est le tétraborate de lithium ($Li_2B_4O_7$). L'agent fondant est mélangé avec le précurseur à traiter dans une quantité de tétraborate qui est d'au plus 0,2% en masse de tétraborate par rapport à
20 l'ensemble agent fondant + précurseur. Cette quantité peut être plus particulièrement comprise entre 0,1 et 0,2%.

La température du traitement est comprise entre 1050°C et 1150°C. La durée du traitement est comprise entre 2 et 4 heures, cette durée s'entendant comme une durée en palier à la température donnée précédemment.

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

Toutefois et selon une variante avantageuse du procédé de l'invention, le produit issu du deuxième traitement thermique peut être redispersé dans de l'eau chaude.

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

La température de l'eau peut être d'au moins 30°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et elle peut être comprise entre environ 30°C et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C, sous pression atmosphérique. Le produit solide en suspension est ensuite séparé du milieu liquide par tout moyen
5 connu. Il peut être ensuite lavé et/ou séché. Si nécessaire, le produit peut enfin être désaggloméré comme décrit plus haut.

On peut noter que le second traitement thermique selon le procédé de l'invention induit une variation faible entre la taille des particules du précurseur et celles du luminophore. Cette variation est généralement d'au plus 20%, plus
10 particulièrement d'au plus 10%. De ce fait il n'est pas nécessaire de broyer le luminophore pour ramener sa taille moyenne de particule à la taille moyenne des particule du précurseur de départ.

L'absence de broyage ou la mise en oeuvre d'une simple désagglomération dans le procédé de préparation des luminophores permet
15 d'obtenir des produits qui ne présentent pas ou peu de défauts de surface ce qui contribue à améliorer les propriétés de luminescence de ces produits. Les clichés MEB des produits montrent en effet que leur surface est substantiellement lisse. En particulier, ceci a pour effet de limiter l'interaction des produits avec le mercure lorsque ceux-ci sont mis en oeuvre dans des
20 lampes à vapeur de mercure et donc de constituer un avantage dans leur utilisation.

On va décrire ci-après les procédés de préparation des luminophores selon les modes de réalisation particuliers mentionnés plus haut, c'est-à-dire ceux à base d'un phosphate de structure de type monazite et qui contient du
25 sodium ou du potassium.

Ces procédés sont pour l'essentiel similaires à celui plus général qui a été décrit plus haut. Ce qui a été décrit précédemment pour ce procédé général s'applique donc aussi ici avec néanmoins les différences qui vont être mentionnées ci-dessous.

30 Ainsi et dans le cas de la préparation d'un luminophore à base d'un phosphate contenant du potassium on utilise des chlorures comme sels des éléments Ln pour l'étape (a) décrite plus haut. Par ailleurs, le composé basique qui est utilisé soit pour amener le pH initial de la seconde solution contenant les ions phosphates à une valeur inférieure à 2 soit pour le contrôle du pH lors
35 de la précipitation est, au moins en partie, de la potasse. Par « au moins en partie » on entend qu'il est possible d'utiliser un mélange de composés basiques dont au moins un est de la potasse. L'autre composé basique peut être par exemple de l'ammoniaque. Selon un mode de réalisation préférentiel

on utilise un composé basique qui est uniquement la potasse et selon un autre mode de réalisation encore plus préférentiel on utilise la potasse seule et pour les deux opérations précitées c'est-à-dire à la fois pour amener le pH de la seconde solution à la valeur convenable et pour le contrôle du pH de précipitation. Dans ces deux derniers modes de réalisation préférentiels on diminue ou on supprime le rejet de produits azotés qui pourraient être apportés par un composé basique comme l'ammoniaque.

Une autre différence de ce procédé particulier par rapport au procédé général décrit plus haut réside dans le fait que le produit issu de la première calcination est ensuite redispersé dans de l'eau chaude.

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

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

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

Pour la préparation d'un luminophore à base d'un phosphate contenant du sodium, là encore le procédé utilisé est similaire au procédé général décrit plus haut mais avec comme première différence la mise en œuvre à l'étape (a) de chlorures comme sels des éléments Ln. Par ailleurs, le composé basique qui est utilisé soit pour amener le pH initial de la seconde solution contenant les ions phosphates à une valeur inférieure à 2 soit pour le contrôle du pH lors de la précipitation est, au moins en partie, de la soude. Par « au moins en partie » on entend qu'il est possible d'utiliser un mélange de composés basiques dont au moins un est de la soude. L'autre composé basique peut être par exemple de l'ammoniaque. Selon un mode de réalisation préférentiel on utilise un composé basique qui est uniquement la soude et selon un autre mode de réalisation encore plus préférentiel on utilise la soude seule et pour les deux opérations précitées c'est-à-dire à la fois pour amener

le pH de la seconde solution à la valeur convenable et pour le contrôle du pH de précipitation. Dans ces deux derniers modes de réalisation préférentiels on diminue ou on supprime le rejet de produits azotés qui pourraient être apportés par un composé basique comme l'ammoniaque.

5 Enfin, comme dans le cas de la préparation de luminophore contenant du potassium, le produit issu de la première calcination est ensuite redispersé dans de l'eau chaude. Ce qui a été décrit plus haut pour cette redispersion s'applique de même ici.

10 L'invention concerne aussi un luminophore à base d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium, ce phosphate étant constitué de particules de taille moyenne d'au plus 4 μm et présentant une teneur en lithium d'au plus 30 ppm, une teneur en bore d'au plus 30 ppm et ce luminophore est susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation qui vient d'être décrit ci-dessus.

15 Ce luminophore présente toutes les caractéristiques techniques qui ont été données précédemment dans la description notamment les caractéristiques cristallographiques, de compositions (voir notamment la formule (1) ci-dessus), de tailles de particules et d'indice de dispersion. Il présente aussi la stabilité de brillance décrite plus haut c'est-à-dire une
20 variation de brillance ($[B_{25} - B_{200}] / B_{25}$ d'au plus 0,4. Par ailleurs tout ce qui a été décrit pour le procédé de préparation s'applique de même ici pour la définition de ce luminophore.

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

30 Ainsi, les luminophores de l'invention peuvent être utilisés dans les systèmes d'éclairage ou de visualisation présentant une source d'excitation dans la gamme UV (200 – 280 nm), par exemple autour de 254 nm. On notera en particulier les lampes trichromatiques notamment à vapeur de mercure, les lampes pour rétro-éclairage des systèmes à cristaux liquides, sous forme tubulaire ou planaire (LCD Back Lighting).

35 Les luminophores de l'invention sont également de bons candidats comme luminophores verts pour les systèmes à excitation VUV (ou "plasma"), que sont par exemple les écrans plasma et les lampes trichromatiques sans mercure, notamment les lampes à excitation Xénon (tubulaires ou planaires).

Les luminophores de l'invention peuvent également être utilisés comme luminophores verts dans des dispositifs à excitation par diode

électroluminescente. Ils peuvent être notamment utilisés dans des systèmes excitables dans le proche UV.

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

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

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

L'invention concerne aussi, selon un autre aspect, les dispositifs luminescents du type précité, comprenant les luminophores de l'invention à titre de source de luminescence verte.

Ces dispositifs peuvent être des dispositifs à excitation UV, notamment
15 des lampes trichromatiques, en particulier à vapeur de mercure, des lampes de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, des écrans plasma, des lampes à excitation Xénon, des dispositifs à excitation par diodes électroluminescentes et des systèmes de marquage à excitation UV.

Des exemples vont maintenant être donnés.

20

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un précurseur d'un luminophore selon l'invention.

Dans un bécher de 1 litre, on prépare une solution de nitrates de terres
25 rares (Solution A) comme suit : on mélange 171,5 g d'une solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ à 3,0 M, 179,8 g d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 2,88 M, 54,5 g d'une solution de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ à 2,57 M et 107,7 mL d'eau permutée, soit un total de 0,7 mol de nitrates de terres rares correspondant à une composition $(\text{La}_{0,44}\text{Ce}_{0,43}\text{Tb}_{0,13})(\text{NO}_3)_3$.

30 Dans un réacteur de 1 litre, on introduit (Solution B), 436 ml d'eau permutée, à laquelle on ajoute 29,4 g de H_3PO_4 Normapur 85% puis de l'ammoniaque NH_4OH 28%, pour atteindre un pH de 1,7. La solution est portée à 60°C. La solution A précédemment préparée est ajoutée au mélange, lentement, sous agitation, en température (60°C) et sous régulation de pH à
35 1,7. Le mélange obtenu est mûri 15 minutes à 60°C. A l'issue du mûrissement, la solution présente un aspect blanc laiteux. On laisse refroidir jusqu'à 30°C. On filtre sur fritté et on lave avec deux litres d'eau, puis on sèche et calcine 2h à 900°C sous air.

On obtient alors un phosphate de terre rare de phase monazite, (La,Ce,Tb)PO₄. Les particules présentent un D₅₀ de 3,0 µm, avec un indice de dispersion de 0,5.

5 EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'invention.

Le précurseur obtenu à l'exemple 1 est calciné à 1100°C, pendant 4h, sous atmosphère réductrice (Ar/H₂), en présence de 0,1% en poids de borate de lithium Li₂B₄O₇ par rapport à la quantité de précurseur (La,Ce,Tb)PO₄. Le
10 produit obtenu est ensuite redispersé dans l'eau chaude à 60°C, filtré sur filtre Büchner, puis lavé par 1L d'eau.

Il est ensuite séché à l'étuve, pendant une nuit à 60°C. Ensuite il est désaggloméré par un traitement au broyeur à boulets de 30 minutes, puis tamisé.

15 Les particules présentent un D₅₀ de 3,2 µm, avec un indice de dispersion de 0,6.

Le rendement de luminescence est fixé à 100% comme référence.

La teneur en bore mesurée est de 19 ppm, la teneur en lithium mesurée est de 12 ppm.

20

EXEMPLE 3 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore dans laquelle on utilise un autre flux que celui utilisé pour la préparation du luminophore selon l'invention.

25 Le précurseur obtenu à l'exemple 1 est calciné à 1000°C pendant 3h sous atmosphère réductrice (Ar/H₂), en présence de 1% en poids de fluorure de lithium LiF par rapport à la quantité de précurseur (La,Ce,Tb)PO₄. Afin de faciliter le délitage du produit obtenu, celui-ci est ensuite redispersé dans une solution à 5% d'acide nitrique, filtré sur filtre Büchner, puis lavé par 5L d'eau. Il
30 est ensuite séché à l'étuve, pendant une nuit à 60°C. Ensuite il est désaggloméré par un traitement au broyeur à boulets de 1 heure, puis tamisé.

Les particules présentent un D₅₀ de 4,5 µm, avec un indice de dispersion de 0,5.

35 Le rendement de luminescence mesuré à 25°C est de 99% par rapport au produit de l'exemple 2.

EXEMPLE 4 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore dans laquelle on utilise un autre flux que celui utilisé pour la préparation du luminophore selon l'invention.

Le précurseur obtenu à l'exemple 1 est calciné à 1000°C pendant 3h, sous atmosphère réductrice (Ar/H₂), en présence de 52,3% en poids d'acide borique et de 0,85% de Li₂CO₃ par rapport à la quantité de précurseur (La,Ce,Tb)PO₄. Afin de faciliter le délitage du produit obtenu, celui-ci est ensuite redispersé dans une solution à 5% d'acide nitrique, filtré sur filtre Büchner, puis lavé par 3L d'eau, puis redispersé dans une solution à 5% de potasse, filtré et lavé par 3L d'eau.

Il est ensuite séché à l'étuve, pendant une nuit à 60°C puis tamisé.

Les particules présentent un D₅₀ de 7,3 µm, avec un indice de dispersion de 1,2.

Le rendement de luminescence mesuré à 25°C est de 98% par rapport au produit de l'exemple 2.

La teneur en bore est de 530 ppm et de 44 ppm en lithium.

On donne dans le tableau ci-dessous les variations de brillance.

20

	B ₂₅	B ₂₀₀	Variation
Exemple 2	100	98	2%
Exemple 3	99	80	19%
Exemple 4	98	91	7%

La mesure de la brillance à 200°C est faite sur un luminophore qui est maintenu à 200°C sur une plaque chauffante (montée en température par paliers de 20°C avec 15 minutes par palier).

REVENDICATIONS

- 1- Luminophore à base d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium,
5 caractérisé en ce que le phosphate est constitué de particules de taille moyenne d'au plus 4 μm , en ce qu'il présente une teneur en lithium d'au plus 30 ppm, une teneur en bore d'au plus 30 ppm et en ce qu'il présente une variation de brillance entre la brillance mesurée sur le luminophore à 25°C et celle mesurée sur le même luminophore à 200°C d'au plus 4%.
- 10 2- Luminophore selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une variation de brillance d'au plus 2%.
- 3- Luminophore selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le
15 phosphate est constitué de particules de taille moyenne d'au plus 3,5 μm .
- 4- Luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le phosphate est constitué de particules de taille moyenne comprise entre 2,5 μm et 4 μm , plus particulièrement entre 2,5 μm et 3,5 μm .
- 20 5- Luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le phosphate est constitué de particules présentant un indice de dispersion d'au plus 0,7.
- 25 6- Luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le phosphate de lanthane, de cérium et de terbium répond à la formule $(\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z)\text{PO}_4$ dans laquelle x, y et z vérifient les formules :
- $x + y + z = 1$
 $0,2 \leq y \leq 0,45$
30 $0,1 \leq z \leq 0,2$
- 7- Procédé de préparation d'un luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 35 a) on introduit, en continu et sous agitation, une première solution contenant des sels solubles des éléments lanthane, cérium et terbium dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2, ce par quoi on forme un précipité, et on contrôle au cours de l'introduction

de la première solution dans la seconde, le pH du milieu de précipitation à une valeur constante et inférieure à 2;

b) on récupère le précipité ainsi obtenu;

c) on calcine le précipité à une température d'au plus 1000°C;

- 5 d) on traite thermiquement ce précipité sous atmosphère réductrice, en présence de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dans une quantité massique d'au plus 0,2%, à une température comprise entre 1050°C et 1150°C et sur une durée comprise entre 2 heures et 4 heures.

- 10 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le pH du milieu de précipitation est maintenu constant à une valeur comprise entre 1 et 2.

- 9- Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le contrôle du pH du milieu de précipitation est réalisé par addition d'un composé basique,
15 plus particulièrement l'hydroxyde d'ammonium.

- 10- Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que les ions phosphates de la seconde solution précitée sont sous forme d'une solution d'acide phosphorique.
20

11- Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que la quantité de tétraborate de lithium est comprise entre 0,1% et 0,2%.

- 12- Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que le produit issu de l'étape d) est redispersé dans l'eau à une température d'au moins 30°C ce par quoi on obtient une suspension, puis maintenu en suspension et enfin séparé du milieu liquide de ladite suspension.
25

- 13- Utilisation d'un luminophore selon l'une des revendications 1 à 6, dans des dispositifs à excitation UV, notamment dans des lampes trichromatiques, notamment à vapeur de mercure, les lampes de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, les écrans plasma, les lampes à excitation Xénon, les dispositifs à excitation par diodes électroluminescentes et les systèmes de marquage à excitation UV.
30

- 14- Dispositif luminescent comprenant un luminophore selon l'une des revendications 1 à 6 à titre de source de luminescence verte.
35

- 15- Dispositif luminescent selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un dispositif à excitation UV, notamment de lampes trichromatiques, notamment à vapeur de mercure, de lampes de rétro-éclairage, de systèmes à cristaux liquides, d'écrans plasma, de lampes à excitation Xénon, de
- 5 dispositifs à excitation par diodes électroluminescentes et de systèmes de marquage à excitation UV.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/77 H01J1/63 H01L33/50
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K H01J H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 651 920 A (CHAU CHUNG-NIN [US] ET AL) 29 July 1997 (1997-07-29) the whole document -----	1-15
A	CN 101 270 285 A (IRICO GROUP ELECTRONICS CO LTD [CN]) 24 September 2008 (2008-09-24) the whole document -----	1-15
A	EP 0 581 621 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 2 February 1994 (1994-02-02) the whole document -----	1-15
A	EP 0 685 549 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 6 December 1995 (1995-12-06) the whole document -----	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 September 2012	Date of mailing of the international search report 05/10/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Nemes, Csaba A.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5651920	A	29-07-1997	CN 1179459 A	22-04-1998
			DE 69732944 D1	12-05-2005
			DE 69732944 T2	02-02-2006
			EP 0831138 A2	25-03-1998
			HU 9701562 A2	28-08-1998
			JP 3842404 B2	08-11-2006
			JP 10102055 A	21-04-1998
			US 5651920 A	29-07-1997

CN 101270285	A	24-09-2008	NONE	

EP 0581621	A1	02-02-1994	AT 131201 T	15-12-1995
			CA 2101457 A1	30-01-1994
			DE 69300948 D1	18-01-1996
			DE 69300948 T2	01-08-1996
			EP 0581621 A1	02-02-1994
			FR 2694299 A1	04-02-1994
			HU 220188 B	28-11-2001
			JP 2858617 B2	17-02-1999
			JP 6056412 A	01-03-1994
			US 5746944 A	05-05-1998

EP 0685549	A1	06-12-1995	DE 69514416 D1	17-02-2000
			DE 69514416 T2	14-09-2000
			EP 0685549 A1	06-12-1995
			JP 3027299 B2	27-03-2000
			JP 7315816 A	05-12-1995
			US 5567403 A	22-10-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/066259

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K11/77 H01J1/63 H01L33/50 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K H01J H01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 651 920 A (CHAU CHUNG-NIN [US] ET AL) 29 juillet 1997 (1997-07-29) le document en entier -----	1-15
A	CN 101 270 285 A (IRICO GROUP ELECTRONICS CO LTD [CN]) 24 septembre 2008 (2008-09-24) le document en entier -----	1-15
A	EP 0 581 621 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 2 février 1994 (1994-02-02) le document en entier -----	1-15
A	EP 0 685 549 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 6 décembre 1995 (1995-12-06) le document en entier -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 25 septembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/10/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Nemes, Csaba A.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/066259

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5651920	A	29-07-1997	CN 1179459 A	22-04-1998
			DE 69732944 D1	12-05-2005
			DE 69732944 T2	02-02-2006
			EP 0831138 A2	25-03-1998
			HU 9701562 A2	28-08-1998
			JP 3842404 B2	08-11-2006
			JP 10102055 A	21-04-1998
			US 5651920 A	29-07-1997

CN 101270285	A	24-09-2008	AUCUN	

EP 0581621	A1	02-02-1994	AT 131201 T	15-12-1995
			CA 2101457 A1	30-01-1994
			DE 69300948 D1	18-01-1996
			DE 69300948 T2	01-08-1996
			EP 0581621 A1	02-02-1994
			FR 2694299 A1	04-02-1994
			HU 220188 B	28-11-2001
			JP 2858617 B2	17-02-1999
			JP 6056412 A	01-03-1994
			US 5746944 A	05-05-1998

EP 0685549	A1	06-12-1995	DE 69514416 D1	17-02-2000
			DE 69514416 T2	14-09-2000
			EP 0685549 A1	06-12-1995
			JP 3027299 B2	27-03-2000
			JP 7315816 A	05-12-1995
			US 5567403 A	22-10-1996
