

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 620 437**

②1 N° d'enregistrement national :

**87 12669**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 01 F 17/00.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14 septembre 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 17 mars 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Claire David ; Françoise Seon.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Marie-Claude Dutruc-Rosset. Rhone-  
Poulenc Interservices.

⑤4 Procédé d'obtention d'une dispersion colloïdale d'un composé de terre rare en milieu aqueux et produit obtenu.

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé d'obten-  
tion d'une dispersion colloïdale d'un composé de terre rare, en  
milieu aqueux.

Le procédé de l'invention est caractérisé par le fait qu'il  
consiste à faire réagir un oxyde de terre rare avec une quantité  
contrôlée d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présen-  
tant un  $pK_a$  compris entre 2,5 et 5,0, puis à chauffer le milieu  
réactionnel obtenu.

L'invention s'applique particulièrement bien à la préparation  
d'une dispersion colloïdale d'un composé d'une terre rare  
yttrique.

FR 2 620 437 - A1

PROCEDE D'OBTENTION D'UNE DISPERSION COLLOIDALE  
D'UN COMPOSE DE TERRE RARE EN MILIEU AQUEUX  
ET PRODUIT OBTENU

5           La présente invention a pour objet un procédé d'obtention  
d'une dispersion colloïdale d'un composé de terre rare, en milieu  
aqueux. Plus précisément, l'invention concerne un procédé de prépa-  
ration d'une dispersion colloïdale d'un composé d'une terre rare  
yttrique. Elle vise également, à titre de produits industriels  
10 nouveaux, le produit obtenu.

          Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend  
par "terre rare yttrique", les éléments les plus lourds des terres  
rares, conformément au numéro atomique, commençant avec le samarium  
15 et finissant avec le lutécium et comprenant l'yttrium.

          On a proposé selon US-A 3024 199, un procédé de préparation  
de sols aqueux d'oxydes de terres rares hydratés selon un procédé qui  
consiste :

- 20           - à mettre en contact une solution aqueuse d'un sel de terre  
rare monovalent avec de l'ammoniaque afin de précipiter  
l'oxyde de terre rare hydraté correspondant ;  
- à éliminer la plus grande partie des sels d'ammonium à  
l'aide d'ammoniaque ; le pH étant maintenu entre 9,5 et  
25 10,5 ;  
- à séparer l'oxyde de terre rare hydraté puis à le peptiser  
par chauffage dans un intervalle de température allant de  
60° C à 100° C.

          Les sols de terres rares hydratés obtenus présentent une  
30 concentration exprimée en oxydes de terres rares comprise entre 10 et  
50 % en poids, des tailles de particules allant de 5 à 200 millimi-  
crons avec un rapport longueur/diamètre d'environ 1:1 à 5:1, ont un  
pH de 7,0 à 8,3, et contiennent un anion monovalent stabilisant : le  
rapport molaire oxyde de terre rare/anion monovalent stabilisant  
35 étant de 6,6:1 à 165:1.

          Il s'agit donc de sols d'oxydes de terres rares hydratés ayant  
une formule proche de celle des hydroxydes vrais de terres rares.

Contrairement au procédé de l'art antérieur qui comporte de nombreuses étapes et fait appel à un oxyde de terre rare hydraté fraîchement préparé et difficilement manipulable, à la mise en oeuvre de quantités importantes d'ammoniaque, l'invention propose un procédé  
5 beaucoup plus simple de préparation d'une dispersion colloïdale d'un composé de terre rare, en milieux aqueux que l'on désignera, par la suite, par le vocable "sol".

Le procédé de préparation de l'invention est caractérisé par  
10 le fait qu'il consiste à faire réagir un oxyde de terre rare avec une quantité contrôlée d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un  $pK_a$  compris entre 2,5 et 5,0, puis à chauffer le milieu réactionnel obtenu.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir directement un  
15 sol dont les caractéristiques sont précisées ultérieurement.

Intervient donc dans le procédé de l'invention, un oxyde de terre rare qui est généralement sous forme sesquioxyde.

On fait appel de préférence à un oxyde d'une terre rare yttrique et encore plus préférentiellement à l'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$   
20 ou à l'oxyde d'holmium  $Ho_2O_3$ .

Il est souhaitable que l'oxyde mis en oeuvre soit d'une grande pureté, de préférence, supérieure ou égale à 99 % et l'on emploie plus préférentiellement un oxyde ayant une pureté de 99,99 %.

L'oxyde de terre rare se présente sous la forme d'une poudre  
25 fine dont la taille de ses particules est de quelques microns et dont le diamètre moyen se situe, le plus souvent entre 1 et 5  $\mu m$ . On définit le diamètre moyen comme étant un diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur ou inférieur au diamètre moyen.

Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à  
30 mettre en oeuvre un oxyde de terre rare ayant subi une calcination à une température comprise entre 850°C et 1050°C et, de préférence, aux environs de 950°C.

La durée de ladite calcination se situe de préférence entre  
35 2 et 4 heures.

En ce qui concerne l'acide, son choix est relié au fait qu'il doit être soluble dans l'eau, être monovalent et présenter un  $pK_a$  choisi entre 2,5 et 5,0.

L'acide acétique convient tout-à-fait bien à la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

On fait appel, de préférence, à un acide exempt d'impuretés. Sa concentration initiale n'est pas critique et il peut être utilisé dilué, par exemple, 1 N ou concentré jusqu'à 17 N. Généralement, la concentration de la solution dudit acide est choisie entre 1 et 4 N car elle constitue le milieu de dispersion de l'oxyde de terre rare et doit donc constituer une phase liquide suffisamment importante pour permettre d'effectuer l'attaque dans de bonnes conditions d'agitation.

La quantité d'acide utilisée est un élément important du procédé de l'invention. Elle doit être en défaut par rapport à la stoechiométrie ce qui signifie que le rapport molaire entre l'acide mis en oeuvre et l'oxyde de terre rare exprimé en cation métallique est inférieur à 2,5 et supérieur à 1.

La borne inférieure est définie eu égard aux impératifs économiques de bon rendement réactionnel et d'une bonne cinétique réactionnelle.

D'une manière préférentielle, ledit rapport molaire est choisi entre 1,1 et 2,2 et, de préférence, compris entre 1,2 et 1,8.

Selon un mode de réalisation pratique de l'invention, on additionne l'oxyde de terre rare dans la solution de l'acide dont la concentration est ajustée de telle sorte qu'elle réponde à ce qui est indiqué précédemment.

Selon un autre mode de réalisation, on met l'oxyde de terre rare en suspension dans l'eau et l'on ajoute ensuite l'acide en quantité adéquate.

Cette opération est effectuée dans les deux cas sous agitation et à température ambiante qui se situe le plus souvent entre 15° C et 25° C.

La deuxième étape du procédé de l'invention consiste à soumettre le milieu réactionnel à un traitement thermique à une température qui se situe entre 50° C et la température de reflux du milieu réactionnel. D'une manière préférentielle, le traitement thermique est effectué entre 70° C et 100° C.

La durée dudit traitement est très variable et sera d'autant plus courte que la température est élevée.

Une fois la température réactionnelle atteinte, on la maintient pendant 1 à 4 heures et, de préférence, pendant 3 à 4 heures.

5 On observe la formation d'un sol d'un composé de terre rare et l'on note la présence éventuelle d'un culot constitué essentiellement de l'oxyde de terre rare non réagi lorsque l'oxyde de terre rare a été traité à une température inférieure à 70°C.

10 Une variante préférée de l'invention est de séparer ledit culot selon les techniques de séparation solide-liquide : filtration, décantation ou centrifugation.

La séparation est effectuée, de préférence, par centrifugation et l'on récupère une dispersion colloïdale d'un composé de terre rare en milieu aqueux.

15 Conformément à la présente invention, le composé de terre rare se trouve sous la forme d'une dispersion colloïdale dans l'eau ce qui signifie que ledit composé a des particules de dimensions colloïdales mais ceci n'exclut pas la présence de terre rare sous forme ionique.

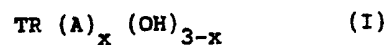
20 Le taux de terre rare sous forme colloïdale est, de préférence, compris entre 85 et 100 %.

Ladite dispersion peut présenter une concentration en composé de terre rare exprimée en oxyde de terre rare pouvant atteindre 1 mole/litre.

25 Son pH est voisin de la neutralité et se situe, plus précisément, entre 6,0 et 7,5.

30 La composition chimique des colloïdes est déterminée sur le résidu obtenu après ultracentrifugation de la dispersion, par dosage de la terre rare selon la méthode complexométrique par l'EDTA et par dosage acidimétrique en retour de l'anion monovalent provenant de l'acide.

Elle correspond à la formule chimique suivante (I) :



dans laquelle :

- 35
- TR symbolise le cation terre rare, de préférence yttrique.
  - A représente l'anion d'un acide monovalent soluble dans l'eau et présentant un  $\text{pk}_a$  compris entre 2,5 et 5.

- x est un nombre inférieur à 2,5 et supérieur à 1, de préférence compris entre 1,1 et 2,2 et, encore plus préférentiellement, entre 1,2 et 1,8.

Les sols préférés de l'invention sont ceux d'un composé de terre rare répondant à la formule (I) dans laquelle TR représente l'yttrium ou l'holmium et A, l'anion acétate : x étant compris entre 1,1 et 2,2 et, de préférence, entre 1,2 et 1,8.

Les colloïdes obtenus selon l'invention présentent une forme sphérique.

La taille des colloïdes est définie par la mesure du diamètre hydrodynamique de colloïdes déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière selon la méthode décrite par Michael L. McConnell dans "Analytical Chemistry, Vol. 53, n° 8, 1007 A (1981)". Elle s'échelonne entre 10 et 2 000 Å et le diamètre hydrodynamique moyen des colloïdes se situe entre 30 et 100 Å.

On remarquera que les sols obtenus selon le procédé de l'invention sont parfaitement stables dans les conditions habituelles de stockage : celui-ci étant effectué à une température, de préférence, inférieure à la température ambiante et située, préférentiellement, entre 5 et 10° C.

Les propriétés des sols obtenus sont mises en évidence dans les exemples qui suivent :

#### Exemple 1

Dans un réacteur de 2 litres muni d'un thermomètre, d'un dispositif d'agitation, d'un système d'introduction des réactifs, d'un réfrigérant ascendant et équipé d'un dispositif de chauffage et d'une unité de mesure du pH, on introduit :

- 1 000 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide acétique 2 N.

Dans ledit milieu, on met en dispersion par agitation mécanique, 173 g d'oxyde d'yttrium de pureté 99,99 % commercialisé par la Société Rhône-Poulenc sous l'appellation qualité luminophore.

Ensuite, on commence à chauffer et une fois la température de 70° C atteinte, on la maintient pendant 3 heures 30 minutes.

On observe la formation d'un sol d'un composé d'yttrium et l'on note la présence d'un culot constitué d'oxyde d'yttrium n'ayant

pas réagi qui peut être séparé comme décrit ci-après et éventuellement recyclé à l'étape d'attaque.

5 On soumet le milieu réactionnel à une opération de centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse JOUAN à 3 500 tours/ minute, pendant 20 minutes.

On prélève le surnageant.

On élimine les grosses particules entraînées par filtration sur papier millipores dont le diamètre des pores est supérieur à 1  $\mu\text{m}$ .

10 On détermine un rendement de la réaction d'attaque de 99 %.

On obtient un sol d'un composé d'yttrium répondant à la formule chimique suivante :  $\text{Y}(\text{OH})_{1,7} (\text{CH}_3\text{COO})_{1,3}$  ayant une concentration exprimée en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  égale à 182 g/l et un pH égal à 6,8.

15 Le pourcentage d'yttrium sous forme colloïdale est déterminé en dosant l'yttrium total dans la solution surnageante obtenue après ultracentrifugation (45 000 tours/mn - 1 heure) par titrage complexométrique à l'aide d'une solution titrée d'EDTA. Le dosage de la solution surnageante en yttrium permet de déterminer un pourcentage d'yttrium sous forme colloïdale de 95 %.

20 On caractérise la taille des colloïdes par diffusion quasi-élastique de la lumière selon la méthode décrite par Michael L. McConnel dans Analytical Chemistry, Vol. 53 n° 8 1007 A (1981). Le diamètre hydrodynamique moyen des colloïdes est de l'ordre de 41  $\text{\AA}$ .

25 On note que le sol obtenu présente une stabilité au stockage à 5°C d'au moins un mois.

### Exemple 2

Dans un réacteur tel que décrit dans l'exemple 1, on introduit :

30 - 1 000  $\text{cm}^3$  d'une solution d'acide acétique 2 N.

Dans ledit milieu, on met en dispersion par agitation mécanique, 173 g d'oxyde d'yttrium de pureté 99,99 % commercialisé par la Société Rhône-Poulenc sous l'appellation qualité luminophore.

35 Ensuite, on commence à chauffer et une fois la température de 100°C atteinte, on la maintient pendant 1 heure.

On observe la formation d'un sol d'un composé d'yttrium.

On détermine un rendement de la réaction d'attaque de 99 %.

On obtient un sol d'un composé d'yttrium répondant à la  
5 formule chimique suivante :  $Y(OH)_{1,7} (CH_3COO)_{1,3}$  ayant une concen-  
tration exprimée en  $Y_2O_3$  égale à 182 g/l et un pH égal à 6,7.

Le pourcentage d'yttrium sous forme colloïdale est de 95 %.

Le diamètre moyen hydrodynamique des colloïdes est de 43 Å.

Le sol obtenu présente une stabilité au stockage à 5°C d'au  
10 moins un mois.

### Exemple 3

Dans un réacteur tel que décrit dans l'exemple 1, on intro-  
duit :

- 1 000 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide acétique 2 N.

15 Dans ledit milieu, on met en dispersion par agitation  
mécanique, 290 g d'oxyde d'holmium de pureté 99,99 % commercialisé  
également par la Société Rhône-Poulenc.

Ensuite, on commence à chauffer et une fois la température  
20 de 70°C atteinte, on la maintient pendant 3 heures 30 minutes.

On observe la formation d'un sol d'un composé d'holmium et  
l'on note la présence d'un culot constitué d'oxyde d'holmium n'ayant  
pas réagi qui peut être séparé comme décrit ci-après et éventuelle-  
ment recyclé à l'étape d'attaque.

25 On soumet le milieu réactionnel à une opération de centri-  
fugation à l'aide d'une centrifugeuse JOUAN à 3 500 tours/minute,  
pendant 20 minutes.

On prélève le surnageant.

30 On élimine les grosses particules entraînées par filtration  
sur papier millipores dont le diamètre des pores est supérieur à 1 µm.

On détermine un rendement de la réaction d'attaque de 99 %.

On obtient un sol d'un composé d'holmium répondant à la  
formule chimique suivante :  $Ho(OH)_{1,7} (CH_3COO)_{1,3}$  ayant une concen-  
tration exprimée en  $Ho_2O_3$  égale à 290 g/l et un pH égal à 7,1.

Le pourcentage d'holmium sous forme colloïdale est de 82 %.

35 Le diamètre moyen hydrodynamique des colloïdes est de 45 Å.

Le sol obtenu présente une stabilité au stockage à 5°C d'au  
moins un mois.

## REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'une dispersion colloïdale d'un composé de terre rare en milieu aqueux caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un oxyde de terre rare avec une quantité contrôlée d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un  $pK_a$  compris entre 2,5 et 5,0, puis à chauffer le milieu réactionnel obtenu.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'oxyde de terre rare est un oxyde d'une terre rare yttrique.
- 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé par le fait que l'oxyde de terre rare est l'oxyde d'yttrium ou l'oxyde d'holmium.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que l'oxyde de terre rare présente une pureté comprise entre 99 et 99,99 %
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que l'oxyde de terre rare est soumis à une opération de calcination à une température comprise entre 850°C et 1050°C.
- 6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que ladite température de calcination est aux environs de 950°C.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 5 et 6 caractérisé par le fait que la durée de la calcination varie entre 2 et 4 heures.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que l'acide mis en oeuvre est l'acide acétique.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que la concentration de la solution dudit acide est choisie entre 1 et 4 N.
- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que la quantité d'acide utilisée est telle que le rapport molaire entre l'acide mis en oeuvre et l'oxyde de terre rare exprimé en cation métallique est inférieur à 2,5 et supérieur à 1.
- 11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que ledit rapport molaire est compris entre 1,1 et 2,2.
- 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que ledit rapport molaire est compris entre 1,2 et 1,8.

- 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que l'on additionne l'oxyde de terre rare dans la solution aqueuse de l'acide monovalent à la concentration désirée.
- 5 14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que l'on met l'oxyde de terre rare en suspension dans de l'eau et l'on ajoute ensuite l'acide en quantité adéquate.
- 15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé par le fait que l'on soumet le milieu réactionnel à un traitement thermique à une température qui se situe entre 50°C et la température de reflux du milieu réactionnel.
- 10 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que ladite température est comprise entre 70 et 100°C.
- 17 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16 caractérisé par le fait que la température réactionnelle est maintenue pendant 1 à
- 15 4 heures.
- 18 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait que la température réactionnelle est maintenue pendant 3 à 4 heures.
- 19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé par le fait que l'on sépare le culot par filtration, décantation ou
- 20 centrifugation.
- 20 - Nouvelle dispersion colloïdale d'un composé de terre rare en milieu aqueux répondant à la formule chimique suivante (I) :
- $$\text{TR (A)}_x \text{(OH)}_{3-x} \quad (\text{I})$$
- 25 - TR symbolise le cation terre rare ;
- 25 - A représente l'anion d'un acide monovalent soluble dans l'eau et présentant un  $\text{pk}_a$  compris entre 2,5 et 5 ;
- x est un nombre inférieur à 2,5 et supérieur à 1.
- 21 - Nouvelle dispersion colloïdale selon la revendication 20 caractérisée par le fait que TR représente une terre rare yttrique.
- 30 22 - Nouvelle dispersion colloïdale selon la revendication 21 caractérisée par le fait que TR représente l'yttrium ou l'holmium.
- 23 - Nouvelle dispersion colloïdale selon l'une des revendications 20 à 22 caractérisée par le fait que A représente l'anion acétate.
- 24 - Nouvelle dispersion colloïdale selon l'une des revendications
- 35 20 à 23 caractérisée par le fait que x est compris entre 1,1 et 2,2.

- 25 - Nouvelle dispersion colloïdale selon la revendication 24 caractérisée par le fait que  $x$  est compris entre 1,2 et 1,8.
- 26 - Nouvelle dispersion colloïdale caractérisée par le fait que les colloïdes sont de forme sphérique.
- 5 27 - Nouvelle dispersion colloïdale selon l'une des revendications 20 à 26 caractérisée par le fait que le diamètre moyen hydrodynamique des colloïdes se situe entre 30 et 100 Å.
- 28 - Nouvelle dispersion colloïdale selon l'une des revendications 20 à 27 caractérisée par le fait qu'elle présente un taux de terre rare sous forme colloïdale compris entre 85 et 100 %.
- 10 29 - Nouvelle dispersion colloïdale selon l'une des revendications 20 à 28 caractérisée par le fait qu'elle peut présenter une forte concentration en composé de terre rare exprimée en oxyde de terre rare pouvant atteindre 1 mole/litre.
- 15 30 - Nouvelle dispersion colloïdale selon l'une des revendications 20 à 29 caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 6,0 et 7,5.