



(72) ROMERO, STEPHANE, FR

(72) TROMBE, JEAN-CHRISTIAN, FR

(71) RHODIA CHIMIE, FR

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C01F 17/00, C08K 3/30, C09D 7/12, C09C 1/00

(30) 1998/06/26 (98/08147) FR

(54) **PREPARATION D'UN SULFURE DE TERRE RARE**

**COMPRENANT UN ELEMENT ALCALIN, COMPOSITION**

**OBTENUE ET APPLICATION COMME PIGMENT COLORANT**

(54) **METHOD FOR PREPARING A RARE EARTH SULPHIDE**

**COMPRISING AN ALKALINE ELEMENT, RESULTING**

**COMPOSITION AND APPLICATION AS COLOURING**

**PIGMENT**

(57) L'invention concerne un procédé de préparation d'un sulfure de terre rare comprenant un élément alcalin à partir d'un phosphate ou d'un borate de l'élément alcalin, la composition obtenue par ce procédé et son application comme pigment colorant. Le procédé est caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un composé de la terre rare avec un phosphate ou un borate d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone.

(57) The invention concerns a method for preparing a rare earth sulphide comprising an alkaline element from a phosphate or a borate of the alkaline element, the composition resulting from said method and its use as a colouring pigment. Said method is characterised in that it consists in contacting at least a rare earth compound with a phosphate or a borate of the alkaline element and heating them in the presence of at least a gas selected among hydrogen sulphide or carbon sulphide.

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C01F 17/00, C08K 3/30, C09C 1/00,</b> <b>C09D 7/12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/00431</b> <b>(43) Date de publication internationale: 6 janvier 2000 (06.01.00)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01535</b> <b>(22) Date de dépôt international: 25 juin 1999 (25.06.99)</b>  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/08147                      26 juin 1998 (26.06.98)                      FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> ROMERO, Stéphane [FR/FR]; Les Vergnères, F-81710 Saix (FR). TROMBE, Jean-Christian [FR/FR]; 16, rue de la Redorte, F-31520 Ramonville Saint-Agne (FR).  <b>(74) Mandataire:</b> DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AU, CA, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title: METHOD FOR PREPARING A RARE EARTH SULPHIDE COMPRISING AN ALKALINE ELEMENT, RESULTING COMPOSITION AND APPLICATION AS COLOURING PIGMENT</b> <b>(54) Titre: PREPARATION D'UN SULFURE DE TERRE RARE COMPRENANT UN ELEMENT ALCALIN, COMPOSITION OBTENUE ET APPLICATION COMME PIGMENT COLORANT</b>  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a method for preparing a rare earth sulphide comprising an alkaline element from a phosphate or a borate of the alkaline element, the composition resulting from said method and its use as a colouring pigment. Said method is characterised in that it consists in contacting at least a rare earth compound with a phosphate or a borate of the alkaline element and heating them in the presence of at least a gas selected among hydrogen sulphide or carbon sulphide.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne un procédé de préparation d'un sulfure de terre rare comprenant un élément alcalin à partir d'un phosphate ou d'un borate de l'élément alcalin, la composition obtenue par ce procédé et son application comme pigment colorant. Le procédé est caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un composé de la terre rare avec un phosphate ou un borate d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone.</p>		

PREPARATION D'UN SULFURE DE TERRE RARE COMPRENANT UN ELEMENT ALCALIN,  
COMPOSITION OBTENUE ET APPLICATION COMME PIGMENT COLORANT

5

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un sulfure de terre rare comprenant un élément alcalin, à partir d'un phosphate ou d'un borate de l'élément alcalin, la composition obtenue par ce procédé et son application comme pigment colorant.

Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des céramiques.

15 Cependant, la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet de leur toxicité  
20 réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments rouges à base de séléniure de cadmium et/ou de sulfoséléniure de cadmium, et pour lesquels des substituts à base de sulfures de terres rares ont déjà été proposés par la Demanderesse. Des compositions à base de sesquisulfures de terre rare et d'éléments alcalins ont ainsi été décrits dans EP-A-  
25 545746. Ces compositions, qui sont obtenues par un procédé consistant essentiellement à chauffer un mélange à base d'un composé de terre rare, d'un élément alcalin et du soufre, se sont avérées être des substituts particulièrement intéressants.

Toutefois, le besoin s'est fait sentir de disposer de produits à qualités pigmentaires encore améliorées.

L'objet de la présente invention est de fournir de tels produits.

Dans ce but, le procédé selon l'invention pour la préparation d'une composition à base d'un sulfure de terre rare comprenant au moins un élément alcalin est caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un composé de terre rare avec un phosphate  
35 ou un borate d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone.

L'invention concerne aussi une composition à base d'un sulfure de terre rare comprenant au moins un élément alcalin qui est caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par le procédé décrit précédemment.

5 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

On notera ici pour l'ensemble de la description que par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

10 Une première caractéristique du procédé de l'invention réside dans la nature des produits de départ. La terre rare est apportée sous forme d'un composé qui peut être un oxyde, un hydroxyde ou un sel. Comme sel, on peut utiliser un sel inorganique ou un sel organique. On utilise de préférence un nitrate ou encore un carbonate ou un hydroxycarbonate.

15 On notera ici et pour l'ensemble de la description que l'invention s'applique aussi aux sulfures mixtes de terres rares, c'est à dire aux sulfures comprenant plus d'une terre rare.

L'élément alcalin est apporté sous forme d'un phosphate. On entend par phosphate alcalin les produits résultant de la réaction des acides phosphoriques avec  
20 un hydroxyde alcalin, ces acides pouvant être l'acide orthophosphorique, les acides polyphosphoriques ou métaphosphoriques. On utilise plus particulièrement les orthophosphates alcalins et encore plus particulièrement les dihydrogénophosphates alcalins. Comme alcalin, on emploie plus particulièrement le sodium ou le lithium.

L'élément alcalin peut aussi être apporté sous forme de borate. Comme borate  
25 on peut mentionner notamment les polyborates de type  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et  $\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}$ .

Une autre caractéristique du procédé de l'invention est la nature du gaz sulfurant. Ce gaz peut être le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise un mélange de ces deux gaz. Le gaz ou le  
30 mélange de gaz sulfurant peut être mis en oeuvre avec un gaz inerte comme l'argon ou l'azote.

Le chauffage se fait à une température comprise entre 700 et 1000°C. Les températures élevées favorisent l'obtention de produits phasiquement purs.

La durée du chauffage correspond au temps nécessaire pour l'obtention du  
35 sulfure désiré et cette durée est d'autant plus courte que la température est élevée.

La réaction se fait généralement avec une pression partielle du sulfure d'hydrogène et/ou du sulfure de carbone qui est comprise entre  $0,1 \cdot 10^5 \text{Pa}$  et  $1 \cdot 10^5 \text{Pa}$ .

Le produit obtenu à l'issue du chauffage présente habituellement une taille moyenne inférieure à  $2\mu\text{m}$ , plus particulièrement inférieure à  $1,5\mu\text{m}$ . Cependant, si on souhaite obtenir une granulométrie plus fine, le produit peut être désaggloméré. Généralement, une désagglomération dans des conditions douces, par exemple un  
5 broyage du type jet d'air, est suffisant pour obtenir une taille moyenne qui peut être inférieure à  $1,5\mu\text{m}$  et par exemple d'au plus  $1\mu\text{m}$  et avantageusement comprise entre  $0,3$  et  $0,8\mu\text{m}$ . Pour l'ensemble de la description les caractéristiques de granulométrie sont mesurées par une technique CILAS (appareil CILAS 850).

On utilise généralement une quantité d'élément alcalin qui est d'au plus  
10 50% de la quantité molaire en terre rare. Selon une caractéristique préférée, la quantité molaire en alcalin est au moins égale à 0,1%, et avantageusement comprise entre 5% et 50% et plus particulièrement 5 et 20%, de la quantité molaire en terre rare.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise comme terre rare le cérium, le samarium et le lanthane, ou encore une combinaison de ceux-ci.

15 Le procédé de l'invention s'applique tout particulièrement à la préparation d'un sesquisulfure de terre rare et, notamment, d'un sesquisulfure de structure cristallographique du type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Dans le cas du cérium, on prépare notamment le sesquisulfure de cérium  $\text{Ce}_2\text{S}_3$   $\gamma$  cubique.

La présente invention concerne aussi une composition à base d'un sulfure de  
20 terre rare qui est caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par le procédé qui vient d'être décrit. En conséquence, toutes les caractéristiques de procédé qui ont été données plus haut s'appliquent aussi ici pour la définition du produit. On ajoute ici que le procédé permet d'obtenir une composition dans laquelle l'élément  
25 alcalin est inclus au moins en partie dans le réseau cristallin du sulfure ou du sesquisulfure. De préférence, l'élément alcalin est inclus essentiellement ou totalement dans le réseau cristallin.

Le sesquisulfure de la composition de l'invention, de structure cristallographique cubique de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , peut ainsi présenter des lacunes au niveau du réseau des cations; cette structure lacunaire peut être symbolisée en donnant aux sesquisulfures  
30 la formule  $\text{M}_{10,66} [ \quad ]_{1,33} \text{S}_{16}$  (voir notamment à ce sujet, W.H. ZACHARIASEN, "Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. The  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ - $\text{Ce}_3\text{S}_4$  Type of Structure", Acta Cryst. , (1949), 2, 57).

Selon une autre variante, la composition de l'invention comprend en surface des particules ou des grains qui la constituent, une couche à base d'au moins un oxyde  
35 transparent. On pourra se référer en ce qui concerne un produit de ce type comprenant une telle couche, à la demande de brevet européen EP-A-620254, au nom de la Demanderesse, dont l'enseignement est incorporé ici.

Cette couche périphérique enrobant la composition peut ne pas être parfaitement continue ou homogène. Toutefois, de préférence, les compositions selon cette variante comprennent une couche de revêtement uniforme et d'épaisseur contrôlée d'oxyde transparent, et ceci de manière à ne pas altérer la couleur originelle de la composition avant enrobage.

Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur la particule ou le grain sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les rayons lumineux dans le domaine du visible, et ceci de manière à ne pas ou peu masquer la couleur intrinsèque d'origine de la particule ou du grain. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente description concernant cette variante, doit être entendu comme couvrant également des oxydes du type hydraté.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

A titre d'exemple de tels oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de titane, le silicate de zirconium  $ZrSiO_4$  (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon une variante préférée, la couche enrobante est à base de silice. De manière encore plus avantageuse, cette couche est essentiellement, et de préférence uniquement, constituée de silice.

Selon une autre variante, la composition peut contenir des atomes de fluor.

Dans ce cas, on pourra aussi se référer en ce qui concerne la disposition des atomes de fluor à la demande de brevet européen EP-A-628608, au nom de la Demanderesse, dont l'enseignement est incorporé ici.

Les compositions fluorées peuvent présenter au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les atomes de fluor sont distribués selon un gradient de concentration décroissant de la surface au coeur des particules ou grains constituant lesdites compositions.

- les atomes de fluor sont majoritairement répartis à la périphérie externe des particules ou grains constituant les compositions. On entend ici par périphérie externe une épaisseur de matière mesurée à partir de la surface de la particule, de l'ordre de quelques centaines d'Angströms. On entend en outre par majoritairement que plus de 50% des atomes de fluor présents dans le sesquisulfure se trouvent dans ladite périphérie externe.

- le pourcentage en poids des atomes de fluor présents dans les compositions n'excède pas 10%, et de préférence 5%.

- les atomes de fluor sont présents sous la forme de composés fluorés ou sulfofluorés, en particulier sous la forme de fluorures de terres rares ou de sulfofluorures (thiofluorures) de terres rares.

5 Selon une autre variante, les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre un composé du zinc, ce composé du zinc pouvant être plus particulièrement déposé à la surface des particules ou des grains constituant ces compositions. On pourra se référer pour cette variante à la demande de brevet français FR-A-2741629, au nom de la Demanderesse, dont l'enseignement est incorporé ici.

10 Ce composé du zinc peut être obtenu par réaction d'un précurseur du zinc avec de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium. La forme sous laquelle se présente ce composé du zinc dans la composition n'est pas connue précisément. Dans certains cas toutefois, on peut penser que le zinc est présent sous la forme d'un complexe zinc-ammoniaque de formule  $Zn(NH_3)_x(A)_y$  dans laquelle A représente un anion comme  $OH^-$ ,  $Cl^-$ , l'anion acétate ou encore un mélange d'anions, x étant au plus égal à 4 et y  
15 égal à 2.

Bien entendu, l'invention concerne aussi la combinaison des variantes qui ont été décrites précédemment. Ainsi, on peut envisager une composition dont les particules ou les grains comprennent une couche d'oxyde avec en outre des atomes de fluor, ces compositions pouvant en outre contenir du zinc. En particulier, pour les compositions  
20 comprenant une couche d'oxyde, le zinc peut être inclus dans la couche d'oxyde ou situé à la surface de celle-ci.

Pour les variantes qui ont été décrites plus haut et pour lesquelles les compositions comprennent un oxyde transparent, du fluor et/ou un composé du zinc, on prépare ces compositions en mettant en oeuvre les procédés décrits dans les  
25 demandes de brevet précitées EP-A-620254, EP-A-628608 et FR-A-2741629.

L'invention concerne aussi les pigments colorés comprenant une composition à base d'au moins un sulfure du type ci-dessus ou obtenu par le procédé décrit précédemment.

Les compositions à base de sulfure ou de sesquisulfure ou les pigments selon  
30 l'invention possèdent des coordonnées colorimétriques améliorées. Ils conviennent parfaitement à la coloration de nombreux matériaux, tels que plastiques, peintures et autres.

Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

35 Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate

de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrate de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

5           Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les compositions ou les pigments selon l'invention conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

10           On peut également mettre en oeuvre les compositions ou les pigments de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

15           Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre les compositions ou les pigments de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

20           Ainsi, les compositions ou les pigments selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

25           Les compositions ou les pigments de l'invention peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylique ou éthylique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formalpolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines époxy; les résines silicones.

35           Généralement, les compositions ou les pigments sont mis en oeuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

          Enfin, les compositions ou les pigments selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres

d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les teintures, le finissage des cuirs et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques, les glaçures.

5 L'invention concerne aussi les compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent une composition ou un pigment coloré du type décrit ci-dessus.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

10 Dans la présente description, les coordonnées chromatiques  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  sont données dans le système CIE 1976 ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12 (1983). Elles sont déterminées au moyen  
15 d'un colorimètre commercialisé par la Société Pacific Scientific. La nature de l'illuminant est D65. La surface d'observation est une pastille circulaire de  $12,5 \text{ cm}^2$  de surface. Les conditions d'observation correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de  $10^\circ$ . Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

$L^*$  donne une mesure de la réflectance (nuance clair/sombre) et varie ainsi de 100 (blanc) à 0 (noir);  $a^*$  et  $b^*$  sont les valeurs des tendances colorées.  $L^*$  représente  
20 donc la variation du noir au blanc,  $a^*$  la variation du vert au rouge et  $b^*$  la variation du jaune au bleu.

Des exemples vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un sulfure de cérium comprenant du  
25 sodium dans un rapport atomique Na/Ce de 0,1.

On introduit dans un mortier les proportions nécessaires d'un hydroxycarbonate de cérium, présentant une granulométrie CILAS de  $0,8 \mu\text{m}$  (mesure effectuée sur une dispersion du produit (200mg) dans 50ml d'une solution aqueuse à  $0,625 \text{ mg/l}$  en poids d'hexamétaphosphate de sodium et qui a préalablement subi un passage à la sonde à  
30 ultra-sons pendant 3 minutes 450W) et d'un dihydrogénophosphate de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). L'ensemble est alors broyé de façon à obtenir un mélange homogène. Ce mélange est ensuite porté ( $8^\circ\text{C}/\text{min.}$ ) jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  puis maintenu pendant 1 heure à cette température sous un balayage continu d'un mélange gazeux contenant de l'argon, du sulfure d'hydrogène et du sulfure de carbone aux débits respectifs de  
35  $13,2 \text{ l/h}$ ,  $4,6 \text{ l/h}$  et  $9 \text{ l/h}$ .

Après chauffage, le produit est désaggloméré dans des conditions douces.

On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques chromatiques du produit.

**EXEMPLE 2**

On procède comme dans l'exemple 1 mais en utilisant du nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ .

5 On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques chromatiques du produit.

**EXEMPLE 3 COMPARATIF**

10 On procède comme dans l'exemple 1 mais en utilisant du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  au lieu du dihydrogénophosphate de sodium.

On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques chromatiques du produit.

**EXEMPLE 4 COMPARATIF**

15 On utilise les mêmes conditions opératoires de l'exemple 1 mais en utilisant du nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$  et du carbonate de sodium.

On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques chromatiques du produit.

Exemples	L*/a*/b*
1	50,3/47,6/37,3
3 comparatif	48,2/43,8/34,4
2	47,5/45,5/32,2
4 comparatif	44,0/37,4/26,8

20

On voit à partir des résultats du tableau et en comparant les produits des exemples 1 et 3 d'une part et 2 et 4 d'autre part, qu'en utilisant une phosphate alcalin à la place d'un carbonate alcalin, le composé de terre rare de départ restant le même, les coordonnées chromatiques sont nettement améliorées.

25

REVENDICATIONS

- 1- Procédé de préparation d'une composition à base d'un sulfure de terre rare comprenant au moins un élément alcalin, caractérisé en ce qu'on met en présence au  
5 moins un composé de terre rare avec un phosphate ou un borate d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone.
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé de  
10 terre rare un oxyde, un hydroxyde ou un sel.
- 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé de terre rare un nitrate, un carbonate ou un hydroxycarbonate.
- 15 4- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.
- 5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le  
20 sulfure de terre rare est un sesquisulfure.
- 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une quantité d'élément alcalin qui est d'au plus 50% de la quantité molaire en terre rare et qui est plus particulièrement comprise entre 5 et 50% de cette quantité.
- 25 7- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on prépare une composition à base d'un sulfure qui présente une structure cristallographique du type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ .
- 8- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  
30 l'élément alcalin est le sodium ou le lithium.
- 9- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on prépare une composition à base d'un sesquisulfure de cérium  $\text{Ce}_2\text{S}_3$   $\gamma$  cubique.
- 35 10- Composition à base d'un sulfure de terre rare comprenant au moins un élément alcalin, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une des revendications précédentes.

- 11- Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend en surface des particules la constituant, une couche à base d'au moins un oxyde transparent.
- 5 12- Composition selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des atomes de fluor, les atomes de fluor pouvant être plus particulièrement distribués selon un gradient décroissant de la surface au coeur des particules constituant la composition.
- 10 13- Composition selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé du zinc, ce composé du zinc pouvant être plus particulièrement déposé à la surface des particules la constituant.
- 14- Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le composé du zinc
- 15 a été obtenu par réaction d'un précurseur du zinc avec de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium.
- 15- Pigment coloré, caractérisé en ce qu'il comprend une composition à base d'un sulfure de terre rare selon l'une des revendications 10 à 14.
- 20 16- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 10 à 14 ou d'un pigment coloré selon la revendication 15 dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures et des revêtements stratifiés.
- 25 17 - Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent une composition ou un pigment coloré tels que définis à l'une des revendications 10 à 15.