(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 667 586**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **90 12280**

(51) Int Cl[5] : C 01 G 21/02, 23/04, 25/02; C 04 B 35/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 05.10.90.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 10.04.92 Bulletin 92/15.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

(72) **Inventeur(s) :** Dupuis Dominique, Prat Evelyne et Le Govic Anne-Marie.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Dubruc Philippe Rhône-Poulenc Chimie Service IOM/Brevets.

(54) Perovskites à base de plomb et leur mode de préparation.

(57) L'invention concerne tout d'abord une composition pérovskite à base de plomb dont les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 1 µm (EDS).

De plus, l'invention concerne un matériau fritté pouvant être obtenu à partir de la composition précitée, dont les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 1 µm (EDAX).

Enfin, l'invention décrit le procédé de préparation de ladite composition. Celui-ci comprend les étapes suivantes:

- on prépare une solution des sels des éléments requis puis on met ladite solution en émulsion dans un solvant organique,
- on fait réagir l'émulsion avec un agent précipitant,
- on sépare le précipité formé,
- on calcine ledit précipité.

FR 2 667 586 - A1

PEROVSKITES A BASE DE PLOMB ET LEUR MODE DE PREPARATION

La présente invention concerne des compositions de structure pérovskite à base de plomb ainsi que leur mode de préparation.

Au cours de ces dernières années, de nombreuses recherches ont été effectuées afin de mettre au point des procédés de préparation des céramiques de ce type. Celles-ci sont en effet intéressantes pour de nombreuses applications mettant en oeuvre notamment leurs propriétés piézoélectriques. Ainsi on peut citer leur utilisation dans la fabrication de générateurs de tension, de générateurs de fréquences standard.

Concernant plus particulièrement les céramiques à base de titano-zirconate de plomb comprenant du lanthane, on peut citer leur utilisation dans le domaine de l'électro-optique du fait de leur transparence.

Par ailleurs, les céramiques de structure pérovskite à base de plomb et plus précisément les céramiques du type titano-zirconate de plomb et leurs dérivés sont intéressantes du fait de leurs températures de frittage relativement faibles par rapport au titanate de baryum.

Divers procédés sont utilisés pour la synthèse de céramiques de ce type. Notamment, l'un des plus courants consiste à faire réagir en phase solide à haute température les différents oxydes et/ou les différents sels contenant un anion volatil du type carbonate par exemple, nécessaires à l'obtention de la phase désirée. On peut de même citer le procédé de précipitation des hydroxydes à partir des sels de cations métalliques ; le plus souvent les hydroxydes sont préparés séparément et les trois précipités sont rassemblés, mélangés puis calcinés.

Cependant, tous ces procédés présentent des inconvénients tant sur le plan de l'homogénéité chimique et de la pureté des produits finals (présence de phases parasites) que sur leur répartition granulométrique et la taille de leurs particules. En effet, de

tels procédés sont d'un contrôle délicat et nécessitent le plus souvent une étape de broyage préalablement au frittage afin d'homogénéiser la poudre et d'obtenir une granulométrie convenable pour cette dernière étape. Or une telle opération augmente les risques de pollution de la phase désirée.

Enfin, il n'est apporté aucune solution satisfaisante au problème de la perte en plomb en terme d'homogénéité chimique du produit final lors du frittage de telles compositions.

Habituellement, celui-ci est effectué aux alentours de 1300°C alors que le départ en plomb est constaté dès 850°C. Ainsi, il est connu, dans le but de compenser la perte de cet élément, de réaliser le frittage sous une atmosphère d'oxyde de plomb. Cependant, un tel procédé est préjudiciable à l'homogénéité de composition de la céramique finale car le contrôle, d'une part de la perte en plomb et d'autre part de l'introduction de ce même élément, est délicat sinon impossible.

Toujours dans le but d'éviter la perte en plomb, on peut aussi effectuer le frittage sous pressage à chaud. Toutefois, l'inconvénient d'un tel procédé est qu'il nécessite la mise en oeuvre de moyens industriels lourds et coûteux et limitent la taille des pièces.

La présente invention concerne donc une composition céramique de structure pérovskite à base de plomb ne présentant pas les inconvénients décrits auparavant, concernant notamment l'homogénéité de composition chimique, de répartition granulométrique et de taille.

De plus, l'invention a trait à une composition de structure pérovskite à base de plomb ne nécessitant pas de broyage poussé mais seulement une désagglomération des particules, afin d'ajuster la granulométrie avant le frittage.

Par ailleurs, l'invention décrit une céramique frittant à une température plus basse que les céramiques connues du même type et ce, sans ajout d'oxyde de plomb ou utilisation de moyens industriels lourds.

Ainsi, la composition selon l'invention de structure pérovskite à base de plomb est caractérisée en ce qu'elle présente

une homogénéité chimique mesurée par analyse EDS telle que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 1µm.

Un autre objet de l'invention concerne un matériau fritté à base d'une composition de structure pérovskite comprenant du plomb caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique mesurée par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDAX) telle que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 1µm.

Un troisième objet de l'invention est constitué par un matériau fritté du type céramique de structure pérovskite à base de plomb caractérisé en ce qu'il est obtenu par le frittage d'une composition céramique selon l'invention.

Enfin, un dernier objet de l'invention concerne l'obtention de ladite composition.

Le procédé de préparation d'une composition de structure pérovskite à base de plomb est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- On prépare une solution aqueuse comprenant des sels des éléments requis, puis on met ladite solution en émulsion dans un solvant organique,
- on fait réagir l'émulsion avec un agent précipitant,
- on sépare le précipité formé,
- on calcine ledit précipité.

Mais d'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaitront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

L'une des caractéristiques de la composition selon l'invention réside dans sa très bonne homogénéité chimique (ou homogénéité de composition). En effet, celle-ci est telle que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs à 1µm.

Plus particulièrement, l'homogénéité de la composition selon l'invention est telle que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 0,5µm.

Il est à noter que l'homogénéité de composition a été mesurée par la méthode de cartographie par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) en utilisant une micro-sonde de microscopie électronique à transmission (MET).

Une autre caractéristique intéressante de la composition de structure pérovskite à base de plomb selon l'invention est telle qu'elle se présente sous la forme d'une poudre dont la taille moyenne des particules est inférieure ou égale à 1µm, mesurée par la méthode CILAS.

De préférence, la taille moyenne des particules est inférieure ou égale à 0,9µm et plus particulièrement comprise entre 0,1 et 0,6µm.

Par ailleurs, la composition selon l'invention peut se présenter sous la forme de particules monodisperses.

Le caractère de monodispersité de la poudre est déterminé par la mesure de l'indice de dispersion I_D selon la méthode CILAS par exemple.

L'indice de dispersion correspond à la formule suivante :

$$I_D = \frac{d_{84} - d_{16}}{2\, d_{50}}$$

dans laquelle :

- d_{84} représente le diamètre pour lequel 84% des particules présentent une taille inférieure à la valeur de ce diamètre.
- d_{16} représente le diamètre pour lequel 16% des particules présentent une taille inférieure à la valeur de ce diamètre.
- d_{50} représente le diamètre pour lequel 50% des particules présentent une taille inférieure à la valeur de ce diamètre.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'indice de dispersion I_D de la composition selon l'invention est inférieur ou égal à 0,7 et de préférence inférieur ou égal à 0,5.

La composition de structure pérovskite selon l'invention et plus particulièrement la composition du type titano-zirconate de plomb (appelée ci-après composition du type PZT) présente en outre une caractéristique intéressante sur le plan de la densification.

En effet, celle-ci ne présente pas ou peu de perte en plomb lorsqu'elle est chauffée à une température allant jusqu'à 1100°C.

Cette caractéristique est particulièrement avantageuse par rapport aux compositions connues du même type puisque ces dernières présentent une perte en plomb dès 850°C. Par conséquent, le frittage

de telles compositions ne pouvait être effectué notamment, comme il a été dit précédemment, que sous une atmosphère permettant de compenser le déficit en plomb, c'est-à-dire comprenant de l'oxyde de plomb.

Au contraire, la composition du type PZT selon l'invention peut être frittée sous une atmosphère exempte d'oxyde de plomb du fait de l'augmentation, par rapport à la température de frittage, de la température à laquelle le plomb s'échappe de la composition .

Ainsi, l'homogénéité chimique de la composition selon l'invention est conservée.

L'invention concerne diverses céramiques de structure pérovskite à base de plomb.

Par structure pérovskite, on désigne les composés de formule générale ABO_3 dans laquelle A est un élément coordonné à 12 atomes d'oxygène et B est un élément coordonné à 6 atomes d'oxygène.

L'invention concerne plus précisément diverses céramiques de type ABO_3 dans laquelle A est le plomb.

Ainsi, selon une première variante de l'invention, les compositions selon l'invention, outre le plomb, sont à base d'éléments des classes 5A, éventuellement d'un alcalino-terreux, éventuellement d'un élément de transition et d'oxygène.

On notera, ici et pour toute la description, que les classes des éléments cités correspondent à la classification périodique des éléments parue dans l'ouvrage "Advanced Inorganic Chemistry" 4e Edition, F.A. COTTON et G. WILKINSON (John Willey and Sons).

Concernant les éléments de la classe 5A, le niobium et le tantale conviennent parfaitement à la mise en oeuvre de l'invention.

Parmi les alcalino-terreux, on utilise en général le magnésium.

En tant qu'élément de transition, on peut citer entre autres le scandium, le fer, le cobalt, le nickel et le zinc.

Comme exemple de composition du type correspondant à ce premier mode de réalisation de l'invention, on cite notamment $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Co_{1/3}Ta_{2/3}O_3$, $Pb(Ni_{1/3},Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.

Une seconde variante de l'invention concerne les compositions du type comprenant outre le plomb des éléments des classes 4A, 5A, 5B.

Parmi les éléments de la classe 4A, on utilise en général le zirconium et/ou le titane et/ou le hafnium.

En tant qu'élément de la classe 5B, on utilise plus particulièrement le bismuth et/ou l'arsenic.

Correspondant à ce deuxième type de compositions, on peut citer entre autres $PbTiO_3$, $PbNb_2O_6$.

Cependant, selon une variante préférée de l'invention, la composition est constituée par les céramiques de structure pérovskite du type titano-zirconate de plomb et ses dérivés (composition du type PZT).

Selon un premier mode de réalisation de cette variante préférée, la composition peut comprendre en outre une terre-rare.

Par terre-rare, on désigne les éléments dont le numéro atomique varie de 57 à 71 ainsi que l'yttrium.

Cependant, on utilise de préférence le lanthane comme terre rare.

Par ailleurs, selon un second mode particulier de cette même variante, la composition du type PZT selon l'invention peut comprendre en outre au moins un dopant.

Celui-ci est en général choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition et les terres-rares.

Au titre d'alcalins, on utilise généralement le potassium.

Concernant les alcalino-terreux, le magnésium convient à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

En tant qu'éléments de transition, le scandium, le manganèse et le fer peuvent être utilisés comme dopant de la composition selon l'invention.

Concernant les terres-rares, on utilise généralement le lanthane, le néodyme, le cérium, le gadolinium et le samarium .

Selon un autre mode de réalisation de la variante préférée de l'invention, la composition de structure pérovskite peut s'écrire selon la formule suivante :

$$Pb_x\ A_{1-x}\ Zr_y\ Ti_{1-y}\ M_z\ O_3$$

dans laquelle :

A représente au moins une terre-rare

M représente au moins un dopant

x varie de 0,8 à 1,02

y varie de 0,2 à 0,9

z varie de 0 à 0,1.

Un second objet de l'invention réside dans un matériau fritté présentant des propriétés d'homogénéité chimique analogues à celles de la composition dont il provient. En effet, ce matériau fritté de structure pérovskite à base de plomb a une homogénéité telle que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 1µm.

Il est à noter que les mesures d'homogénéité du matériau sont faites par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDAX).

D'autre part, le matériau fritté selon l'invention présente une densité après frittage importante puisque celle-ci est supérieure ou égale à 90% de la densité théorique et de préférence supérieure à 95% de la densité théorique.

L'invention concerne de même un matériau fritté obtenu par frittage de la composition de structure pérovskite à base de plomb décrite auparavant.

Cette opération est effectuée selon toutes méthodes connues de l'homme du métier.

Cependant, avantageusement, on procède au frittage sous une atmosphère ne contenant pas d'oxyde de plomb. On peut notamment fritter sous vide et/ou sous air.

D'autre part, la température de chauffage de la composition est relativement moins élevée que celle atteinte pour le frittage des compositions connues.

Ainsi, le frittage de la composition selon l'invention et plus particulièrement dans le cas de la composition du type PZT apparaît dès 1100°C et plus particulièrement dès 1000°C.

Par contre, en ce qui concerne les compositions connues, le frittage n'apparaît que vers 1300°C.

Habituellement, la durée de frittage est comprise entre 2 et 10 heures.

Enfin, il est important de noter qu'un broyage poussé préalablement au frittage afin d'ajuster la granulométrie et de réhomogénéiser la poudre n'est plus nécessaire. En effet, la poudre selon l'invention présente une très bonne homogénéité chimique et une granulométrie submicronique et monodisperse.

Ainsi, contrairement aux compositions connues où il est nécessaire de réduire la taille même des particules, on peut se contenter dans le cas des compositions selon l'invention d'une simple désagglomération des particules primaires.

D'autre part, il a été remarqué de façon surprenante que les particules n'étaient pas agglomérées après calcination si la température de calcination est inférieure à 900°C et plus particulièrement inférieure à 800°C.

Dans ce cas, les particules obtenues directement après calcination présentent les caractéristiques suivantes, à savoir monodispersité, granulométrie fine et non agglomération des particules.

Ainsi, l'étape de broyage préalablement au frittage n'est plus nécessaire mais bien évidemment, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en procédant à une telle opération.

Le procédé d'obtention de la composition de structure pérovskite à base de plomb selon l'invention va maintenant être décrit.

Celui-ci comprend les étapes suivantes :

- on prépare une solution aqueuse des sels des éléments requis, puis on met ladite solution en émulsion dans un solvant organique,
- on fait réagir l'émulsion avec un agent précipitant,
- on sépare le précipité formé,
- on calcine ledit précipité.

La solution aqueuse de la première étape du procédé comprend des sels d'acides inorganiques ou d'acides organiques.

Tous les acides inorganiques ou organiques conviennent à la mise en oeuvre du procédé dans la mesure où ils forment des sels solubles dans l'eau avec les éléments précédemment décrits.

Toutefois, selon un mode de réalisation particulier, on choisit les nitrates comme sels d'acides inorganiques.

Il est à noter que les sels inorganiques des éléments constituant la composition selon l'invention sont commercialisés sauf le sel de titane qu'il est nécessaire de préparer auparavant.

Ainsi le nitrate de titanyle est obtenu par réaction de l'ammoniaque sur $TiOCl_2$. Le précipité est ensuite lavé en suivant plusieurs cycles de centrifugations - repulpages afin d'éliminer les chlorures.

Le nitrate de titanyle est obtenu par redissolution du précipité lavé dans de l'acide nitrique molaire dans les proportions telles que le rapport molaire d'acide sur le titane soit voisin de 6.

Concernant les sels d'acides organiques et selon un second mode particulier de l'invention, ceux-ci sont choisis parmi les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou parmi les sels d'acides hydroxycarboxyliques.

Ainsi, au titre d'acides carboxyliques aliphatiques saturés, on peut citer les formiates, les acétates, les propionates.

Quant aux acides hydroxycarboxyliques, on utilise habituellement les citrates.

Les concentrations de la solution aqueuse des divers sels des éléments sont ajustées selon la stoechiométrie de la composition finale désirée et sont en général comprises entre 0,1 et 5 M.

On procède ensuite à la mise en émulsion de la solution aqueuse précitée dans un solvant organique.

La phase continue de l'émulsion, c'est-à-dire le solvant organique, est choisi en fonction de sa densité et de son degré de miscibilité dans l'eau.

Ainsi, afin d'obtenir une émulsion stable suffisamment longtemps pour permettre aux composés de réagir, le solvant organique choisi doit être peu ou non miscible à l'eau et doit avoir une densité voisine de celle de la solution aqueuse des sels.

Par conséquent, tous les solvants organiques présentant de telles caractéristiques conviennent à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Cependant, selon un mode particulier de réalisation de l'invention, on émulsifie la solution aqueuse précitée dans un

solvant du type alcane linéaire, cyclique ou ramifié ayant au minimum 5 atomes de carbone.

Notamment, on peut citer l'hexane, l'heptane, le cyclohexane mais aussi les solvants du type VARSOL®, les solvants du type isoparaffiniques dont notamment l'ISOPAR® ainsi que leurs mélanges.

Selon un autre mode particulier, on prépare l'émulsion dans un solvant aromatique notamment du type benzénique, naphténique, anthracénique. On peut utiliser entre autres le benzène, le toluène, le xylène, le SOLVESSO® correspondant à la coupe pétrolière de C_{10} à C_{13} ou encore le solvant, AROMATIC®, ACTREL 400 ® lesdits solvants pouvant être utilisés purs ou en mélange.

Selon un troisième mode particulier, on utilise comme phase continue de l'émulsion les alcools ayant au minimum 6 atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer l'hexanol, le cyclohexanol, l'éthyl-2-hexanol, l'alcool benzylique ainsi que leurs mélanges.

Selon un quatrième mode, on émulsifie la solution aqueuse précitée avec une cétone linéaire, ramifiée ou cyclique comprenant au minimum 6 atomes de carbone.

On peut citer notamment la méthyl-2-pentanone-4, l'heptanone-2, la cyclohexanone.

Selon un autre mode particulier, on utilise les esters d'acide hydroxycarboxyliques comme phase continue de l'émulsion.

Ainsi, le carbonate de propylène et le carbonate d'éthylène conviennent à la mise en oeuvre de l'invention.

Enfin, selon un dernier mode de réalisation de l'invention, on prépare l'émulsion en utilisant des nitriles.

On peut citer notamment l'acétonitrile, le n-butyronitrile, le lactonitrile.

En général, lors de la mise en émulsion de la solution aqueuse, le rapport en volume de la solution aqueuse sur le solvant organique varie entre 5 et 50%. De préférence, celui-ci est compris entre 10 et 30%.

Selon un mode préféré de réalisation du procédé, on met en émulsion la solution aqueuse des sels précités en présence d'un tensio-actif.

Le choix de celui-ci repose sur plusieurs critères relatifs à l'émulsion obtenue. Tout d'abord, celle-ci doit être stable au minimum pendant la durée d'introduction des réactifs qui est habituellement comprise entre quelques minutes et une heure. Ensuite, les gouttelettes de l'émulsion doivent être submicroniques et préférentiellement monodisperses, de telles caractéristiques pouvant être observées au moyen d'un microscope ZEISS IM 35, équipé du contraste interférentiel de Nomarski et dont la limite de résolution est de 0,15µm.

Généralement, on utilise des tensio-actifs non ioniques mais les tensio-actifs anioniques, cationiques ou amphotères conviennent à la mise en oeuvre du procédé dans la mesure où ils satisfont aux conditions précitées.

De plus, ces tensio-actifs peuvent être utilisés seuls ou en mélange et être présents dans la phase organique ou dans les phases organique et aqueuse.

Au titre de tensio-actifs anioniques, on utilise entre autres les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les sulfosuccinates (AEROSOL OT ®) ou les acides alkylbenzène sulfoniques (SULFAMIN 1298 ®).

Concernant les tensio-actifs cationiques, on peut préparer l'émulsion avec les sels d'alkyltriméthylammonium, de dialkyldiméthylammonium, d'alkylpyridinium, les dérivés d'imidazolinium.

Comme tensio-actifs amphotères, on peut citer les alkylbétaines, les amidopropylbétaines, les sulfobétaines.

Au titre de tensio-actifs non ioniques, on peut utiliser purs ou en mélange les dérivés d'esters de sorbitan du type SPAN ®, les dérivés d'esters de sorbitan polyéthoxylés du type TWEEN ®, les alkylphénols polyéthoxylés, les alcools gras polyéthoxylés, les triglycérides polyéthoxylés, les amines grasses polyéthoxylées, ces dérivés polyéthoxylés faisant partie du groupe des CEMULSOLS ®.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise à titre de tensio-actif des copolymères blocs ou greffés.

Ces derniers correspondent à la formule générale suivante :

$(A\text{-}COO)_m - B$

dans laquelle m est un entier supérieur ou égal à 2.

Le polymère A a un poids moléculaire d'au moins 500 et est le résidu d'un acide monocarboxylique complexe, liposoluble de formule générale suivante :

$$RCO\ [-O\text{-}HCR_1\text{-}(R_2)_n\text{-}CO]_p\text{-}O\text{-}HCR_1\text{-}(R_2)_n\text{-}COOH \quad (I)$$

dans laquelle :

R est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent ou un groupe hydrocarboné substitué, linéaire ou ramifié, comprenant de préférence jusqu'à 25 atomes de carbone de préférence. Par exemple, R peut être un groupe dérivé de l'acide stéarique comme la chaîne linéaire en $C_{17}H_{35}$.

R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent en C_1-C_{24}, linéaire ou ramifié. De préférence, R_1 est un groupe alkyle à chaîne linéaire.

R_2 est un groupe hydrocarboné divalent en C_1-C_{24}, linéaire ou ramifié. De préférence, R_2 est un groupe alkylène à chaîne linéaire.

n vaut 0 ou 1.

p est un nombre entier variant de 0 à 20.

Les unités $-O\text{-}HCR_1\text{-}(R_2)_n\text{-}CO$ peuvent être identiques ou non.

L'acide monocarboxylique dont dérive A, a la structure du produit de la trans-estérification d'un ou plusieurs acides monohydroxy-monocarboxyliques avec un acide monocarboxylique dépourvu de groupes hydroxyles, ce dernier acide jouant le rôle d'un agent de terminaison de chaîne.

Le polymère B a un poids moléculaire d'au moins 500.

Dans le cas où m = 2, ledit polymère est le résidu divalent d'un polyalkylène glycol soluble dans l'eau, de formule générale suivante :

$$H\ [-O\text{-}HCR_3\text{-}CH_2]_q\text{-}O\text{-}HCR_3\text{-}CH_2OH \quad (II)$$

dans laquelle :

R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_3.

q est un nombre entier variant de 10 à 500.

Le polyalkylène dont dérive B dans ce premier cas, peut être notamment le polyéthylène glycol.

Dans le cas où m est supérieur à 2, le polymère B est le résidu de valence m d'un polyéther glycol soluble dans l'eau, de formule générale suivante :

$$R_4 \{ - [O\text{-}HCR_3\text{-}CH_2\text{-}]_r\text{-}OH\}_m \qquad (III)$$

dans laquelle :

R_3 et m ont la même signification que précédemment.

r vaut 0 ou est un nombre entier variant de 1 à 500, sachant que le nombre total de groupes : $-O\text{-}HCR_3\text{-}CH_2-$ est d'au moins 10.

R_4 est le résidu d'un composé organique comprenant m atomes d'hydrogène réactifs avec un oxyde d'alkylène.

Les unités $-O\text{-}HCR_3\text{-}CH_2-$ des formules (II) et (III) peuvent être identiques ou non dans chaque polymère.

Le polyéther polyol dont dérive B dans ce dernier cas, est le produit de la condensation d'un oxyde d'alkylène comme l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène avec un composé ayant plusieurs atomes d'hydrogène actifs. Ce dernier peut être le glycérol, ou bien l'anhydride interne d'un composé polyhydroxylé comme le sorbitan, ou bien une amine comme notamment l'éthylène diamine, ou bien un amide, ou encore un acide polycarboxylique.

De tels tensio-actifs sont décrits notamment dans le brevet européen n° 424 au nom de la Société I C I.

De plus, certains de ces tensio-actifs sont commercialisés sous la marque B 261 et B 246.

Selon un autre mode préféré, on utilise comme tensio-actifs des molécules résultant de la condensation d'un poly(alkylène inférieur)imine sur un polyester possédant un groupement acide libre; lesdites molécules présentant au minimum deux chaînes polyester fixées à une chaîne poly(alkylène inférieur)imine.

Le condensat se présente soit sous forme prédominante d'un amide, soit sous forme prédominante d'un sel, selon les conditions opératoires.

Concernant le groupement poly(alkylène inférieur)imine, on entend par alkylène inférieur, une chaîne de préférence ramifiée contenant 2 à 4 atomes de carbone. En effet, selon un mode de réalisation préféré, au moins 20% des atomes d'azote sont sous forme d'amine tertiaire. On peut citer notamment à titre de chaîne de ce type les formules ramifiées des polyéthylènes imines.

Le poids moléculaire du groupement poly(alkylène inférieur)imine est généralement supérieur à 500, de préférence supérieur à 5000 et plus spécialement compris entre 10^4 et 10^5.

Concernant le groupement polyester, celui-ci provient, selon une variante intéressante, d'un acide hydroxycarboxylique de formule générale :

HO-X-COOH

D'une part, X représente un radical divalent saturé ou non, contenant au moins 8 atomes de carbone, et de préférence entre 12 et 20 atomes de carbone.

D'autre part, au moins 4 atomes de carbone séparent les fonctions hydroxyle et carboxylique, de préférence entre 8 et 14 atomes de carbone.

A titre d'exemple, on peut citer notamment l'acide ricinoléique, l'acide 12 hydroxystéarique ou l'acide gras provenant de l'huile de castor hydrogénée.

Le groupement polyester peut aussi, selon une autre variante, provenir du mélange d'un acide hydroxycarboxylique du type précité avec un acide carboxylique, saturé ou non, ne comprenant pas de fonction hydroxyle. Ainsi, conviennent particulièrement, les acides carboxyliques, d'une part comprenant un groupement alkyle ou alkényle, et d'autre part comprenant 8 à 10 atomes de carbone. On peut citer notamment les acides laurique, palmitique, stéarique et oléique.

Concernant le poids moléculaire du polyester, celui-ci est compris entre 560 et 5600.

De tels tensio-actifs sont décrits notamment dans le brevet US n° 4 224 212 au nom de la Société I C I.

De plus, certains de ces tensio-actifs sont commercialisés sous la marque HYPERMER® LP4, LP5, LP6, LP7 et LP8.

En général, la quantité de tensio-actifs nécessaire lors de la mise en émulsion de la solution aqueuse des sels précités est comprise entre 0,1 et 3% en poids par rapport au solvant organique.

Selon une variante intéressante de la présente invention, on utilise une biogomme en combinaison avec le tensio actif.

Les biogommes sont des polysaccharides de poids moléculaire élevé, généralement supérieur à un million, obtenus par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action d'un microorganisme.

Comme biogommes pouvant être utilisées dans la préparation de l'émulsion, on peut citer celles obtenues par fermentation sous l'action de bactéries ou de champignons appartenant au genre Xanthomonas telles que Xanthomonas begoniae, Xanthomonas campestris, Xanthomonas carotae, Xanthomonas hederae, Xanthomonas incanae, Xanthomonas malvacearum, Xanthomonas papavericola, Xanthomonas phaseoli, Xanthomonas pisi, anthomonas vasculorum, Xanthomonas vesicatoria, Xanthomonas vitians, Xanthomonas pelargonii ; au genre Arthrobacter et plus particulièrement les espèces Arthrobacter stabilis, Arthrobacter viscosus ; au genre Erwinia ; au genre Azotobacter et plus particulièrement l'espèce Azotobacter indicus ; au genre Agrobacter et plus particulièrement les espèces Agrobacterium radiobacter, Agrobacterium rhizogènes, Agrobacter tumefaciens ; au genre Alcaligènes et plus particulièrement l'espèce Alcaligènes faecalis ; au genre Rhizobium ; au genre Sclerotium et plus particulièrement les espèces Sclerotium rolfsii et Sclerotium glucanicum ; au genre Corticium ; au genre Sclerotinia ; au genre Stromatinia.

Comme biogomme pouvant être obtenue par fermentation par les microorganismes décrits ci-dessus, on utilise tout particulièrement la gomme obtenue par fermentation des bactéries du genre Xanthomonas et notamment la gomme xanthane.

Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant comme stabilisant un mélange de biogommes.

De préférence, la biogomme est utilisée en combinaison avec un tensio-actif du type SPAN ® et notamment le SPAN 80 ®.

La biogomme est utilisée en solutions peu concentrées, de préférence en solution aqueuse de 0,01 à 0,1%.

L'avantage d'utiliser une biogomme avec un tensio-actif convenablement choisi est de permettre la récupération de carboxylate métallique sans avoir à destabiliser l'émulsion par un moyen comme l'addition d'un composé ou par chauffage.

On prépare l'émulsion par tous moyens connus de l'homme du métier et notamment, on peut utiliser l'électroémulsification, les ultrasons, l'action de moulins colloïdaux du type ULTRATURRAX, l'action d'un champ électrique, l'utilisation d'homogénéiseurs du type MENTON-GAULIN, CAVITRON, SUPRATON, ou encore l'utilisation de mélangeurs statiques.

La préparation de l'émulsion est faite entre 0 et 100°C, la limite supérieure étant imposée par la destabilisation de l'émulsion et/ou la stabilité aqueuse des sels de la solution aqueuse précitée.

Toutefois, on effectue la mise en émulsion de préférence à température ambiante ou au voisinage de celle-ci, par exemple entre 20 et 35°C.

La seconde étape du procédé selon l'invention consiste à faire réagir l'émulsion avec un agent précipitant :

L'agent précipitant peut se présenter sous forme de liquide, de solide ou de gaz. Cependant, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la réaction est effectuée avec un agent précipitant sous forme de liquide.

On peut utiliser à ce titre les amines aliphatiques, cycliques, benzéniques ou les ammoniums quaternaires dans la mesure où de tels agents donnent, en réagissant avec les sels métalliques de l'émulsion, un précipité insoluble dans l'eau ou dans un mélange eau - solvant organique.

Selon un mode particulier, on choisit l'agent précipitant parmi l'ammoniaque ou un précurseur comme l'urée, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, la dodécylamine, l'oléylamine, la cyclohexylamine, l'aniline, l'hydroxyde de méthyltricaprylammonium.

Dans le cas où l'on choisit l'hydroxyde de méthyltricaprylammonium, celui-ci doit être préparé à partir du chlorure de méthyltricaprylammonium, commercialisé sous le nom ALIQUAT 336.

L'hydroxyde d'ALIQUAT est obtenu par transfert liquide/liquide des ions par imprégnations successives de phases aqueuse et organique. La première est constituée de 150 g d'une solution de soude (10N) à chaque imprégnation et la seconde comprend 45 g d'ALIQUAT 336 (soit environ 0,5 mole/kg) dissous dans 200 g de SOLVESSO 200.

Les deux phases sont agitées fortement à l'aide d'un barreau aimanté pendant 30 minutes puis séparées après décantation.

On réalise cette opération jusqu'à ce que les ions chlorures aient disparu de la phase aqueuse.

Dans le cas où l'on utilise l'urée comme agent précipitant, on introduit celle-ci dans la solution aqueuse des sels des éléments constituant la composition selon l'invention, puis on prépare l'émulsion comme il a été dit plus haut.

On chauffe ensuite ladite émulsion à une température comprise entre 60 et 65°C pour décomposer l'urée et libérer ainsi dans le milieu l'agent précipitant proprement dit.

Il est à noter que l'émulsion n'est pas destabilisée par ce chauffage.

La normalité de la solution de l'agent précipitant est calculée en fonction de la normalité de la solution aqueuse des sels des éléments.

Généralement, la concentration en agent précipitant est comprise entre 0,1 et 5M.

Le rapport molaire de l'agent précipitant sur les sels des éléments varie habituellement de 1 à 10.

La mise en contact de l'émulsion et de l'agent précipitant peut se faire directement, c'est-à-dire sans utilisation d'un solvant supplémentaire. Cependant, selon une variante intéressante du procédé, on fait réagir l'agent en solution dans un second solvant organique.

On peut utiliser tout solvant organique miscible ou non dans le solvant de l'émulsion dans la mesure où il solubilise l'agent précipitant.

Selon une première variante de l'invention, on solubilise l'agent précipitant dans le solvant organique de l'émulsion.

Par conséquent, tout ce qui a été dit plus haut à propos de la nature de ce solvant reste valable.

Selon une seconde variante et dans les cas où l'agent précipitant n'est pas soluble dans le solvant organique de l'émulsion, on peut alors solubiliser ledit agent dans un second solvant miscible ou non au solvant organique de l'émulsion.

Les alcools saturés, aromatiques ou polyhydroxylés conviennent dans ce cas à la mise en oeuvre de l'invention.

Cependant, on utilise généralement des alcools comprenant au plus 10 atomes de carbone.

En ce qui concerne les alcools saturés, on peut citer notamment l'éthanol, le pentanol, le méthyl-2 butanol ainsi que leurs mélanges.

Dans le cas des alcools aromatiques, on utilise entre autres l'alcool benzylique.

Enfin parmi les alcools polyhydroxylés, on peut nommer par exemple l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et ses dérivés dont le monobutyl éther de diéthylène glycol ou encore le monobutyl éther acétate de diéthylène glycol.

D'autres types de solvants sont envisageables dont par exemple les esters d'acides hydroxycarboxyliques.

Ainsi, par exemple, le carbonate d'éthylène ou le carbonate de propylène conviennent à la mise en oeuvre de l'invention.

La mise en contact de l'émulsion avec l'agent précipitant, pur ou dilué, est effectuée indifféremment en introduisant l'émulsion dans l'agent précipitant ou inversement.

Le cas de l'introduction simultanée des réactifs est de même possible.

Cependant, on procède habituellement en introduisant l'émulsion dans l'agent précipitant, pur ou dilué.

On introduit de préférence l'émulsion goutte à goutte dans la solution de l'agent précipitant.

Pendant l'introduction, il est préférable de maintenir le milieu sous agitation.

On met en oeuvre la réaction à une température comprise entre 0 et 100°C, la limite supérieure étant toujours la destabilisation de l'émulsion et/ou la stabilité des sels de la solution aqueuse précitée.

De préférence, on travaille à température comprise entre 20 et 35°C.

Après l'addition des réactifs, on maintient en général l'agitation pendant une durée de 1 à 3 heures.

On peut éventuellement procéder ensuite à un vieillissement du milieu réactionnel, c'est-à-dire laisser celui-ci reposer pendant une durée comprise entre 6 et 15 heures.

La séparation du précipité résultant de la seconde étape peut être effectuée en deux temps.

La première, facultative, consiste à destabiliser l'émulsion soit par chauffage ou refroidissement, soit par l'introduction d'un destabilisant, comme l'éthanol par exemple.

La seconde consiste à séparer le précipité par tout moyen connu dont la filtration ou la centrifugation.

Par la suite, on peut éventuellement procéder au lavage du précipité par exemple avec le second solvant dans lequel l'agent précipitant est solubilisé.

Enfin, selon une variante de l'invention, on sèche le précipité ainsi obtenu par tout moyen connu. On peut ainsi procéder au séchage sous vide à 50°C, ou sous air à température ambiante.

La durée de séchage est comprise entre 3 et 12 heures.

On calcine ensuite le précipité ainsi obtenu.

La calcination est effectuée selon toute méthode habituelle.

Plus particulièrement, on calcine le précipité sous air et/ou sous oxygène en atmosphère statique ou en balayage à une température variant en général entre 500 et 850°C et de préférence entre 700 et 800°C; la température supérieure étant fixée par la nature de la phase finale.

La durée de la calcination est habituellement comprise entre 2 et 10 heures.

Il est à noter qu'une seule calcination d'une durée plus courte par rapport aux procédés connus suffit pour obtenir un produit de bonne pureté phasique. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'effectuer un cycle complexe de calcination, c'est-à-dire comportant un ou plusieurs broyages intermédiaires afin d'obtenir un produit pur et homogène.

Des exemples concrets vont maintenant être présentés.

Auparavant, deux protocoles de mesure de l'agglomération par la méthode CILAS vont être décrits.

Protocole 1

On prend 400 mg de poudre que l'on disperse dans 40 ml d'éthanol absolu. Le mélange est ensuite ultra-sonifié pendant 15 minutes (sonificateur : "SONICS MATERIALS").

La dispersion est ensuite transférée dans la cuve de mesure (granulomètre HR 850 B) contenant également de l'éthanol absolu.

La mesure est alors effectuée avec ultrasons dans ladite cuve (gamme de mesure n° 1).

Protocole 2

On prend 150-200 mg de poudre que l'on disperse dans 40 ml d'une solution aqueuse d'hexamétaphosphate à 1%. Le mélange est ensuite ultra-sonifié pendant 15 minutes (sonificateur : "SONICS MATERIALS").

La dispersion est ensuite transférée dans la cuve de mesure (granulomètre HR 850 B) contenant de l'eau.

La mesure est alors effectuée dans ladite cuve (gamme de mesure n° 1).

EXEMPLE 1 - synthèse de PZT

On prépare une solution aqueuse mixte de nitrate de titanyle (0,14M), de nitrate de zirconyle (0,14M) et de nitrate de plomb (0,28M).

La solution de nitrate de titanyle est préparée auparavant de la façon suivante :

On fait réagir à 25°C, 400 g de $TiOCl_2$ avec 237 g d'ammoniaque. On lave le précipité obtenu avec de l'eau désionisée par une série de centrifugations - repulpages de manière à éliminer les chlorures.

On redissout le précipité ainsi traité dans de l'acide nitrique dans des proportions telles que le rapport molaire de HNO_3/Ti soit d'environ 6 et que la concentration en titane soit de 0,6 mole/l.

On dissout 3,57 g de tensio-actif hypermer LP8 dans 357 ml de SOLVESSO 200.

On émulsifie par sonification 143 ml de la solution aqueuse de nitrates avec la solution comprenant le tensio-actif.

On prépare un mélange comprenant 200 ml d'ammoniaque à 20% et 200 ml d'éthanol Normapur et l'on transfère ledit mélange dans un pied de cuve thermostaté à 25°C.

On introduit ensuite l'émulsion dans le mélange précité à un débit de 27 $ml.mn^{-1}$ sous agitation mécanique (hélice mixel 200 $tr.mn^{-1}$).

On récupère par centrifugation le précipité obtenu, puis on le lave à l'éthanol avant de le sécher à l'étuve à 30°C.

On calcine ensuite le précipité séché sous air à 800°C pendant 3 heures.

Deux grammes de la poudre calcinée non broyée sont ensuite pastillés dans un moule de diamètre 1,62 cm sous $2t/cm^2$ en présence d'un liant du type RHODOVIOL 4/20.

On effectue ensuite un cycle de décrassage à 600°C, puis on fritte la pastille ainsi obtenue à 1100°C pendant 3 heures.

ANALYSE DES PRODUITS

L'analyse par diffraction X de la poudre calcinée indique une phase pure PZT.

La poudre calcinée est monodisperse et l'indice de dispersion granulométrique est de 0,42.

La taille moyenne des particules de la poudre calcinée est de 0,5µm (mesurée par la méthode CILAS).

Les domaines d'hétérogénéité chimique mesurés par EDS sont inférieurs à 0,5µm.

La poudre frittée présente une densité de 7,52 g/cm^3, soit 95% de la densité théorique.

On ne constate pas de départ en plomb lors du frittage.

EXEMPLE 2 COMPARATIF

Cette voie de synthèse consiste à précipiter séparément la solution aqueuse de plomb et la solution aqueuse du mélange Zr-Ti.

Pour cette manipulation, on prépare un montage composé de deux pompes (une acide et une basique) et d'un réacteur où se déroule la réaction. Celle-ci se déroule à pH constant, proche du pH de précipitation des éléments en solution, et elle est modulée par des petites pompes qui permettent de réguler le pH. On récupère le précipité par surtirage et on le filtre sur un verre de porosité 4.

Le "gâteau" obtenu est séché et un échantillon est calciné pour déterminer la quantité d'oxyde de plomb présent dans le premier précipité et d'oxyde de titane et de zircone dans le second.

Par la suite, après avoir pesé exactement ces oxydes, on les mélange et on en fait une suspension.

On effectue alors toute une série de centrifugations et de neutralisations pour éliminer les chlorures, tout en faisant attention de ne pas dissoudre le plomb (on réalise le test de précipitation avec NH_4OH dans les eaux-mères après chaque centrifugation). Au bout de cinq opérations identiques, on récupère le gâteau que l'on sèche à l'étuve puis que l'on calcine à 800°C.

La poudre calcinée nécessite un broyage.

La poudre broyée de granulométrie centrée autour de 0,65µm est mise à fritter à 1100°C après avoir été pastillée dans les conditions décrites à l'exemple 1.

ANALYSE DES PRODUITS

La poudre calcinée présente un spectre de diffraction X où la position des plans de diffraction est intermédiaire entre celle des plans du PZT et de $PbTiO_3$. On y identifie également ZrO_2 quadratique.

Après frittage, la densité est de 6,7 g/cm^3, soit 84% de la densité théorique.

EXEMPLE 3 - Synthèse de PLZT

La phase préparée correspond à la formule suivante :

$Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$

On prépare une solution aqueuse de 143 ml mixte de nitrate de titanyle (0,155M), de nitrate de zirconyle (0,289M), de nitrate de lanthane (0,040M) et de nitrate de plomb (0,403M).

La solution de nitrate de titanyle est préparée auparavant de la façon suivante :

On fait réagir à 25°C de $TiOCl_2$ avec 237 g d'ammoniaque. On lave le précipité obtenu avec de l'eau désionisée par une série de centrifugations - repulpages de manière à éliminer les chlorures.

On redissout le précipité ainsi traité dans de l'acide nitrique dans des proportions telles que le rapport molaire de HNO_3/Ti soit d'environ 6 et que la concentration en titane soit de 0,6 mole/l.

On dissout 3,57 g de tensio-actif hypermer LP8 dans 357 ml de SOLVESSO 200.

On émulsifie par sonification 143 ml de la solution aqueuse de nitrates avec la solution comprenant le tensio-actif.

On prépare un mélange comprenant 200 ml d'ammoniaque à 20% et 200 ml d'éthanol Normapur et l'on transfère ledit mélange dans un pied de cuve thermostaté à 25°C.

On introduit ensuite l'émulsion dans le mélange précité à un débit de 27 $ml.mn^{-1}$ sous agitation mécanique (hélice mixel 200 $tr.mn^{-1}$).

On récupère par centrifugation le précipité obtenu, puis on le lave à l'éthanol avant de le sécher à l'étuve à 30°C.

On calcine ensuite le précipité séché sous air à 720°C pendant 3 heures.

Deux grammes de la poudre calcinée non broyée sont ensuite pastillés dans un moule de diamètre 1,62 cm sous $2t/cm^2$ en présence d'un liant du type RHODOVIOL 4/20.

On effectue ensuite un cycle de décrassage à 600°C, puis on fritte la pastille ainsi obtenue à 1100°C pendant 3 heures.

ANALYSE DES PRODUITS

L'analyse par diffraction X de la poudre calcinée indique une phase pure PLZT.

La poudre calcinée est monodisperse et l'indice de dispersion granulométrique est de 0,46.

La taille moyenne des particules de la poudre calcinée est de 0,5µm.

Les domaines d'hétérogénité mesurés par EDS/MET ont une taille inférieure à 0,5µm.

La poudre frittée présente une densité de 7,3 g/cm^3 soit 93% de la densité théorique.

Il n'y a pas de perte en plomb durant le frittage.

EXEMPLE 4 COMPARATIF

La phase préparée correspond à la formule suivante :

$Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$

On prépare un pied de cuve de 850 ml d'un mélange eau - éthanol (50/50) dont le pH est amené à 9,3 par addition de quelques gouttes de NH_4OH.

On prépare 400 ml d'une solution aqueuse à 0,26M constituée de nitrate de lanthane (0,022M), de nitrate de plomb (0,23M), de nitrate de titanyle (0,088M) et de nitrate de zirconyle (0,16M).

Cette solution est ajoutée par une pompe 1, au pied de cuve tandis qu'une pompe 2 introduit 275 ml d'un mélange ammoniaque (20%) - éthanol (50/50). Le mélange total est maintenu sous agitation.

Les débits des deux pompes sont ajustés de telle façon que le pH reste fixé à 9,6. L'addition des réactifs est effectuée en 35 minutes.

On centrifuge puis on lave à l'éthanol le précipité obtenu.

On le sèche sous vide à 50°C puis on le calcine à 800°C sous air pendant 3 heures.

La poudre calcinée est ensuite pastillée (2 échantillons) sans broyage comme décrits dans les exemples précédents, puis frittée à 1100°C et à 1200°C.

ANALYSE DES PRODUITS

La poudre ne densifie pas puisque l'on obtient 5,64 g/cm^3 (soit 72% de la densité théorique) et 5,57 g/cm^3 (soit 71% de la densité théorique) pour les échantillons frittés à 1100°C et 1200°C respectivement.

De plus, le départ en plomb est constaté dès 800°C.

REVENDICATIONS

1 - Composition de structure pérovskite à base de plomb caractérisée en ce qu'elle présente une homogénéité chimique mesurée par analyse EDS telle que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 1µm.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 0,5µm.

3 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une poudre de taille moyenne de particules inférieure ou égale à 1µm.

4 - Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules est inférieure ou égale à 0,7µm et de préférence comprise entre 0,1 et 0,6µm.

5 - Composition selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisée en ce que les particules sont monodisperses.

6 - Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'indice de dispersion granulométrique

$$I_D = \frac{d_{84} - d_{16}}{2\, d_{50}}$$

est inférieur ou égal à 0,7 et de préférence inférieur ou égal à 0,5.

7 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle ne présente pas de perte en plomb lorsqu'elle est chauffée à une température allant jusqu'à 1100°C.

8 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un élément de la classe 4A et de l'oxygène.

9 - Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que les éléments de la classe 4A sont le titane et le zirconium.

10 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une terre-rare.

11 - Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la terre-rare est le lanthane.

12 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un dopant.

13 - Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le dopant est choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition et les terres-rares.

14 - Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le dopant est choisi parmi le potassium, le magnésium, le lanthane, le néodyme, le gadolinium, le cérium, le samarium, le scandium et le fer.

15 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a la formule suivante :

$$Pb_x\ A_{1-x}\ Zr_y\ Ti_{1-y}\ M_z\ O_3$$

dans laquelle :

A représente au moins une terre-rare

M représente au moins un dopant

x varie de 0,8 à 1,02

y varie de 0,2 à 0,9.

z varie de 0 à 0,1.

16 - Matériau fritté à base d'une composition de structure pérovskite comprenant du plomb, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique mesurée par EDAX, telle que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs ou égaux à 1µm.

17 - Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il présente une densité supérieure ou égale à 90% de la densité théorique et de préférence supérieure ou égale à 95% de la densité théorique.

18 - Matériau fritté à base d'une composition de structure pérovskite comprenant du plomb caractérisé en ce qu'il est obtenu par frittage d'une composition selon l'une des revendications 1 à 15.

19 - Procédé de préparation d'une composition de structure pérovskite à base de plomb selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare une solution des sels des éléments requis puis on met ladite solution en émulsion dans un solvant organique,
- on fait réagir l'émulsion avec un agent précipitant,
- on sépare le précipité formé,
- on calcine ledit précipité.

20 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'on met en émulsion la solution aqueuse précitée en présence d'un tensio-actif.

21 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'on utilise un monooléate de sorbitan comme tensio-actif en combinaison avec une biogomme du type gomme xanthane.

22 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le tensio-actif a la formule générale suivante :

$(A\text{-}COO)_m\text{-}B$ dans laquelle :

$m \geq 2$

A est représenté par la formule générale suivante :

$RCO[\text{-}O\text{-}HCR_1\text{-}(R_2)_n\text{-}CO]_p\text{-}O\text{-}HCR_1\text{-}(R_2)_n\text{-}COOH$

dans laquelle :

R est un atome d'hydrogène ou un groupe monovalent hydrocarboné substitué ou non

R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent en C_1-C_{24}

R_2 est un groupe hydrocarboné divalent en C_1 - C_{24}

p est un entier variant entre 0 et 100

- B est représenté par la formule générale suivante quand m = 2 :

$H[-O-HCR_3-CH_2]_q-O-HCR_3-CH_2OH$

dans laquelle :

R_3 est un groupe alkyle en C_1 - C_3

q est un entier variant de 10 à 500

- B est représenté par la formule suivante quand m > 2 :

$R_4\{-[O-HCR_3-CH_2-]_r-OH\}_m$

dans laquelle :

R_3 et m ont la même signification que précédemment

r est un entier variant de 1 à 500, sachant que le nombre total d'unité $-O-HCR_3-CH_2-$ dans la molécule est d'au moins 10.

23 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le tensio-actif correspond au produit de condensation d'un poly(alkylène inférieur)imine avec un polyester comprenant un groupement acide carboxylique libre, ledit produit de condensation présentant au moins deux groupements polyesters liés à chaque poly(alkylène inférieur)imine.

24 - Procédé selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que la solution aqueuse des sels métalliques est formée de sels d'acides organiques ou inorganiques.

25 - Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que les sels d'acides organiques sont choisis parmi les sels d'acides aliphatiques saturés et les sels d'acides hydroxycarboxyliques.

26 - Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que les sels d'acides organiques sont choisis parmi les formiates, les acétates, les propionates, les citrates, les oxalates.

27 - Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que les sels d'acides inorganiques sont choisis parmi les nitrates.

28 - Procédé selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisé en ce que le solvant organique de l'émulsion est choisi parmi les alcanes, ayant au minimum 5 atomes de carbone, les aromatiques, les alcools ayant au moins 6 atomes de carbone.

29 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que le solvant de l'émulsion précitée est choisi parmi l'hexane, le cyclohexane, le pentanol, l'hexanol, le cyclohexanol, l'éthyl 2-hexanol.

30 - Procédé selon l'une des revendications 19 à 29, caractérisé en ce que le rapport en volume de l'eau sur le solvant organique de l'émulsion précitée est compris entre 5 et 50%, et de préférence entre 10 et 30%.

31 - Procédé selon l'une des revendications 19 à 30, caractérisé en ce que l'agent précipitant est utilisé en solution dans un second solvant organique.

32 - Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'agent précipitant est utilisé en solution dans le solvant organique de l'émulsion.

33 - Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'agent précipitant est utilisé en solution dans un second solvant miscible au solvant organique de l'émulsion.

34 - Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'agent précipitant est utilisé en solution dans un second solvant organique non miscible au solvant organique de l'émulsion.

35 - Procédé selon l'une des revendications 19 à 34, caractérisé en ce que l'agent précipitant est une base.

36 - Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que l'agent précipitant est choisi parmi les amines aliphatiques, cycliques, benzéniques, les diamines et les ammoniums quaternaires.

37 - Procédé selon la revendication 36, caractérisé en ce que l'agent précipitant est choisi parmi l'ammoniaque, l'urée, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, la dodécylamine, l'oléylamine, l'hydroxyde de méthyltricaprylammonium.

38 - Procédé selon l'une des revendications 32 et 34 à 37, caractérisé en ce que le second solvant miscible au solvant organique de l'émulsion est choisi parmi les alcools saturés, les alcools aromatiques, les alcools polyhydroxylés, ledits alcools comprenant au plus 10 atomes de carbone, les esters d'acides hydroxycarboxyliques.

39 - Procédé selon la revendication 38, caractérisé en ce que le second solvant précité est choisi parmi l'éthanol, l'alcool benzylique, le carbonate d'éthylène, de propylène, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le monobutyl éther de diéthylène glycol, le monobutyl éther acétate de diéthylène glycol.

40 - Procédé selon l'une des revendications 19 à 39, caractérisé en ce que l'on fait réagir l'émulsion en l'introduisant goutte à goutte sur l'agent précipitant.

2667586

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FR 9012280
FA 450480

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
X	EP-A-0 363 927 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) * Colonne 2, lignes 36-50; colonne 10, linges 12-15 *	1,8-15
A	* Colonne 13, revendications 1-8 *	3,4,19, 20
A	* Colonne 4, lignes 42-56; colonne 5, lignes 1-6 *	21-23
A	* Colonne 3, lignes 4-10 *	24-27
A	* Colonne 3, linges 41-52 *	28-29
A	* Colonne 5, linges 13-21 *	30
A	* Colonne 7, linges 1-31 *	31-39
A	FR-A-2 003 733 (UKAEA) * Pages 7,8 *	1,15,19 ,20,36, 37

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C 01 G
C 01 B

Date d'achèvement de la recherche: 17-06-1991

Examinateur: LIBBERECHT-VERBEECK E.M.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)