(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 809 637**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **00 07147**

(51) Int Cl[7] : **B 01 J 13/00,** C 01 F 17/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 05.06.00.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 07.12.01 Bulletin 01/49.

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

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

(71) **Demandeur(s) :** *RHODIA TERRES RARES* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** CHANE CHING JEAN YVES.

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

(74) **Mandataire(s) :** RHODIA SERVICES.

(54) DISPERSION COLLOIDALE D'UN COMPOSE DE CERIUM OU D'UN COMPOSE DE CERIUM ET D'AU MOINS UN AUTRE ELEMENT CHOISI PARMI LES TERRES RARES ET DES METAUX DE TRANSITION ET COMPRENANT UN ACIDE AMINE.

(57) La dispersion colloïdale de l'invention est une dispersion d'un composé de cérium ou d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'aluminium, le gallium, le zirconium et les terres rares autres que le cérium, et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend un acide aminé, cet acide étant au moins en partie lié aux particules constitutives de la dispersion.

Cette dispersion peut être utilisée sur un substrat comme agent anticorrosion, dans la préparation de films de polymères, dans une composition cosmétique, en catalyse notamment pour post combustion automobile, en lubrification ou dans les céramiques.

FR 2 809 637 - A1

DISPERSION COLLOÏDALE D'UN COMPOSE DE CERIUM OU D'UN COMPOSE DE CERIUM ET D'AU MOINS UN AUTRE ELEMENT CHOISI PARMI LES TERRES RARES ET DES METAUX DE TRANSITION ET COMPRENANT UN ACIDE AMINE

La présente invention concerne une dispersion colloïdale d'un composé de cérium ou d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément choisi parmi les terres rares et des métaux de transition et comprenant un acide aminé.

Les sols de cérium, tout particulièrement les sols de cérium tétravalent, sont bien connus. Par ailleurs, les sols de cérium en combinaison avec un autre élément peuvent présenter un grand intérêt par exemple pour des applications en cosmétique, comme anti-UV, en optique ou dans le domaine des luminophores.

Du fait de leurs nombreuses applications potentielles, on cherche aussi à obtenir des sols fonctionnalisables, c'est à dire des sols qui possèdent une fonction réactive pour un post traitement chimique, ce post traitement pouvant ainsi conférer des propriétés spécifiques aux sols comme la compatibilisation avec des matrices polymériques.

Il est aussi important de pouvoir disposer de dispersions colloïdales ayant des pH peu acides. Or, les procédés connus pour obtenir de telles dispersions, comme par exemple celui décrit dans la demande de brevet EP-A-700870, sont des procédés comprenant un nombre d'étapes relativement important. Il serait donc intéressant de pouvoir disposer de procédés de mise en œuvre plus simple.

Les dispersions de l'invention répondent aux besoins qui viennent d'être mentionnés ci-dessus.

Dans ce but, la dispersion colloïdale selon l'invention est une dispersion d'un composé de cérium ou d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément M choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'aluminium, le gallium, le zirconium et les terres rares autres que le cérium, et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend un acide aminé, cet acide étant au moins en partie lié aux particules constitutives de la dispersion.

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.

Pour la suite de la description, l'expression dispersion colloïdale ou sol d'un composé de cérium, ou d'un composé de cérium et d'un autre élément précité, désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de cérium et de l'autre élément, en suspension dans une phase liquide, lesdites espèces pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des acétates, des citrates, des nitrates, des chlorures ou des ammoniums. Le pourcentage de ces ions liés X ou éventuellement X+Y dans le cas de deux ions, exprimé en rapport molaire X/Ce ou (X+Y)/Ce peut varier par exemple entre 0,01 et 1,5, plus particulièrement entre 0,01 et 1. On notera que dans de telles dispersions, le cérium et l'autre élément peuvent se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions ou de poly-ions et sous la forme de colloïdes.

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.

La caractéristique principale de la dispersion de l'invention est qu'elle comprend un acide aminé lié au moins en partie aux particules colloïdales. Par "lié", on entend qu'il existe une liaison entre l'acide aminé et les particules. Cette liaison peut être de différents types. Il peut s'agir tout d'abord d'une liaison par complexation chimique entre le groupement acide de l'acide aminé sous forme ionisée et un cation présent en surface de la particule colloïdale. Cette liaison peut être aussi de nature électrostatique entre le motif COO^- ionisé de l'acide aminé et la surface de la particule colloïdale de charge positive. Enfin, cette liaison peut se faire par adsorption entre l'acide aminé et la surface de la particule. On notera que les trois types de liaison donnés ci-dessus peuvent coexister. Ces liaisons peuvent par ailleurs être mises en évidence par différentes techniques par exemple par des déterminations de courbes d'adsorption selon les techniques connus de l'homme du métier; par des analyses chimiques de surnageants de centrifugation ou d'ultracentrifugation ou encore par des techniques spectroscopiques du type Raman ou infrarouge sur des colloïdes séparés de leur phase liquide par ultracentrifugation.

Compte tenu de la liaison décrite ci-dessus entre l'acide aminé et les particules, la fonction NH_2 de l'acide est libre et constitue ainsi une fonction protonisable améliorant la stabilité colloïdale de la dispersion ou encore, cette

fonction, en tant que telle, peut présenter une réactivité chimique pour un traitement ultérieur.

Il est préférable que l'acide aminé soit présent dans la dispersion le plus possible sous la forme liée aux particules qui vient d'être décrite. Ainsi, et de préférence, au moins 50% en moles et encore plus préférentiellement au moins 75% en moles de l'acide aminé doit être présent sous forme liée.

L'acide aminé peut être plus particulièrement un acide aminé aliphatique. Ce peut être notamment un acide en C_4-C_{10} et de préférence un acide en C_4-C_8. On notera que plus la chaîne de l'acide est longue, plus les particules colloïdales deviennent hydrophobes ce qui peut nuire à la stabilité de la dispersion dans le cas des dispersions aqueuses.

La teneur totale en acide aminé dans la dispersion est généralement comprise entre 0,1 et 1 mole d'acide aminé pour 1 mole de cérium.

Une autre caractéristique de la dispersion est qu'elle peut contenir éventuellement du cérium à l'état d'oxydation III. Dans ce cas, le taux de cérium III est généralement d'au plus 50%. Il est exprimé ici et pour l'ensemble de la description par le rapport atomique Ce III/Ce total. Le taux de cérium III peut être plus particulièrement d'au plus 35%, notamment dans le cas d'une dispersion de cérium et d'un autre élément M, et tout particulièrement d'au plus 10%. Par ailleurs, il est de préférence d'au moins 0,5%. Ce taux peut être plus particulièrement d'au moins 1% et encore plus particulièrement d'au moins 1,5%. La dispersion contient en outre dans ce cas du cérium sous forme cérium IV. L'invention s'applique aussi bien entendu au cas où tout le cérium est présent sous forme IV.

Dans le cas d'une dispersion contenant un élément M, la quantité de cet élément est généralement d'au plus 50%, de préférence d'au plus 20%, cette quantité étant exprimée par le rapport moles d'élément M/somme des moles d'élément M et de cérium. L'élément M peut être présent sous différents états d'oxydation. L'invention s'applique bien entendu aux dispersions contenant plusieurs éléments M.

Les dispersions de l'invention présentent une valeur de pH qui peut varier dans une large gamme, notamment dans la gamme des pH élevés. Elles peuvent présenter par exemple une valeur de pH comprise entre 4 et 8,5. Ces valeurs de pH, voisines de la neutralité, permettent des applications intéressantes des dispersions de l'invention.

Selon une autre variante, les dispersions de l'invention sont particulièrement pures en anions nitrates. Plus précisément, la teneur en anions nitrates des dispersions de cette variante, mesurée par la teneur en

anions nitrates en poids des particules colloïdales est inférieure à 80ppm. Les dispersions de l'invention peuvent aussi être pures en ce qui concerne leur teneur en ions chlorures.

Selon une autre caractéristique, la dispersion de l'invention peut présenter une concentration d'au moins 50g/l. Cette concentration est exprimée en oxyde et en prenant en compte la somme des oxydes de cérium et, le cas échéant, de l'autre ou des autres éléments précités. Cette concentration peut être plus particulièrement d'au moins 80g/l.

Les tailles des particules colloïdales qui constituent les sols de l'invention sont aussi susceptibles de varier dans une large gamme. Ainsi, les particules peuvent présenter un diamètre moyen compris notamment entre 2 et 80nm, plus particulièrement entre 3 et 50nm. Ce diamètre est déterminé par comptage photométrique à partir d'une analyse par METHR (Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution).

Enfin, les dispersions selon l'invention peuvent être des dispersions aqueuses, la phase continue étant l'eau, ou des dispersions dans une phase continue qui peut être constituée par un mélange eau/solvant organique miscible à l'eau ou encore des dispersions dans un solvant organique miscible à l'eau.

On peut citer comme exemple de solvants, les alcools comme le méthanol ou l'éthanol, les glycols comme l'éthylène glycol, les dérivés acétates des glycols comme le monoacétate d'éthylène glycol, les éthers de glycols, les polyols ou les cétones.

Le procédé de préparation des dispersions de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé consiste essentiellement à ajouter un acide aminé à une dispersion colloïdale de départ d'un composé de cérium ou d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément M précité.

L'acide aminé peut être ajouté sous forme solide ou en solution.

La quantité d'acide aminé ajouté est ajustée en fonction de la tailles des particules colloïdales et donc de leur surface spécifique. Plus cette surface est importante, plus la quantité d'acide aminé à ajouter sera grande pour avoir un taux important d'acide sous forme liée. On visera de préférence une quantité de 2 à 8, plus particulièrement de 2 à 5 molécules d'acide aminé par nm^2 de surface de particules colloïdales.

L'addition de l'acide aminé se fait habituellement à température ambiante, sous agitation. L'agitation peut être maintenue après l'addition.

On peut utiliser toute dispersion colloïdale convenable à titre de dispersion de départ. On peut mentionner ainsi comme dispersions adaptées celles décrites ou obtenues par les procédés décrits dans les demandes de brevet EP-A-206906, EP-A-208580, EP-A-208581, EP-A-239477 et EP-A-700870. On peut utiliser tout particulièrement les dispersions colloïdales obtenues par thermohydrolyse d'une solution aqueuse d'un sel de cérium IV comme un nitrate, en milieu acide notamment. Un tel procédé est décrit dans les demandes de brevet européen EP-A-239477 ou EP-A-208580. Il est possible de partir de dispersions préalablement purifiées ou de dispersions à pH de valeur élevée. Ces dispersions préalablement purifiées avant l'ajout de l'acide aminé ou à pH élevé peuvent avoir été obtenues par traitement par une résine cationique et/ou anionique comme décrit dans la demande de brevet précitée EP-A-700870.

On va décrire ci-dessous un procédé de préparation de sols pouvant contenir du cérium III et/ou un élément M précité et qui peuvent donc être utilisées comme produits de départ pour obtenir des dispersions selon l'invention qui comprendront en outre l'acide aminé.

Ce procédé de préparation des dispersions à base de cérium et d'un élément M comprend une première étape dans laquelle on fait réagir avec une base un mélange d'au moins un sel de cérium avec au moins un sel d'un élément M. Pour les dispersions contenant du cérium III, on peut partir notamment d'un sel de cérium III ou d'un mélange comprenant un sel de cérium IV en plus du sel de cérium III.

Comme sels de cérium III, on peut utiliser plus particulièrement l'acétate, le chlorure ou le nitrate de cérium III ainsi que des mélanges de ces sels comme des mixtes acétate/chlorure. Pour le cérium IV, on peut utiliser le nitrate de cérium IV et pour les autres éléments les chlorures et les nitrates notamment. On peut utiliser des sels du même type pour le ou les autres éléments M.

Comme base, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino-terreux. On peut aussi mentionner l'urée.

Selon une caractéristique particulière de ce procédé, la réaction du sel de cérium avec la base se fait en présence d'un acide.

Comme acides susceptibles d'être utilisés, on peut mentionner les acides minéraux et plus particulièrement ceux correspondant aux sels de cérium, notamment de cérium III, utilisés dans la réaction. On peut ainsi citer notamment l'acide acétique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique.

Il faut noter que l'acide peut aussi être apporté par la solution d'un sel dans laquelle il est incorporé. Par exemple, on peut utiliser comme solution de départ une solution de chlorure de titane acide comme $TiOCl_2$, 2HCl.

La quantité d'acide présent ou mis en œuvre lors de la réaction est telle que le rapport atomique $H^+/(Ce+M)$ soit supérieur à 0,1, de préférence 0,25.

La réaction de la base avec les sels peut se faire en continu, on entend par là une addition simultanée des réactifs dans le milieu réactionnel.

Le pH du milieu réactionnel est habituellement compris entre 7,5 et 9,5. On peut travailler dans des conditions telles que le pH du milieu réactionnel soit maintenu constant pendant la réaction.

On obtient à l'issue de la réaction précitée un précipité. Ce précipité peut être séparé du milieu liquide par tout procédé connu par exemple par centrifugation. Le précipité ainsi obtenu peut ensuite être remis en suspension dans l'eau de manière à donner la dispersion de l'invention. La concentration en cérium dans la dispersion ainsi obtenue est généralement comprise entre 0,005M et 2M de préférence entre 0,05M et 0,25 M.

Avantageusement, le précipité issu de la réaction peut être lavé. Ce lavage peut se faire en remettant dans l'eau le précipité puis, après agitation, en séparant le solide du milieu liquide par centrifugation par exemple. Cette opération peut être répétée plusieurs fois si nécessaire.

Selon une variante, la dispersion obtenue après remise en suspension dans l'eau peut être purifiée et/ou concentrée par ultrafiltration.

Le lavage et l'ultrafiltration peuvent se faire sous air ou dans une atmosphère d'air et d'azote ou encore sous azote. L'atmosphère sous laquelle se déroulent ces opérations joue un rôle dans la transformation du cérium III en cérium IV.

Après la remise en suspension dans l'eau et après l'éventuelle étape de lavage et, de préférence, avant l'étape de concentration si une concentration est mise en œuvre, il peut être avantageux de réaliser une oxydation de la dispersion; on améliore ainsi la stabilité de la dispersion. Ce traitement oxydant peut se faire de deux manières par exemple.

Une première manière consiste à maintenir la dispersion sous agitation et sous air, et ceci pendant une durée qui peut varier de 3 à 20 heures par exemple. La seconde manière consiste à ajouter de l'eau oxygénée à la

dispersion. La quantité d'eau oxygénée ajoutée est réglée de manière à obtenir dans la dispersion finale le rapport Ce III/Ce total donné plus haut. Cette oxydation avec addition d'eau oxygénée est réalisée de préférence après une agitation sous air de la dispersion pour une durée supérieure à 2 heures. La durée de l'addition d'eau oxygénée peut être comprise entre 30 min et 6 heures.

Le procédé qui vient d'être décrit ci-dessus pour la préparation d'une dispersion de cérium et d'un autre élément M peut être utilisé dans le cas de la préparation d'une dispersion de cérium seul et dans laquelle le cérium peut être en partie sous forme Ce III. Dans ce cas, la première étape du procédé consiste à faire réagir la base avec seulement un sel de cérium III et en présence d'un acide. Tout ce qui a été décrit par ailleurs pour le procédé s'applique aussi dans ce cas; la quantité d'acide, mesurée ici par le rapport H^+/Ce, vérifiant les valeurs données plus haut.

Ce procédé permet d'obtenir, tant pour le cas d'une dispersion de départ de cérium seul que pour celui d'une dispersion de départ de cérium et d'un autre élément M, des sols présentant une conductivité d'au plus 5mS/cm, ce qui est caractéristique d'une pureté élevée, et une teneur en nitrate inférieure à 80ppm.

Comme on l'a vu plus haut ce procédé passe par la formation d'un précipité qui est ensuite redispersé dans l'eau pour donner la dispersion de départ. On peut noter qu'il est possible d'ajouter l'acide aminé au moment même où l'on ajoute l'eau pour redisperser le précipité. Cette manière de procéder permet d'obtenir directement des dispersions concentrées sans passer par une étape de concentration, par exemple par ultrafiltration.

Après l'ajout de l'acide aminé, il est possible de purifier la dispersion colloidale de l'acide aminé libre, non lié aux particules colloïdales; cette purification peut être réalisée par exemple par ultrafiltration.

Il est également possible de traiter la dispersion par une résine afin d'augmenter son pH.

On utilise de préférence des résines anioniques fortement basiques.

A titre d'exemple, on pourra mentionner pour ce type de résines celles à squelette de copolymères styrène-divinylbenzène. On pourra utiliser plus particulièrement celles présentant des groupes fonctionnels ammonium quaternaire, OH^-. Des exemples de résines anioniques utilisables sont les résines Amberlite IRN 78® ou Duolite A 101®.

Le traitement par résine se fait de tout manière appropriée. Les résines peuvent être mises en contact direct avec la dispersion colloïdale.

La quantité de résine anionique à utiliser est définie par le pH que l'on souhaite atteindre.

Un des avantages que présentent les dispersions de l'invention est la possibilité d'obtenir une dispersion à pH élevé par un traitement par une résine anionique dont la durée ou le nombre d'étapes sont réduits.

Il est aussi possible d'augmenter le pH des dispersions de l'invention telles qu'obtenues par les procédés décrits plus haut par addition d'une base comme l'ammoniaque.

Dans le cas d'une dispersion partiellement ou totalement en milieu solvant différent de l'eau, cette dispersion peut être préparée à partir d'une dispersion aqueuse telle qu'obtenue par les procédés décrits plus haut et par addition du solvant organique à cette dispersion aqueuse puis distillation pour éliminer l'eau ou traitement par une membrane d'ultrafiltration pour l'élimination progressive de l'eau.

Les dispersions de l'invention permettent aussi d'accéder à des compositions redispersibles sous forme des dispersions colloïdales.

Pour obtenir une telle composition redispersible on fait subir à une dispersion selon l'invention une évaporation, une centrifugation, une ultrafiltration ou une compression osmotique.

La compression osmotique est une méthode connu dont le principe consiste à équilibrer le potentiel chimique de l'eau à travers une membrane.

On procède en disposant la dispersion colloïdale dans un sac à dialyse par exemple en matière cellulosique, ce sac étant placé dans une solution aqueuse dont le potentiel chimique de l'eau est différent de celui de la phase aqueuse de la dispersion. Ceci peut se faire par exemple en utilisant une solution aqueuse de polyéthylène glycol (PEG) ou bien de dextran. La concentration en PEG ou en dextran fixe la pression osmotique et donc la concentration finale de la dispersion colloïdale.

L'évaporation, la centrifugation et l'ultrafiltration peuvent se faire en utilisant tout dispositif approprié. Préférentiellement, on sèche la dispersion par étuvage à basse température, de préférence à une température inférieure à 50°C, ou par utilisation d'un rotavapor, le séchage étant par ailleurs réalisé de préférence sur des dispersions après purification de l'acide aminé libre, non lié.

Les traitements qui viennent d'être mentionnés sont conduits seuls ou en combinaison et permettent de passer d'une façon continue d'une dispersion colloïdale à un gel ou pâte puis à une poudre. Cette pâte ou cette poudre peut éventuellement être séchée.

On obtient ainsi une composition redispersible sous forme d'une dispersion colloïdale, qui comprend des particules à base de cérium ou de cérium et d'un élément M tel que défini plus haut et un acide aminé au moins en partie lié à ces particules. Le cérium et l'autre élément peuvent être sous la forme d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde). Les autres caractéristiques décrites plus haut notamment au sujet de l'acide aminé et de sa liaison avec les particules ou au sujet de l'élément M s'appliquent aussi à cette composition. Comme indiqué précédemment, la composition peut se présenter sous forme d'un gel, d'une pâte ou d'une poudre.

Cette composition peut être remise en dispersion dans un milieu liquide et on obtient ainsi une dispersion colloïdale identique à la dispersion colloïdale de l'invention décrite plus haut.

Les dispersions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreuses applications. On peut citer la catalyse notamment pour post combustion automobile, dans ce cas les dispersion sont utilisées dans la préparation de catalyseurs. Les dispersions peuvent aussi être employées pour la lubrification, dans les céramiques, dans la fabrication de composés luminophores ou encore en optique. Les dispersions peuvent aussi être mises en œuvre pour leurs propriétés anti-UV par exemple dans la préparation de films de polymères (du type acrylique ou polycarbonate par exemple) ou de compositions cosmétiques notamment dans la préparation de crèmes anti-UV. Elles peuvent être utilisées enfin sur un substrat en tant qu'agents d'anticorrosion.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Exemple 1

Une dispersion colloïdale de CeO_2 de diamètre de colloïdes de 5 nm est obtenue en réalisant l'addition de 1400 g d'eau déminéralisée à 460 g de composé de cérium obtenue par thermohydrolyse à 100°C d'une solution de nitrate cérique préalablement préneutralisée et selon le procédé du type décrit dans l'exemple 1 de la demande de brevet EP 208580. L'ensemble est mis sous agitation. La concentration en CeO_2 de la dispersion est de 1M.

On prépare une solution A obtenue par dissolution de 39,3 g d'acide 6-aminocaproïque (soit 0,3 moles d'acide aminé, de masse moléculaire de 131,2 g) dans de l'eau déminéralisée, complétée à 150 cm^3. La solution A est ajoutée à température ambiante, à débit constant, pendant une heure, à 1000 ml de la dispersion colloïdale de CeO_2 décrite précédemment, mise sous agitation .

La dispersion est laissée sous agitation durant 2 heures.

A une aliquote de 200 cm^3 de dispersion, on ajoute en quarante minutes 40 g de résine anionique humide, de marque Amberlite IRN 78 Prolabo.

On filtre le produit sur un fritté sous vide primaire.

Le pH de la dispersion est de 4 et la concentration équivalent en CeO_2, déterminée par étuvage et calcination d'une aliquote est de 0,98 M.

Exemple 2

Une dispersion colloïdale aqueuse de CeO_2, exempte d'ions nitrates est préparée comme suit.

On ajoute dans un bécher 416,5 g d'acétate de cérium (III) à 49,29% en oxyde CeO_2 (soit 1,19 mole de Ce), puis 144 g d'acide acétique concentré (soit 2,4 mole de CH_3COOH) préalablement dilué par addition de 100 ml d'eau déminéralisée. On met sous agitation. On complète ensuite à 2000ml par de l'eau déminéralisée. L'ensemble est mis sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide à l'œil. Le mélange obtenu présente alors une concentration d'environ 0,5M en Ce et un rapport (H/Ce) molaire de 2.

La précipitation du solide est réalisée dans un montage en continu comprenant:

- un réacteur d'un litre équipé d'un agitateur à pales, avec un pied de cuve initial d'eau et d'une électrode asservie à une pompe régulatrice de pH dont la consigne est fixée à un pH de 8,7;
- deux flacons d'alimentation contenant d'une part, la solution de sel de cérium précédemment décrite et d'autre part, une solution d'ammoniaque 10 N.

Ainsi, 2400 ml de la solution d'acétate de cérium et 2900 ml d'ammoniaque 3 N ont été ajoutés en 270 mn.

Le précipité est séparé des eaux mères par centrifugation à 4500 t/mn durant 10 mn. Sur une aliquote, par calcination à 1000°C, on détermine un pourcentage en CeO_2 du précipité de 23,4% en oxyde CeO_2.

Le précipité est dispersée par addition d'eau déminéralisée pour obtenir une dispersion à 0,25M en Ce. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées.

100 ml de la dispersion à 0,25 M en Ce sont dilués à 300 ml par de l'eau déminéralisée. Par ultrafiltration sur des membranes 3 KD, on concentre jusqu'à 100 ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées de manière à obtenir une dispersion colloïdale présentant un aspect limpide et à 0,12 M de Ce. Le pH de la dispersion est de 3,5.

La teneur en NO_3 est inférieure à 80 ppm. Le rapport Ce III/Ce total est de 1,9% et la conductivité de la dispersion est de 0,9mS/cm. La taille des colloïdes est de 3nm.

A 20 cm^3 de dispersion à 0,12 M en CeO_2 (2,4 millimoles) de pH, on ajoute 0,188 g g d'acide 6-aminocaproïque (1,4 millimoles) et on laisse sous agitation pendant 2 heures. Le pH de la dispersion est pH 4,6.

A la dispersion ainsi obtenue, on ajoute 5 cm^3 de NH_4OH 0,1M à débit contrôlé en 10 mn. Le pH est de 7.

Exemple 3

Une dispersion colloïdale aqueuse de particules de cérium et de lanthane est obtenue comme suit.

Une solution A est obtenue par addition à de l'eau, sous agitation, de 525,6 g de $Ce(CH_3COO)_3$ à 49,3 % en CeO_2 et on complète à 3000 ml. Une solution B est obtenue par addition de 135 g d'acétate de lanthane à 46,4% en La que l'on complète à 750 ml. Un résidu solide est séparé par centrifugation à 4500 t/ mn pendant 10 mn. On additionne la solution B à la solution A, puis on verse 214,8 cc de solution d'acide acétique 17,5 M.

On réalise ensuite une précipitation dans un montage en continu comprenant :

-un réacteur d'un litre équipé d'un agitateur à pales, avec un pied de cuve d'eau, et d'une électrode de contrôle

-deux flacons d'alimentation contenant d'une part la solution de sels de cérium et de lanthane précédemment décrite et d'autre part, une solution d'ammoniaque 3N.

Le débit de la solution d'acétate de cérium et de lanthane est fixé à environ 600ml/h et le débit de la solution d'ammoniaque est de 336 ml/h.

Le pH du milieu réactionnel est de pH 8,5 pendant toute la durée de la réaction.

On obtient un précipité que l'on sépare par centrifugation à 4500 t/mn pendant 10 mn, on redisperse le produit solide dans de l'eau déminéralisée. On recentrifuge à nouveau.

Par calcination à 1000°C, le précipité est évalué à 34 % en oxyde de cérium et de lanthane.

Le précipité est dispersé par addition d'eau déminéralisée pour obtenir une dispersion à 0,15M en Ce et La. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées. La dispersion est ensuite mise sous agitation sous atmosphère d'air, une nuit. 100ml de la dispersion à 0,15 M en Ce et La sont dilués à 300ml par de l'eau

déminéralisée. Par ultrafiltration sur des membranes 3 KD, on concentre jusqu'à 100ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées de manière à obtenir une dispersion à 0,08M en CeO_2 et La. Le pH est de 4,1. La concentration en ions nitrates de la dispersion colloidale est inférieure à 80 ppm. Par cryométrie MET, on observe des particules de taille d'environ 3 à 4 nm.

A 20 cm3 de cette dispersion (1,6 millimole), on réalise l'addition de 0,12 g d'acide 6-aminocaproïque (0,9 millimole) et on laisse sous agitation durant 2 heures.

Le pH est de 4,6

On ajoute à débit constant 4 cm^3 de NH_4OH 0,1 M sur une période de 8 mn.

Le pH est de 7. La dispersion reste stable sur une durée d'au moins 1 mois.

Exemple 4

Une dispersion colloïdale aqueuse de particules de cérium et d'aluminium est obtenue de la manière suivante.

On ajoute sous agitation dans un bécher 585 g d'acétate de cérium à 49,3% en CeO_2 (1,67 moles de Ce), 101 g d'$AlCl_3$, $9H_2O$ (M_w= 241 g/ mole, 0,42 mole d'Al) et 103 g d'HCl 10 M, et on complète à 3000 ml par de l'eau déminéralisée. Le rapport molaire H^+/(Ce+Al) est de 0,5.

La précipitation du solide est réalisée dans le montage en continu décrit à l'exemple 2.

Ainsi, 2440 ml de cette solution d'acétate de cérium-aluminium et 1580 ml d'ammoniaque 3 N ont été ajoutés en 244 mn.

Le pH du milieu réactionnel est de 8,5 pendant toute la durée de la réaction.

On obtient un précipité que l'on sépare par centrifugation.

Le précipité est dispersé par addition d'eau déminéralisée pour obtenir une dispersion à 0,25 M en Ce et Al. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées. La teneur en cérium III de la dispersion est de 60%. La dispersion est ensuite mise sous agitation sous atmosphère d'air, une nuit. A l'issue de ce traitement, la teneur en cérium III est de 31%.

100 ml de la dispersion à 0,25 M en Ce et Al sont dilués à 300 ml par de l'eau déminéralisée. Par ultrafiltration sur des membranes de 3 KD, on concentre jusqu'à 100 ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées de manière à obtenir une dispersion à 0,68 M en CeO_2-$AlO_{1,5}$. Le pH de la dispersion est de 4,2.

Sur une première aliquote de 20 cm^3 de dispersion (13,6 millimoles), on ajoute 0,5 g d'acide 6-aminocaproïque (3,8 millimoles). Le pH de la dispersion est de 4,5.

Sur une deuxième aliquote de 20 cm^3 de dispersion, on ajoute 1 g d'acide 6-aminocaproïque. Le pH de la dispersion est de 4,7.

Exemple 5

Une dispersion colloïdale aqueuse de particules de cérium et de titane est obtenue de la manière suivante.

On ajoute sous agitation 562,8 g de $Ce(CH_3COO)_3$ à 49,3% en CeO_2 (soit 1,6 moles de Ce) et 125 g de $TiOCl_2$, 2HCl à 3,19 mole/Kg de densité 1,56 (soit 0,4 moles en TiO_2). On complète à 3000ml par de l'eau déminéralisée. Le rapport molaire $H^+/(Ce+Ti)$ est de 0,4.

La précipitation du solide est réalisée en continu dans le montage décrit à l'exemple 1.

Le pH du milieu réactionnel est de 8,5 pendant toute la durée de la réaction.

On obtient un précipité que l'on sépare par centrifugation.

Par calcination à 1000°C, on mesure que le précipité contient 15% d'oxyde de cérium et de titane.

Le précipité est dispersée par addition d'eau déminéralisée pour obtenir une dispersion à 0,12 M en Ce et Ti. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées. La teneur en cérium III de la dispersion est de 60%. La dispersion est ensuite mise sous agitation sous atmosphère d'air, une nuit. A l'issue de ce traitement, la teneur en cérium III de la dispersion est de 6,5%, la teneur en cérium total est de 17,2g/l.

100ml de la dispersion à 0,1M en Ce et Ti sont dilués à 300ml par de l'eau déminéralisée. Par ultrafiltration sur des membranes 3 KD, on concentre jusqu'à 100ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées de manière à obtenir une dispersion à 0,34 M en CeO_2-TiO_2. Le pH est de 3,8. La concentration en nitrate de la dispersion colloidale est inférieure à 80 ppm. Par cryométrie MET, on observe des particules de taille d'environ 3 à 4 nm.

A une aliquote de 20 cm^3 de dispersion(6,8 millimoles), on ajoute 0,53 g d'acide 6-aminocaproïque (4 millimoles). Le pH de la dispersion est de 4,7

A une aliquote de 10 cm^3 de la dispersion ainsi obtenue, on ajoute 6 cm^3 de NH_4OH 0,1M en 6 mn. Le pH est de 7.

Exemple 6

On procède comme dans l'exemple 3 jusqu'à l'obtention du précipité évalué à 34 % en oxyde de cérium et de lanthane.

10,1 g de ce précipité (20 millimoles de CeO_2-$LaO_{1,5}$) sont redispersés dans 50 ml d'eau déminéralisée et avec 1,6 g d'acide 6-aminocaproïque (12,2 millimoles) . L'ensemble est mis sous agitation à l'air libre pendant une nuit.

On obtient une dispersion colloidale à pH 6,2. La concentration en CeO_2-La est de 0,4M. L'addition de l'acide aminé simultanément à la remise en suspension dans l'eau du précipité conduit à un sol plus concentré que celui obtenu dans le cas de l'exemple 3.

REVENDICATIONS

1- Dispersion colloïdale d'un composé de cérium ou d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément M choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'aluminium, le gallium, le zirconium et les terres rares autres que le cérium, caractérisée en ce qu'elle comprend un acide aminé, cet acide étant au moins en partie lié aux particules constitutives de la dispersion.

2- Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide aminé est un acide aliphatique, plus particulièrement un acide en C_4-C_{10}.

3- Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'au moins 50% en moles et plus particulièrement au moins 75% en moles de l'acide aminé est présent sous forme liée aux particules.

4- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient du cérium III.

5- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une quantité d'élément M d'au plus 50%, exprimé par le rapport moles d'élément M/somme des moles d'élément M et de cérium.

6- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce la teneur en acide aminé est comprise entre 0,1 et 1 mole d'acide pour 1 mole de cérium.

7- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un pH compris entre 4 et 8,5.

8- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase continue est l'eau.

9- Dispersion selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la phase continue est constituée par un mélange eau/solvant organique miscible à l'eau ou par un solvant organique miscible à l'eau.

10- Composition redispersible sous forme d'une dispersion colloïdale, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules à base de cérium ou de cérium et d'un élément M choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'aluminium, le gallium, le zirconium et les terres rares autres que le cérium; et un acide aminé au moins en partie lié à ces particules

11- Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on ajoute l'acide aminé à une dispersion colloïdale de départ d'un composé de cérium ou d'un composé de cérium et d'au moins un autre élément M précité.

12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'après l'ajout de l'acide on traite la dispersion par une résine.

13- Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que la dispersion de départ a été obtenue par un procédé dans lequel on fait réagir au moins un sel de cérium III, le cas échéant en mélange avec un sel d'un élément M précité, avec une base et en présence d'un acide en quantité telle que le rapport molaire H^+/Ce ou H^+/(Ce+M) soit supérieur à 0,1, puis on redisperse dans l'eau le précipité issu de la réaction précédente.

14- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on ajoute l'acide aminé au moment où l'on redisperse dans l'eau le précipité.

15- Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que, préalablement à l'ajout de l'acide aminé, on traite la dispersion de départ par une résine.

16- Procédé de préparation d'une composition redispersible selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on part d'une dispersion du type selon l'une des revendications 1 à 9, ou du type obtenu par le procédé selon l'une des revendications 11 à 15, et on fait subir à la dite dispersion une évaporation, une centrifugation, une ultrafiltration ou une compression osmotique.

17- Utilisation d'une dispersion du type selon l'une des revendications 1 à 9 ou du type obtenu par le procédé selon l'une des revendications 11 à 15, sur un

substrat comme agent anticorrosion, dans la préparation de films de polymères, dans une composition cosmétique, en catalyse notamment pour post combustion automobile, en lubrification, dans les céramiques, dans la fabrication de composés luminophores ou en optique.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

2809637

N° d'enregistrement national

FA 588335
FR 0007147

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 043 633 A (RGB LAB) 13 janvier 1982 (1982-01-13) * page 4 * ---	1	B01J13/00 C01F17/00
X	EP 0 409 282 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 23 janvier 1991 (1991-01-23) * colonne 6 - colonne 7 * ---	1,8,9, 16,17	
A	EP 0 413 033 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 20 février 1991 (1991-02-20) * le document en entier * -----	1,16,17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01F C01G B01J

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
15 février 2001	LIBBERECHT, E

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
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 12.99 (P04C14)