

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 630 428**

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

②1 N° d'enregistrement national : **88 05332**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 01 B 35/04; C 01 F 17/00.

①2 **DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION  
À UN BREVET D'INVENTION**

A2

②2 Date de dépôt : 22 avril 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 43 du 27 octobre 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés : 1<sup>re</sup> addition au brevet 87 16396 pris le 26  
novembre 1987.

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

⑦2 Inventeur(s) : Alain Ittis ; Patrick Maestro.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rhône-Poulenc Interservices.

⑤4 Procédé de préparation de borures de terres rares.

⑤7 La présente invention a trait à un procédé de préparation  
de borures de terres rares.

La caractéristique du procédé de l'invention est de chauffer  
un chlorure de terre rare, de l'aluminium et du bore  
élémentaire.

FR 2 630 428 - A2

D

PROCEDE DE PREPARATION DE BORURES DE TERRES RARES

La présente invention a trait à un procédé de préparation de borures de terres rares. Elle réside dans un perfectionnement du procédé décrit dans la demande de brevet n° 87/16396 et fait ainsi  
5 l'objet d'une demande d'un certificat d'addition.

Dans la demande de brevet principale n° 87/16396, on a décrit un procédé de préparation qui consiste à chauffer un chlorure de terre rare et du bore élémentaire.  
10

On entend par l'expression "terres rares" les éléments de terres rares appelés lanthanides ayant des numéros atomiques de 57 à 71 inclus et l'yttrium de numéro atomique égal à 39.

La caractéristique du procédé, objet de ladite demande, est d'obtenir directement un borure de terre rare en chauffant un chlorure de terre rare et du bore élémentaire, car le seul produit secondaire formé est le chlorure de bore qui est volatil, dans les conditions de la réaction.  
15

Un autre avantage du procédé décrit dans la demande de brevet principale n° 87/16396 est qu'il peut être mis en oeuvre dans un appareillage classique, à savoir un four avec des briques réfractaires en alumine ou alumino-silicates car la température réactionnelle est relativement basse : elle peut être choisie inférieure à 1500°C et, de préférence, aux environs de 1200°C.  
20

Poursuivant ses recherches, la demanderesse a cherché à conduire le procédé de préparation d'un borure de terre rare à une température réactionnelle plus basse.  
25

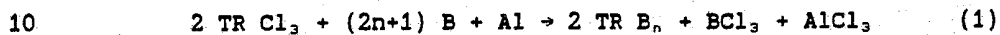
Le procédé perfectionné de préparation d'un borure de terre rare, objet de la présente demande de certificat d'addition, est caractérisé par le fait qu'il consiste à chauffer un chlorure de terre rare, de l'aluminium et du bore élémentaire.  
30

Un avantage appréciable du procédé de l'invention est une température réactionnelle basse puisque la température peut être choisie entre 1000°C et 1300°C, de préférence entre 1050°C et 1150°C.  
35

D'une manière analogue au procédé décrit dans la demande de brevet n° 87/16396, le procédé de l'invention ne pose pas de problème

au niveau de la purification du borure de terre rare obtenu, car les produits secondaires formés qui sont  $\text{BCl}_3$  et  $\text{AlCl}_3$ , sont tous les deux des composés volatils, dans les conditions réactionnelles.

5 Enfin, un autre intérêt du procédé de l'invention est que la mise en oeuvre de l'aluminium permet d'économiser la quantité de bore à introduire. La comparaison des équilibres réactionnels (1) et (2) intervenant respectivement dans le procédé de la présente addition et celui de la demande de brevet principale n° 87/16 396, le met nettement en évidence



Dans les réactions (1) et (2), n représente le nombre d'atomes de bore par atome de terre rare et est généralement égal à 4 ou 6.

15 Il est à noter que l'on a déjà décrit dans US-A 4 260 525 l'utilisation de l'aluminium dans un procédé de préparation de borure de terre rare qui consiste à mélanger un composé carbonate, nitrate ou oxyde de terre rare avec du bore.

Toutefois, l'aluminium n'est pas utilisé dans la même fonction car il sert avant tout à dissoudre le bore alors que, selon l'invention, il est employé comme réducteur du chlorure de terre rare.

20 De plus, une étape ultérieure de purification par attaque acide de l'aluminium est nécessaire pour dégager le borure de terre rare formé.

25 Enfin, contrairement à l'invention, ce procédé conduit à des cristaux de borure de terre rare de taille macroscopique.

Conformément au procédé de l'invention, on fait appel à un chlorure d'une terre rare qu'il soit sous forme anhydre ou hydratée ou à un mélange d'au moins deux chlorures de terres rares.

30 Il est souhaitable que le chlorure mis en oeuvre soit d'une grande pureté en particulier exempt d'impuretés oxygénées telles qu'un oxyde résiduaire.

On met en oeuvre, de préférence, un chlorure de terre rare éventuellement hydraté ayant une pureté supérieure à 95 %.

35 Toutefois, la présence d'oxychlorure et d'eau n'est pas gênante et l'on peut tolérer une quantité totale pouvant atteindre 20 % en poids.

D'une manière préférentielle, on soumet le chlorure de terre rare à une opération de séchage qui peut être effectuée à une température comprise entre 20°C et 200°C, de préférence aux environs de 100°C. Le séchage peut être réalisé à l'air, ou, de préférence, sous  
5 pression réduite comprise par exemple entre 1 mm de mercure (= 133,322 Pa) et 100 mm de mercure (13 322,2 Pa).

La durée de séchage peut varier entre 2 et 24 heures.

Soit avant ou après cette opération de séchage, il est possible d'ajouter du chlorure d'ammonium pour faciliter la déshydratation du  
10 chlorure de terre rare.

En ce qui concerne le bore, on peut avoir recours au bore élémentaire, sous forme amorphe ou cristallisé.

On fait appel, de préférence, à un bore exempt d'impuretés oxygénées. Pour ce qui est des impuretés métalliques, elles sont  
15 moins gênantes. En effet, la plupart de ces impuretés s'éliminent sous forme de chlorure métallique gazeux au cours du procédé de l'invention. On peut mettre en oeuvre un bore ayant une pureté de 85 % et plus.

Pour ce qui est de l'aluminium, on le met en oeuvre sous forme  
20 métallique, quelle que soit sa forme, poudre, grenaille, copeaux, etc...

On met en oeuvre, de préférence, de l'aluminium ayant une pureté supérieure à 95 % et exempt d'impuretés oxygénées.

On définit, ci-après, les proportions des différents réactifs du  
25 procédé de l'invention.

La quantité de bore engagée exprimée par rapport à la quantité de chlorure de terre rare est, de préférence, au plus égale à la  
30 quantité stoechiométrique réactionnelle et, encore plus préférentiellement, en léger défaut, pouvant atteindre de 10 à 20 % de la quantité stoechiométrique réactionnelle. Elle est fonction du borure de terre rare préparé.

Le rapport molaire entre le bore et le chlorure de terre rare est au plus égal à 6,5 et, de préférence, compris entre 5,2 et 6,5  
35 lors de la préparation d'un hexaborure de terre rare : il est au plus égal à 4,5 et, de préférence, compris entre 3,6 et 4,5 dans le cas de la préparation d'un tétraborure de terre rare.

La quantité d'aluminium mise en oeuvre exprimée par rapport à la quantité de chlorure de terre rare est au plus égale à la quantité stoechiométrique réactionnelle et, de préférence, en léger défaut pouvant atteindre de 10 à 20 %.

5 La première étape du procédé de l'invention consiste à effectuer le mélange intime du chlorure de terre rare, du bore élémentaire et de l'aluminium. Il est préférable que le chlorure de terre rare soit séché au préalable. Ce mélange se fait par voie sèche.

10 On soumet ensuite le mélange de poudres obtenu à un traitement thermique. La réaction est effectuée à une température comprise entre 1000°C et 1300°C. D'une manière préférentielle, on choisit une température comprise entre 1050°C et 1150°C.

15 On effectue la réaction à la pression atmosphérique, mais sous atmosphère de gaz réducteurs et/ou de gaz inertes. C'est ainsi que l'on peut faire appel à l'hydrogène et à l'argon, seuls ou en mélange.

On maintient l'atmosphère des gaz précités, tout au cours de la réaction.

20 La durée de la réaction est fonction de la capacité de l'appareillage et de son aptitude à monter rapidement en température. Généralement, une fois la température souhaitée atteinte, on la maintient pendant une durée variable de 1 à 4 heures, et, de préférence, comprise entre 1 heure et 2 heures.

25 Au cours de la réaction, il y a formation d'un borure de terre rare et dégagement gazeux majoritaire de chlorure d'aluminium éventuellement accompagné d'une faible quantité de chlorure de bore, voire même d'oxychlorure de bore. Les gaz formés peuvent être piégés, par exemple, par barbotage dans l'eau.

30 On procède ensuite au refroidissement de la masse réactionnelle jusqu'à température ambiante (15 à 25°C). Il est réalisé sous atmosphère réductrice et/ou inerte tant que la température réactionnelle n'est pas inférieure à 300°C.

On récupère directement un borure de terre rare.

35 Il peut être souhaitable d'effectuer un ou plusieurs lavages à l'eau, de préférence de un à trois, des chlorures qui peuvent être présents, à titre d'impuretés. A cet effet, on met le produit en

suspension dans l'eau, puis l'on effectue sa séparation selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, en particulier filtration, décantation, essorage.

Conformément au procédé de l'invention, on obtient un borure de terre rare. Plus précisément, il s'agit d'un hexaborure de terre rare ou d'un tétraborure de terre rare selon les quantités stoechiométriques mises en oeuvre. L'hexaborure de terre rare a une maille élémentaire cubique du type CsCl. Quant au tétraborure de terre rare, il cristallise dans le système quadratique.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre dans un appareillage classique.

Le mélange du chlorure de terre rare, de l'aluminium et du bore peut être fait dans un mélangeur à poudres de type connu : mélangeurs à chute libre du type tambour, mélangeurs verticaux ou horizontaux à vis hélicoïdale, mélangeurs horizontaux type Lödige, etc... ou dans tout type de broyeur classique tel qu'un broyeur à billes ou à boulets.

Le mélange obtenu est placé dans une nacelle ou un creuset qui peut être en alumine, zircone, carbone vitreux ou, de préférence, en graphite, puis l'ensemble est introduit dans un four à chambre, tunnel, à moufles ou rotatif présentant un revêtement réfractaire classique (alumine ou alumino-silicates). Ce four est équipé d'un dispositif permettant de réguler la température au cours du traitement thermique. Il doit être étanche et permettre la circulation des gaz (hydrogène, inertes). Il y a lieu de prévoir un dispositif destiné à la récupération des dégagements gazeux, par exemple, une tour de lavage.

On donne, ci-après, des exemples de réalisation de l'invention présentés à titre illustratif, sans aucun caractère limitatif.

#### Exemple 1

##### Préparation de l'hexaborure de cérium

On commence par sécher le chlorure de cérium  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  (pureté 99,5 %) pendant 24 heures, à une température de 100°C et sous pression réduite de 1000 Pa.

On fait le mélange de 31,9 g dudit produit avec 6,48 g de bore

crystallisé commercialisé par la Société PROLABO, ayant une pureté de 98 % et présentant une taille de particules variant de 25 à 63  $\mu\text{m}$  et 2,5 g d'aluminium (pureté 99 %) commercialisé par la Société PROLABO, soit un léger défaut d'aluminium par rapport à la stoechiométrie.

5 On introduit ensuite ce mélange dans un creuset en graphite que l'on place dans un four tubulaire à revêtement réfractaire en alumine dans lequel on établit un balayage d'argon contenant 10 % en volume d'hydrogène.

10 On monte la température jusqu'à 1300°C et on la maintient pendant deux heures.

On laisse ensuite refroidir la masse réactionnelle à l'inertie du four, le balayage gazeux étant maintenu jusqu'à ce que la température devienne inférieure à 300°C.

On obtient 22 g d'un produit bleu-violet.

15 On effectue un lavage du produit obtenu par mise en suspension dans l'eau afin d'éliminer toute trace de chlorure.

Le produit obtenu est l'hexaborure de cérium ayant un diagramme de diffraction RX conforme à la fiche ASTM 11670.

20 On obtient une poudre ayant un diamètre moyen de particules de 19 $\mu\text{m}$  après délitage des agglomérats aux ultra-sons pendant deux minutes.

#### Exemple 2

##### Préparation du tétraborure d'yttrium

25 On commence par sécher le chlorure d'yttrium  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (pureté 99,5 %) pendant 24 heures, à une température de 100°C et sous pression réduite de 1000 Pa.

30 On fait le mélange de 21,8 g dudit produit avec 5,55 g de bore cristallisé commercialisé par la Société PROLABO, ayant une pureté de 98 % et présentant une taille de particules variant de 25 à 63  $\mu\text{m}$  et 2,5 g d'aluminium (pureté 99 %) commercialisé par la Société PROLABO, soit un léger défaut d'aluminium par rapport à la stoechiométrie.

35 On introduit ensuite ce mélange dans un creuset en graphite que l'on place dans un four tubulaire à revêtement réfractaire en alumine dans lequel on établit un balayage d'argon contenant 10 % en volume d'hydrogène.

On monte la température jusqu'à 1050°C et on la maintient pendant deux heures.

On laisse ensuite refroidir la masse réactionnelle à l'inertie du four, le balayage gazeux étant maintenu jusqu'à ce que la température devienne inférieure à 300°C.

On obtient 13,5g de tétraborure d'yttrium.

On effectue un lavage du produit obtenu par mise en suspension dans l'eau afin d'éliminer toute trace de chlorure.

Le produit obtenu présente un diagramme de diffraction RX conforme à la fiche ASTM 7-57.

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de préparation d'un borure d'une terre rare selon la revendication 1 du brevet principal qui consiste à chauffer un chlorure de terre rare et du bore élémentaire caractérisé par le fait que l'on chauffe le chlorure de terre rare et le bore élémentaire, en présence d'aluminium.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le borure de terre rare est un borure de lanthanides ou d'yttrium.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que le borure de terre rare est un hexaborure de terre rare.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que le borure de terre rare est un tétraborure de terre rare.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que le borure de terre est l'hexaborure de cérium, le tétraborure d'yttrium.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un chlorure ou un mélange de chlorures de terres rares.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que le chlorure de terre rare est soumis à un séchage entre 20°C et 200 °C à l'air ou sous pression réduite.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que la quantité de bore exprimée par rapport à la quantité de chlorure de terre rare est au plus égale à la quantité stoechiométrique.
- 25 9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que ladite quantité de bore est en léger défaut pouvant atteindre de 10 à 20 % de la quantité stoechiométrique réactionnelle.
- 30 10. Procédé selon l'une des revendications 3, 8 et 9 caractérisé par le fait que le rapport molaire entre le bore et le chlorure de terre rare est compris entre 5,2 et 6,5.
11. Procédé selon l'une des revendications 4, 8 et 9 caractérisé par le fait que le rapport molaire entre le bore et le chlorure de terre rare est compris entre 3,6 et 4,5.
- 35 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que la quantité d'aluminium exprimée par rapport à la quantité de chlorure de terre rare est au plus égale à la quantité stoechiométrique.

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que ladite quantité est en léger défaut pouvant atteindre de 10 à 20 % de la quantité stoechiométrique réactionnelle.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait que la réaction est effectuée entre 1000°C et 1300°C.
15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que ladite température est comprise entre 1050°C et 1150°C.
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction sous atmosphère d'hydrogène et/ou de gaz inertes.
17. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction sous atmosphère d'hydrogène et/ou d'argon.
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé par le fait que la durée de la réaction varie de 1 à 4 heures.
19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé par le fait que ladite durée est comprise entre 1 et 2 heures.
20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé par le fait que l'on procède au refroidissement de la masse réactionnelle jusqu'à une température de 300°C, sous atmosphère réductrice et/ou inerte.
21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 caractérisé par le fait que l'on récupère le borure de terre rare, après refroidissement jusqu'à température ambiante.
22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 caractérisé par le fait que l'on soumet le produit obtenu à un ou plusieurs lavages à l'eau.

30

35