



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/12/07
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/06/13
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/09/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/06/05
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/003875
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/045841
(30) Priorité/Priority: 2000/12/08 (FR00/16005)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 13/00* (2006.01),
C09K 11/81 (2006.01)
(72) Inventeur/Inventor:
CHANE-CHING, JEAN-YVES, FR
(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : DISPERSION COLLOIDALE DE PHOSPHATE DE TERRE RARE ET PROCEDE DE PREPARATION
(54) Title: RARE EARTH PHOSPHATE COLLOIDAL DISPERSION AND PREPARATION METHOD

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une dispersion colloïdale de phosphate de terre rare et son procédé de préparation. La dispersion est caractérisée en ce qu'elle comprend des particules anisotropes et désagglomérées ou désagglomérables de phosphate d'au moins une terre rare et un anion d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au moins 2,5. Elle est préparée par un procédé dans lequel on mélange une solution d'un sel d'au moins une terre rare avec des ions phosphates en contrôlant le pH du milieu de réaction à une valeur comprise entre 4 et 9 et en présence d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au moins 2,5; on procède éventuellement à un mûrissement du mélange ainsi obtenu; on sépare le précipité du milieu de réaction; on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
13 juin 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/45841 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 13/00(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03875(22) Date de dépôt international :
7 décembre 2001 (07.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/16005 8 décembre 2000 (08.12.2000) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. -
26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : CHANE-
CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600
Eaubonne (FR).(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; 40, rue de la Haie-
Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: RARE EARTH PHOSPHATE COLLOIDAL DISPERSION AND PREPARATION METHOD

(54) Titre : DISPERSION COLLOIDALE DE PHOSPHATE DE TERRE RARE ET PROCÉDE DE PREPARATION

(57) **Abstract:** The invention concerns a rare earth colloidal dispersion and its preparation method. The dispersion is characterised in that it comprises anisotropic and disaggregated particle, or capable of being disaggregated, of at least a rare earth and a water-soluble monovalent acid anion having a pKa of at least 2.5. It is prepared by a method which consists in: mixing a solution of at least a rare earth salt with phosphate ions controlling the pH of the reaction medium at a value ranging between 4 and 9 and in the presence of a water-soluble monovalent acid having a pH of at least 2.5; optionally ripening the resulting mixture; separating the precipitate from the reaction medium: re-dispersing in water said precipitate.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne une dispersion colloïdale de phosphate de terre rare et son procédé de préparation. La dispersion est caractérisée en ce qu'elle comprend des particules anisotropes et désagglomérées ou désagglomérables de phosphate d'au moins une terre rare et un anion d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au moins 2,5. Elle est préparée par un procédé dans lequel on mélange une solution d'un sel d'au moins une terre rare avec des ions phosphates en contrôlant le pH du milieu de réaction à une valeur comprise entre 4 et 9 et en présence d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au moins 2,5; on procède éventuellement à un mûrissement du mélange ainsi obtenu; on sépare le précipité du milieu de réaction; on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité.



WO 02/45841 A1

**DISPERSION COLLOÏDALE DE PHOSPHATE DE TERRE
RARE ET PROCEDE DE PREPARATION**

La présente invention concerne une dispersion colloïdale de phosphate
5 de terre rare et son procédé de préparation.

Les domaines de la luminescence et de l'électronique connaissent
actuellement des développements importants. On peut citer comme exemple
de ces développements, la mise au point des systèmes à plasma (écrans et
lampes) pour les nouvelles techniques de visualisation et d'éclairage. Ces
10 nouvelles applications nécessitent des matériaux luminophores présentant des
propriétés de plus en plus améliorées. Ainsi, outre leur propriété de
luminescence, on demande à ces matériaux des caractéristiques spécifiques
de morphologie ou de granulométrie afin de faciliter notamment leur mise en
œuvre dans les applications recherchées.

15 Plus précisément, il est demandé d'avoir des luminophores se présentant
sous la forme de particules le plus possible individualisées et de taille très fine.

Les sols ou dispersions colloïdales peuvent constituer une voie d'accès
intéressante à un tel type de produits.

La présente invention a pour objet de fournir un sol utilisable notamment
20 dans les domaines de la luminescence et de l'électronique et à partir duquel
on peut obtenir des produits fins et bien désagglomérés.

Dans ce but, la dispersion colloïdale de l'invention est caractérisée en ce
qu'elle comprend des particules anisotropes et désagglomérées ou
désagglomérables de phosphate d'au moins une terre rare et un anion d'un
25 acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au moins 2,5.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de cette dispersion
qui comprend les étapes suivantes :

- on mélange une solution d'un sel d'au moins une terre rare avec des ions
phosphates en contrôlant le pH du milieu de réaction à une valeur comprise
30 entre 4 et 9 et en présence d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et
présentant un pKa d'au moins 2,5;
- on sépare le précipité du milieu de réaction;
- on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité.

Les particules de la dispersion de l'invention peuvent présenter une
35 morphologie homogène et bien individualisée ce qui rend la dispersion
particulièrement utile pour des applications mettant en œuvre des
luminophores.

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.

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

10 L'invention s'applique à des dispersions ou des sols de phosphate d'une ou plusieurs terres rares. On entend ici des particules à base essentiellement d'orthophosphates de formule LnPO_4 , Ln désignant une ou plusieurs terres rares.

15 Par ailleurs, pour la suite de la description, l'expression dispersion colloïdale ou sol d'un phosphate de terre rare désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base généralement d'un phosphate de terre rare au sens donné ci-dessus, qui peut être hydraté, et en suspension dans une phase liquide aqueuse. Ces particules peuvent en outre contenir un certaine quantité de l'anion de l'acide monovalent précités. Elles peuvent aussi, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés qui peuvent provenir des sels de terre rare utilisés dans la préparation de la dispersion tels que par exemple des anions nitrates, 20 acétates, chlorures, citrates, ammoniums ou des ions sodium ou encore des anions phosphates (HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$...). On notera que dans de telles dispersions, la terre rare peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et de colloïdes. De préférence, au moins 80% de la terre rare se trouve sous forme colloïdale.

25 La phase liquide aqueuse peut comprendre aussi l'acide monovalent ou l'anion de cet acide, les anions précités des sels de terre rare et des ions phosphates sous diverses formes.

30 La présente invention s'applique tout particulièrement au cas où la terre rare est le lanthane, le cérium, le praséodyme, le gadolinium ou l'yttrium. Elle s'applique aussi en particulier aux dispersions colloïdales de phosphates ternaires de lanthane, de cérium et de terbium. Pour ces phosphates ternaires, on peut citer plus particulièrement ceux de formule $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_{1-x-y}\text{PO}_4$ dans laquelle x est compris inclusivement entre 0,4 et 0,7 et x+y est supérieur à 0,7. L'invention s'applique aussi notamment aux phosphates mixtes de lanthane et 35 d'euprasiolite ou encore de lanthane et de thulium ou de lanthane, de thulium et de gadolinium. Pour les phosphates contenant du thulium, la teneur en thulium, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, peut être comprise notamment entre 0,1 et 10, plus particulièrement entre 0,5 et 5 et pour ceux

contenant du gadolinium, la teneur en ce dernier élément, exprimée en % atomique par rapport au lanthane, peut varier par exemple entre 10 et 40%.

Les concentrations des dispersions de l'invention sont généralement d'au moins 15g/l (5% en poids), elles peuvent être comprises entre 20 et 100g/l
5 (2% et 10% en poids) notamment, concentrations exprimées en concentration équivalente en oxyde de terre rare. La concentration est déterminée après séchage et calcination sous air d'un volume donné de dispersion.

Les particules du sol ou de la dispersion de l'invention ont une forme spécifique et homogène. Ainsi, elles sont anisotropes en ce qui concerne leur
10 morphologie. Plus précisément, elles ont une forme aciculaire.

Elles peuvent présenter plus particulièrement un rapport longueur/largeur d'au moins 10. Ce rapport peut être d'au moins 30 et de préférence d'au moins 50. Elles peuvent aussi présenter une longueur d'au moins 50nm et notamment comprise entre 50nm et 600nm. Elles peuvent avoir une largeur
15 d'au plus 10nm, plus particulièrement d'au plus 5nm.

Les tailles données ci-dessus sont déterminées par analyse par METHR (Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution), complétée si nécessaire par cryo-microscopie.

Outre leur faible taille, les colloïdes des dispersions de l'invention sont
20 peu ou pas agglomérés. Les analyses par cryo-microscopie électronique à transmission sur échantillons congelés (technique Dubochet) montrent un taux d'agglomération de colloïdes faible, par exemple inférieur à 40%, plus particulièrement inférieur à 10% voire inférieur à 5% en nombre, c'est à dire que sur l'ensemble des objets ou particules que l'on observe, au moins 60%,
25 plus particulièrement 90% et encore plus particulièrement au moins 95% sont constitués d'un seul cristallite.

Dans certains cas correspondant à des dispersions de concentration élevée, les particules peuvent ne pas présenter le taux de désagglomération donné ci-dessus, toutefois, elles peuvent être désagglomérées par simple
30 dilution en ramenant la dispersion dans la gamme de concentration donnée plus haut ou vers les valeurs basses de cette gamme.

Cet état de désagglomération des particules peut aussi être mis en évidence indirectement. En effet, pour une concentration comprise entre 2% et 10% en poids telle que définie plus haut, les dispersions de l'invention
35 présentent une propriété de bi-réfringence qui peut être mise en évidence par positionnement d'un échantillon de la dispersion entre des polariseurs croisés. Cette bi-réfringence est due à la très bonne désagglomération des particules qui permet leur alignement. Comme précédemment, en cas de concentration

élevée et en l'absence de biréfringence, il est possible de faire apparaître cette bi-réfringence par dilution de la dispersion.

Une autre caractéristique des dispersions de l'invention est qu'elles comprennent un anion d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au moins 2,5. Plus particulièrement, l'acide peut présenter un pKa d'au plus 5. Comme acide convenable, on peut citer l'acide acétique, l'acide formique, l'acide propionique, l'acide monochloroacétique. Un acide préféré est l'acide acétique. Plusieurs acides monovalents peuvent être présents dans la même dispersion.

10 Le taux d'acide monovalent, exprimé en nombre de moles d'acide monovalent par rapport au nombre d'atomes de terre rare est généralement d'au plus 0,1, de préférence d'au plus 0,05. Un tel taux s'applique à la somme des acides si plusieurs acides sont présents dans la dispersion.

15 Ce taux d'acide est déterminé par dosage chimique du carbone et de la terre rare des colloïdes récupérés après ultracentrifugation à 50000t/mn pendant 6 heures.

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

20 Comme indiqué plus haut, le procédé comprend une première étape dans laquelle on fait réagir une solution d'un sel d'au moins une terre rare avec des ions phosphates. Dans le cas de la préparation d'un phosphate de plusieurs terres rares, la solution de départ comprend les sels de toutes les terres rares concernées.

25 Les sels peuvent être des sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate et l'acétate conviennent particulièrement bien. Comme sels de cérium, on peut utiliser plus particulièrement l'acétate de cérium III, le chlorure de cérium III ou le nitrate de cérium III ou de cérium IV ainsi que des mélanges de ces sels comme des mixtes acétate/ chlorure.

30 Les ions phosphates peuvent être apportés par des composés purs ou en solution, comme par exemple l'acide phosphorique, les phosphates d'alcalins ou d'autres éléments métalliques. On peut mentionner à ce sujet le mono- ou dihydrogénophosphate de sodium. Les ions phosphates sont ajoutés de préférence sous forme d'une solution d'un phosphate d'ammonium
35 qui peut être plus particulièrement le phosphate diammonique ou monoammonique.

La réaction entre le sel de terre rare et les ions phosphates se fait en présence de l'acide monovalent. Par ailleurs, cette réaction se fait en

contrôlant le pH du milieu de réaction à une valeur comprise entre environ 4 et environ 9, de préférence entre 5 et 8,5.

Par contrôle du pH, on entend un maintien du pH du milieu de réaction à une certaine valeur, constante ou sensiblement constante, par addition de
5 composés basiques ou de solutions tampons, dans le milieu. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus 0,5 unité de pH autour de la valeur de consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour de cette valeur.

Le contrôle du pH est avantageusement réalisé par addition d'un composé basique. Comme composé basique convenable, on peut citer, à titre
10 d'exemples, les hydroxydes métalliques (NaOH, KOH, CaOH₂,...) ou l'hydroxyde d'ammonium, ou tout autre composé basique dont les espèces le constituant ne formeront aucun précipité lors de leur addition dans le milieu réactionnel, par combinaison avec une des espèces par ailleurs contenues dans ce milieu, et permettant un contrôle du pH du milieu de précipitation. Un
15 composé basique préféré de l'invention est l'ammoniac, mis en œuvre avantageusement sous forme de solution aqueuse.

Selon un mode de réalisation particulier, le mélange ou la réaction entre le sel de terre rare et les ions phosphates peut se faire en introduisant la solution de sel de terre rare dans une seconde solution contenant les ions
20 phosphates. Simultanément à cette introduction, on ajoute au milieu réactionnel un composé basique du type qui vient d'être décrit pour contrôler le pH. Enfin, la solution contenant les ions phosphates peut être une solution d'acide phosphorique qui, de préférence, a été préalablement neutralisée à un pH compris entre 5 et 8,5.

25 On obtient à l'issue de cette première étape du procédé un précipité.

Selon une variante du procédé de l'invention, le milieu obtenu à l'issue de la première étape du procédé peut subir un mûrissement. Ce mûrissement se fait de préférence en chauffant le milieu à une température d'au moins 30°C, de préférence d'au moins 50°C. A titre d'exemple, cette température peut être
30 comprise entre 30°C et 180°C.

Ce mûrissement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du mûrissement. Lorsque la température de mûrissement est
35 choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux dans une enceinte close (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que

du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa), de préférence entre 1 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 20 Bar ($100 \cdot 10^5$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

Le mûrissement peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote dans ce cas.

La durée du mûrissement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.

Le précipité obtenu à l'issue de la première étape du procédé ou, éventuellement, du mûrissement, peut être séparé du milieu réactionnel par tout moyen convenable, notamment par filtration. Le produit est ensuite remis en dispersion dans l'eau et on obtient ainsi la dispersion ou le sol de phosphate de terre rare selon l'invention. Avantagusement, 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.

La dispersion obtenue après remise en suspension dans l'eau peut en outre être purifiée et/ou concentrée par ultrafiltration.

De manière à augmenter la stabilité de la dispersion ainsi obtenue, il est possible d'ajouter au précipité au moment de la remise en dispersion dans l'eau un acide comme par exemple l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide citrique.

Les dispersions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreuses applications. On peut citer la catalyse notamment. Les dispersions peuvent aussi être employées pour la lubrification et dans les céramiques. En outre, ces dispersions peuvent entrer dans la composition de suspensions pour polissage. Ces suspensions peuvent être utilisées au polissage du verre, par exemple dans l'industrie de la cristallerie, de la glacerie, du verre plat, des écrans de télévision, des lunettes, ou encore au polissage des matières céramiques ou autres matériaux de type vitreux. Ces suspensions peuvent aussi être utilisées tout particulièrement pour le polissage de type CMP dans l'industrie de l'électronique. Dans ce cas, elles sont particulièrement adaptées au polissage des substrats métalliques entrant dans la constitution des

microprocesseurs, ces substrats pouvant être en cuivre, en aluminium, en nitrure de titane ou en tungstène.

En outre, compte tenu de la morphologie et de la finesse des particules colloïdales qui les constituent, ces dispersions sont particulièrement adaptées à une utilisation dans la préparation de composés luminophores ou dans la fabrication de dispositifs luminescents, du type écrans avec effet de champ ou systèmes à plasma ou à vapeur de mercure par exemple. La mise en œuvre des luminophores dans la fabrication de ces dispositifs se fait selon des techniques bien connues par exemple par sérigraphie, électrophorèse ou sédimentation.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion colloïdale de LaPO_4 .

Une solution A est obtenue par addition dans un bécher de 27,72g d'acide phosphorique à 85% (240 millimoles) et de 180 ml d'eau. Puis on incorpore 30,2g d'ammoniaque 20% pour ajuster le pH à 7.

Une solution B est obtenue par addition de 145,2g (86,4cm³ ou 240 millimoles) de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ à 1,65 mole/Kg, puis de 28,8g d'acide acétique à 100% (Mw = 60,05g) et de 124,8g d'eau. La solution B est à 1 mole/l en La.

La solution A est mise en fond de cuve. On incorpore la solution B à la solution A à débit constant et à pH constant et égal à 7. L'addition est réalisée en une heure. Simultanément à l'addition de la solution B, l'addition de 70,5g de NH_4OH 20% a été nécessaire pour réguler le pH.

La dispersion obtenue est placée à l'étuve à 60°C pendant 16 heures.

On laisse refroidir.

On pèse 250g de dispersion obtenue.

On centrifuge 10 minutes à 4500 t/mn.

On reprend le culot avec 250g d' HNO_3 1M pendant 15 minutes.

On centrifuge 10 minutes à 4500 t/mn. On réajuste à un volume identique à celui de la dispersion obtenue précédemment avec de l'eau déminéralisée. On agite 15 mn.

On centrifuge 10 minutes à 4500 t/mn.

On reprend par de l'eau à un volume identique comme indiqué précédemment et on obtient une dispersion colloïdale.

Le dosage en LaPO_4 de la dispersion est obtenue par perte au feu. Après étuvage à 80°C d'une aliquote de masse parfaitement déterminée et

calcination en température de 900°C, on détermine une teneur de 2,9%, ce qui correspond à 0,12 M en LaPO_4 .

Par cryo-microscopie à transmission, on observe des objets de forme aciculaire de longueur de 300nm à 500nm et de largeur environ 8nm.

5 Des dispersions à 2% et 4% en poids, observées entre polariseurs croisés développent une bi-réfringence.

La composition chimique des particules est déterminée par dosage du culot obtenu après ultracentrifugation à 50000 t/mn pendant 6 heures. On obtient les teneurs suivantes : La : 47,2%; P : 10,9%; C < 0,2% ce qui
10 correspond à des rapports molaires La/P de 0,96; C/La < 0,05 et acétate/La < 0,025.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion colloïdale de
15 LaPO_4 .

Une solution A est obtenue par addition dans un bécher de 13,86g d'acide phosphorique à 85% (120 millimoles) et de 90ml d'eau. Puis on incorpore 12,3g d'ammoniaque à 20% pour ajuster le pH à 5.

20 Une solution B est obtenue par addition de 72,6g (43,2cm³ ou 120 millimoles) de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ à 1,65 mole/Kg, puis de 14,4g d'acide acétique à 100% (Mw = 60,05g) et de 62,4g d'eau. La solution B est à 1 mole/l en La.

La solution A est mise en fond de cuve. On incorpore la solution B à la solution A à débit constant et à pH constant et égal à 5. L'addition est réalisée en une heure. Simultanément à l'addition de la solution B, l'addition de 32,8g
25 de NH_4OH à 20% a été nécessaire pour réguler le pH.

La dispersion obtenue est placée à l'étuve à 60°C pendant 16 heures.

On laisse refroidir.

On pèse 125g de dispersion obtenue.

On centrifuge 10 minutes à 4500 t/ mn.

30 On reprend le culot avec 125g d' HNO_3 1M pendant 15 minutes.

On centrifuge 10 minutes à 4500 t/mn.

On réajuste à un volume identique à celui de la dispersion obtenue précédemment avec de l'eau déminéralisée. On agite 15 mn.

On centrifuge 10 minutes à 4500 t/mn.

35 On reprend par de l'eau à un volume identique comme indiqué précédemment et on obtient une dispersion colloïdale que l'on concentre 2,2 fois par ultrafiltration.

Le dosage en LaPO_4 de la dispersion est obtenue par perte au feu. Après étuvage à 80°C d'une aliquote de masse parfaitement déterminée et calcination en température de 900°C , on détermine une teneur de 6%, ce qui correspond à 0,26M en LaPO_4 .

- 5 Par cryo-microscopie à transmission, on observe des objets de forme aciculaire de longueur de 100nm et de largeur 5 nm environ.

La dispersion à 6% en poids, observée entre polariseurs croisés développe une bi- réfringence.

REVENDEICATIONS

1. Dispersion colloïdale caractérisée en ce qu'elle comprend des particules anisotropes et désagglomérées ou désagglomérables de phosphate d'au moins une terre rare et un anion d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au moins 2,5.
2. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un anion d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au plus 5.
- 10 3. Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules sont de forme aciculaire et présentent un rapport longueur/largeur d'au moins 10.
4. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les particules sont de forme aciculaire et présentent une longueur comprise entre 50nm et 600nm.
5. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le phosphate de terre rare est un phosphate de lanthane ou de cérium.
- 20 6. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le phosphate de terre rare est un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium.
7. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'acide monovalent précité est l'acide acétique.

8. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que, pour une concentration comprise entre 2% et 10% en poids, elle présente une propriété de bi-réfringence.

9. Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

– on mélange une solution d'un sel d'au moins une terre rare avec des ions phosphates en contrôlant le pH du milieu de réaction à une valeur comprise entre 4 et 9 et en présence d'un acide monovalent, soluble dans l'eau et présentant un pKa d'au moins 2,5;

- 10 – on sépare le précipité du milieu de réaction;
– on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on effectue le mélange de la solution du sel d'au moins une terre rare avec les ions phosphates en introduisant ladite solution dans une seconde solution contenant les ions phosphates.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le contrôle du pH du milieu de réaction est réalisé par addition d'un composé basique à ce milieu.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit composé basique est l'hydroxyde d'ammonium.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la seconde solution précitée est une solution d'acide phosphorique préalablement neutralisée à un pH compris entre 5 et 8,5.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce qu'avant la séparation du précipité du milieu de réaction, on procède à un mûrissement de ce milieu.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on effectue le mûrissement précité à une température comprise entre 30°C et 180°C.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisé en ce qu'on effectue la remise en dispersion dans l'eau dudit précipité en présence d'un acide.