

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/100371 A1

(43) Date de la publication internationale
10 septembre 2010 (10.09.2010)

PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C01F 17/00 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) C09C 3/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050336

(22) Date de dépôt international :
26 février 2010 (26.02.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0900951 3 mars 2009 (03.03.2009) FR
1050342 19 janvier 2010 (19.01.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
SCHMITT, Paul-Guillaume [FR/FR]; 4, impasse
Mozart, F-64230 Lescar (FR). FRÉMY, Georges
[FR/FR]; Chemin de Coulomme, F-64390 Sauveterre De
Béarn (FR). MULLER, Jean-Pierre [FR/FR]; Quartier
Coos, F-64360 Monein (FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; Arkema France, 420,
rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR THE SULPHIDATION OF RARE-EARTH OXYGENATED COMPOUNDS USING SULPHUR COMPOUNDS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE SULFURATION DE COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE TERRES RARES À L'AIDE DE COMPOSÉS SOUFRÉS



(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing a rare-earth sulphide from an oxygenated rare-earth compound, including a step a) of reacting the oxygenated rare-earth compound with a sulphur compound of the formula (I) where: R is a linear or branched alkyl radical or linear or branched alkenyl radical with 1 to 4 carbon atoms; n is equal to 0, 1 or 2; x is equal to 0 or is an integer between 1 and 10, x preferably being an integer equal to 1, 2, 3 or 4; R' is a linear or branched alkyl radical or linear or branched alkenyl radical with 1 to 4 carbon atoms or, if n = x = 0 only, a hydrogen atom; wherein said oxygenated rare-earth compound can be an oxide of said rare-earth element, a hydroxide of said rare-earth element, a hydrocarbonate of said rare-earth element, or a carbonate of said rare-earth element, or a mixture of all the abovementioned compounds.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un sulfure de terre rare, à partir d'un composé oxygéné de terre rare comprenant une étape a) consistant à faire réagir ledit composé oxygéné de terre rare avec un composé soufré de formule (I) dans laquelle : R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone; n est égal à 0, 1 ou 2; x est égal à 0 ou à un nombre entier prenant les valeurs 1 à 10, de préférence x est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ou 4; R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou, seulement si n = x = 0, un atome d'hydrogène; ledit composé oxygéné de terre rare pouvant être un oxyde de ladite terre rare, un hydroxyde de ladite terre rare, un hydrocarbonate de ladite terre rare ou un carbonate de ladite terre rare ou un mélange de tous ces composés.

WO 2010/100371 A1

**PROCEDE DE SULFURATION DE COMPOSES OXYGENES DE TERRES
RARES A L'AIDE DE COMPOSES SOUFRES**

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé de préparation de sulfures de terre rare et l'utilisation desdits sulfures comme pigments colorants.

[0002] Les pigments colorants sont connus et utilisés depuis la plus Haute Antiquité. Cependant, la plupart de ces colorants, malgré leur très grande efficacité, ne sont plus utilisés. En effet, ils contenaient des sels métalliques
10 hautement toxiques et désormais prohibés dans de nombreux pays, comme les arsénates, le carbonate de cuivre, le carbonate basique de plomb ou céruse (responsable du saturnisme), les sels d'antimoine ou les sels de mercure.

[0003] Aujourd'hui il existe un besoin toujours plus important en pigments, du fait de leur emploi à l'échelle industrielle dans les peintures, les matières plastiques et
15 les céramiques.

[0004] De nouveaux pigments à base de minéraux de substitution sont donc nécessaires et les sulfures de terres rares sont particulièrement intéressants à cet effet. Ainsi, la demande de brevet EP-A-0 545 746 décrit des compositions à base de sesquisulfures de terre rare et la demande de brevet EP-A-0 680 930 décrit,
20 quant à elle, des sulfures de terre rare présentant des qualités pigmentaires satisfaisantes.

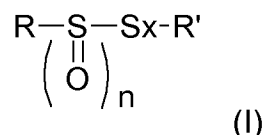
[0005] Cependant, les procédés permettant d'obtenir ces pigments utilisent les gaz sulfure d'hydrogène et/ou sulfure de carbone. Or, ces gaz sont toxiques et extrêmement inflammables. Leur utilisation à l'échelle industrielle cause par
25 conséquent des problèmes.

[0006] Il existe donc un besoin de nouveaux procédés ne faisant pas appel à des réactifs toxiques, voire très toxiques, et extrêmement inflammables et permettant de produire, à une échelle industrielle, des pigments colorants avec des qualités pigmentaires satisfaisantes.

30 **[0007]** Le but de la présente invention est ainsi de procurer de nouveaux pigments colorants à base de sulfures de terre rare, par un nouveau procédé n'utilisant pas de réactif toxique, voire très toxique, et extrêmement inflammable tel que le sulfure d'hydrogène et/ou le sulfure de carbone.

— 2 —

[0008] À cet effet, l'objet de la présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'un sulfure de terre rare, à partir d'un composé oxygéné de terre rare, comprenant une étape a) consistant à faire réagir ledit composé oxygéné de terre rare avec au moins un composé soufré de formule (I) :



5

dans laquelle :

- R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- n est égal à 0, 1 ou 2 ;

10 - x est égal à 0 ou à un nombre entier prenant les valeurs 1 à 10, de préférence x est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ou 4 ;

- R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou, seulement si $n = x = 0$, un atome d'hydrogène.

15 **[0009]** Lorsque $n = x = 0$, le composé soufré de formule (I) peut s'écrire R-S-R', où R et R' sont tels que définis précédemment. Le composé de formule (I) dans ce cas peut être, par exemple, le méthylmercaptan ($\text{CH}_3\text{-S-H}$), ou l'éthylmercaptan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-H}$).

20 **[0010]** Selon un mode de réalisation de l'invention, on préfère les composés de formule (1), dans lesquels $n = 0$. Lorsque $n = 0$, le composé soufré de formule (I) peut s'écrire R-S-S_x-R', où x, R et R' sont tels que définis précédemment. Ainsi le composé de formule (I) peut être un sulfure de dialkyle ($x = 0$), un disulfure de dialkyle ($x = 1$) ou encore un polysulfure de dialkyle ($x = 2$ à 10).

25 **[0011]** Parmi les sulfures de dialkyle, on préfère le sulfure de diméthyle (DMS) ou le sulfure de diéthyle (DES). Parmi les disulfures de dialkyle, on préfère le disulfure de diméthyle (DMDS) ou le disulfure de diéthyle (DEDS). Parmi les polysulfures de dialkyle, on préfère le trisulfure de diméthyle (DMTS) et le tétrasulfure de diméthyle (DM4S).

30 **[0012]** Il doit être compris que des mélanges de deux ou plusieurs composés soufrés de formule (I) peuvent être utilisés. On préfère tout particulièrement, dans

le cadre de la présente invention, le méthylmercaptan, le DMDS, le DMTS, le DM4S, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions, par exemple les mélanges DMDS/DMTS, DMDS/DM4S, DMDS/DMTS/DM4S, ou encore DMTS/DM4S.

- 5 **[0013]** Selon un mode de réalisation préféré, le composé soufré de formule (1) répond à la formule $R-S_x-R'$, dans laquelle R et R' sont tels que définis précédemment et x représente le rang moyen en atomes de soufre et est compris entre 2 et 10, de préférence entre 3 et 10, de préférence entre 3 et 5. Par « rang moyen » on entend la valeur moyenne d'atomes de soufre compris dans les
- 10 mélanges de composés de formule (1). En effet, il est connu de l'homme du métier que les polysulfures de formule $R-S_x-R'$ sont en fait constitués de mélanges de polysulfures de formule $R-S_w-R'$, où w est un nombre entier pouvant être compris entre 2 et 15.

[0014] Ainsi, le DMTS, le DM4S ou le DMPS sont des mélanges de plusieurs polysulfures, le DMPS (ou DM5S) étant par exemple un mélange de composés de

15 formule $H_3C-S_x-CH_3$, où x est égal à 2, 3, 4, 5 et 6, le rang moyen étant centré vers environ 5. De même on parle de DM6S, DM7S, DM8S, etc. qui sont des mélanges de composés de formule $H_3C-S_x-CH_3$, où le nombre moyen x d'atomes de soufre est d'environ 6, 7, 8, etc., respectivement.

- 20 **[0015]** Selon un autre exemple de composé soufré de formule (1) pouvant être utilisé dans le cadre de la présente invention, on peut citer le TPS 54[®], commercialisé par la société Arkema, qui est un polysulfure de di-*tert*-butyle comprenant en moyenne entre 4 et 5 atomes de carbone par atome de soufre. Plus précisément, le TPS 54[®] est un mélange de composés de formule
- 25 $(H_3C)_3C-S_x-C(CH_3)_3$, dans les proportions suivantes, exprimées en poids :

<i>Valeur de x</i>	<i>Proportion (en poids)</i>
2	1% à 5%
3	25% à 35%
4	35% à 45%
5	10% à 20%
6	5% à 15%
≥ 7	5% à 15%

[0016] Dans un mode de mise en œuvre de l'invention, ledit composé oxygéné de terre rare est choisi parmi un oxyde de ladite terre rare, un hydroxyde de ladite terre rare, un hydrocarbonate de ladite terre rare ou un carbonate de ladite terre rare ou leurs mélanges.

[0017] Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des pigments colorants, notamment dans la gamme des rouges, à base de sulfures de terre rare et ne fait pas appel aux réactifs habituels tels que le sulfure d'hydrogène et/ou le sulfure de carbone qui sont nettement plus toxiques et inflammables que les composés soufrés de formule (I), notamment le disulfure de diméthyle, le DMTS, le DM4S et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, en toutes proportions.

[0018] La demanderesse a en effet découvert, de façon surprenante, que les composés soufrés de formule (I) permettent d'obtenir des sulfures de terre rare présentant des qualités pigmentaires compatibles avec leurs utilisations dans les industries des peintures, des matières plastiques et des céramiques.

[0019] Leurs qualités pigmentaires tiennent en particulier à leurs couleurs intrinsèques, leurs pouvoirs opacifiants, leurs stabilités thermiques, leurs dispersabilités et leurs pouvoirs de coloration.

[0020] On précise que par terre rare, il est entendu, au sens de la présente demande, l'ensemble des éléments constitués par le scandium de numéro atomique 21, l'yttrium de numéro atomique 39 et les lanthanides de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. De préférence la terre rare est choisie parmi le cérium, le lanthane, le samarium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme, le terbium, le dysprosium et leurs mélanges. De manière tout à fait préférée, la terre rare est le cérium.

[0021] Il est également entendu que l'on doit comprendre, au sens de la présente demande, que ledit composé oxygéné de terre rare mis en œuvre dans le procédé selon l'invention et les sulfures de terre rare produits peuvent comporter plusieurs terres rares.

[0022] Dans un mode de mise en œuvre de l'invention, ledit composé soufré de formule (I) est tel que $n = 0$.

[0023] Dans un mode de mise en œuvre de l'invention, ledit composé soufré de formule (I) est tel que R et R' représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁–C₄, de préférence R et R' sont identiques.

[0024] Dans un mode de mise en œuvre de l'invention, ledit composé soufré de formule (I) est tel que x = 1, 2 ou 3, ou est un mélange de composés soufrés avec, en moyenne, x compris entre 2 et 10 (bornes incluses) de préférence avec une valeur moyenne de x comprise entre 3 et 5 (bornes incluses).

[0025] Dans un mode de mise en œuvre de l'invention, le composé soufré est choisi parmi le trisulfure de diméthyle, le trisulfure de diéthyle, le tétrasulfure de diméthyle, le tétrasulfure de diéthyle, le disulfure de diméthyle, le disulfure de diéthyle, le disulfure de di-n-propyle, le disulfure de di-iso-propyle, et les polysulfures d'alkyle, en particulier de méthyle, d'éthyle, de propyle et de *tert*-butyle, contenant un nombre moyen d'atomes de soufre compris entre 2 et 10, de préférence entre 3 et 10, de préférence encore entre 3 et 5, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs des composés soufrés précités, en toutes proportions.

[0026] De préférence le composé soufré est choisi parmi le disulfure de diméthyle, le trisulfure de diméthyle et le tétrasulfure de diméthyle, et les polysulfures de méthyle et/ou de *tert*-butyle, contenant un nombre moyen d'atomes de soufre compris entre 3 et 10, de préférence entre 3 et 5, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs des composés soufrés précités, en toutes proportions.

[0027] Dans un mode de mise en œuvre préféré de l'invention, le composé soufré est choisi parmi le disulfure de diméthyle, le disulfure de diéthyle, et leurs mélanges.

[0028] Un sulfure de terre rare obtenu par le procédé selon l'invention peut présenter une teneur en oxygène variable permettant de moduler la couleur du pigment.

[0029] Dans un mode de mise en œuvre de l'invention, la terre rare est choisie parmi le cérium, le lanthane, le samarium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme, le terbium, le dysprosium et leurs mélanges, de préférence la terre

rare est le cérium. La couleur du sulfure de terre rare ainsi obtenue peut être adaptée en fonction des terres rares utilisées.

[0030] Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention, le composé soufré de formule (I) est employé dans des conditions de température et/ou de pression sous lesquelles il est à l'état gazeux, par exemple à une température comprise
5 entre 700°C et 900°C, sous pression atmosphérique. On préfère en outre opérer sous atmosphère inerte, par exemple, sous azote, hélium ou argon.

[0031] Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention, l'étape a) comprend également l'addition d'au moins un cation alcalin, choisi parmi Li^+ , Na^+ , K^+ , et les
10 mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions. Le cation alcalin peut être introduit en une ou plusieurs fois, de manière continue ou discontinue.

[0032] Le contre-ion du cation alcalin peut être de toute nature connue de l'homme du métier, par exemple carbonate, hydrogénocarbonate, hydroxyde, halogénure, cyanure, nitrure, nitrite, nitrate, amidure, sulfure, sulfite, sulfate, et
15 autres, les hydroxydes d'alcalin étant particulièrement préférés. La quantité de cation qui peut être introduite est telle que le ratio molaire cation alcalin/terre rare est compris entre 0,05 et 0,3, de préférence entre 0,1 et 0,2.

[0033] Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention, l'étape a) comprend également l'addition d'une quantité d'eau telle que le rapport molaire H_2O /atome
20 de carbone provenant du composé soufré de formule (I) (c'est-à-dire moles H_2O /moles C) est avantageusement compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,05 et 0,5. En alternative, l'eau peut être remplacée en totalité ou en partie par de l'hydrogène, dans les mêmes proportions que celles indiquées ci-dessus.

[0034] L'eau et/ou l'hydrogène peu(ven)t être ajouté(e)(s) en une ou plusieurs
25 fois, de manière continue ou discontinue. Dans un mode de réalisation préféré, de l'eau est ajoutée au cours de l'étape a) du procédé selon la présente invention.

[0035] Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention, l'étape a) est conduite en présence d'eau et en présence d'au moins un cation alcalin, de préférence le cation sodium.

30 **[0036]** Selon une variante du procédé de l'invention, du soufre peut être apporté ou introduit dans le milieu réactionnel. Le soufre peut provenir du composé soufré

lui-même, ou encore être ajouté (injecté) directement sous forme liquide ou solide dans le milieu réactionnel.

[0037] Il est en effet connu que les polysulfures d'alkyle dont le nombre d'atomes de soufre est supérieur à 5 (par exemple le DM7S) sont peu stables et se décomposent en DM5S et deux atomes de soufre. Ainsi l'utilisation de DM7S dans
5 le procédé de la présente invention présente l'avantage d'apporter directement dans le milieu réactionnel deux atomes de soufre.

[0038] Du soufre peut également être injecté directement sous forme liquide dans le milieu réactionnel. On peut ainsi envisager de mettre en œuvre le procédé de
10 l'invention en utilisant du DMDS et du soufre liquide (S_8). En variante, le soufre peut être introduit sous forme solide, par exemple en mélange intime de soufre solide avec l'oxyde de la terre rare dont on souhaite préparer le sulfure.

[0039] Selon une autre variante, le soufre peut être apporté à l'état solide dans le milieu réactionnel sous forme de composé minéral soufré, et selon une variante
15 préféré sous forme de sulfure de métal alcalin ou alcalino-terreux de préférence encore de sulfure de métal alcalin, tel que par exemple LiS, NaS et/ou KS. Ce mode de réalisation du procédé de la présente invention qui consiste à apporter dans le milieu réactionnel du soufre sous forme de sulfure de métal alcalin, présente l'avantage de pouvoir éviter l'addition supplémentaire du cation alcalin,
20 comme indiqué précédemment.

[0040] Il doit être également compris que le procédé de sulfuration de terre rare selon la présente invention peut être conduit en présence de sulfure de carbone (CS_2) et/ou de sulfure d'hydrogène (H_2S), bien que ceci ne constitue pas un mode de mise en œuvre préféré, notamment pour les raisons évoquées précédemment.

[0041] Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention, l'étape a) est suivie d'une
25 ou des étapes éventuelles suivantes :

b) mettre en présence le produit obtenu à ladite étape a) avec un agent fluorant ; et/ou

c) mettre en présence le produit obtenu à ladite étape a) avec un précurseur
30 d'un oxyde transparent et précipiter ensuite cet oxyde.

[0042] L'étape c) en particulier permet de recouvrir, en totalité ou partiellement, le produit obtenu par le procédé selon l'invention d'une couche d'un oxyde

transparent qui n'altère pas la couleur et assure une protection dudit sulfure de terre rare. À titre d'exemple, on peut citer des oxydes transparents qui peuvent être utilisés tels que un oxyde de silicium, un oxyde d'aluminium, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane et un silicate de zirconium.

5 **[0043]** La présente invention concerne également un sulfure de terre rare directement obtenu par un procédé selon l'invention. Un sulfure de terre rare directement obtenu par un procédé selon l'invention est particulièrement intéressant pour sa couleur intrinsèque et ses qualités pigmentaires.

[0044] La présente invention concerne également l'utilisation comme pigment
10 colorant d'un sulfure de terre rare directement obtenu par un procédé selon la présente invention.

[0045] La présente invention concerne enfin une composition de peinture caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un sulfure de terre rare obtenu par un procédé selon la présente invention. Le sulfure de terre rare convient
15 particulièrement à cet usage grâce à son pouvoir de coloration, son pouvoir couvrant et sa dispersabilité.

[0046] Les exemples concrets mais non limitatifs suivants sont donnés afin d'illustrer et de mieux comprendre l'invention.

20 **Exemple 1 : Préparation d'un pigment à base de cérium à l'aide de DMDS**

- Procédé de préparation :

[0047] 10 g d'hydroxycarbonate de cérium ($\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$) comportant 70,7% de CeO_2 sont activés thermiquement sous un flux de disulfure de diméthyle (DMDS) avec un débit gazeux de 4 L/h, à pression ambiante. Le profil d'activation
25 thermique est une montée en température jusqu'à 800°C à la vitesse de 8°C/min suivi d'un palier d'une heure à 800°C.

- Résultats :

[0048] 8,1 g d'un sulfure de cérium ayant un taux de soufre massique de 25,30% sont ainsi obtenus, traduisant une très bonne sulfuration de la phase oxyde.

30 **[0049]** Le sulfure de terre rare ainsi obtenu a une couleur rouge traduisant une bonne cristallinité de la phase sulfurée. De plus on observe que le sulfure de terre rare obtenu se disperse bien.

[0050] Ainsi, le procédé selon l'invention ainsi décrit permet d'obtenir un sulfure de terre rare sans utilisation des gaz toxiques H_2S ou CS_2 , ledit sulfure de terre rare présentant des qualités pigmentaires, notamment la coloration et le pouvoir de dispersion, adaptées à une utilisation industrielle pour la préparation de compositions de peinture.

Exemple 2 : Préparation d'un pigment à base de cérium en présence d'un cation alcalin

[0051] Dans un mortier, on mélange 0,02 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1 g de carbonate de cérium, (rapport molaire Na/Ce : 0,15). On pèse 0,3 g de ce mélange dans une nacelle quartz que l'on introduit au milieu du tube réacteur. On chauffe à 150°C et on balaye le tube pendant 20 minutes avec de l'hélium à raison de 6 L/h.

[0052] On introduit l'agent sulfurant, H_2S , CS_2 , DMDS ou DM4S, de façon à avoir une concentration de 30 à 50% volume d'agent sulfurant en phase gaz. On maintient 30 minutes dans ces conditions. On chauffe pendant 30 minutes, 1 heure ou 1h30 à la température de l'essai (entre 700°C et 900°C, par exemple environ 850°C). Pour les essais avec DMDS et DM4S, de l'eau est ajoutée à raison de 0,5 g d'eau par heure.

[0053] On arrête l'introduction de l'agent sulfurant et on refroidit à température ambiante tout en maintenant le débit d'hélium. Le sulfure de cérium est récupéré dans la nacelle.

[0054] Les résultats sont présentés dans le tableau 1 suivant :

-- Tableau 1 --

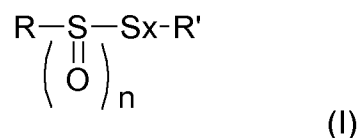
Agent sulfurant	T (°C)	Temps (min)	Couleur
H ₂ S	850	60	rouge foncé/rouge brun
CS ₂	850	60	rouge
DMDS/Eau	850	60	Rouge brun à Gris/noir
DM4S	850	60	rouge/brun
DM4S/Eau	850	60	rouge

[0055] La réaction de sulfuration est observée pour chacun des essais, ainsi que les structures cristallines obtenues (Ce_2S_3 et/ou $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$). Les produits finaux obtenus ont des taux de soufre proche de 25% ce qui traduit une sulfuration complète (taux théorique de 25,5% pour le Ce_2S_3 et de 24% pour le $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$).

- 5 Une couleur rouge caractéristique des sulfure/sulfure-oxyde de cérium est observée pour tous les échantillons, montrant ainsi qu'il est possible de sulfurer les terres rares à l'aide d'agents sulfurants autres que CS_2 ou H_2S . En particulier, l'association $\text{DM4S}/\text{H}_2\text{O}$, en présence d'un cation alcalin permet d'obtenir un pigment de couleur tout à fait similaire à celle d'un pigment obtenu par sulfuration
- 10 avec le sulfure de carbone ou l' H_2S .

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de préparation d'un sulfure de terre rare, à partir d'un composé oxygéné de terre rare, comprenant une étape a) consistant à faire réagir ledit composé oxygéné de terre rare avec un composé soufré de formule (I) :



dans laquelle :

- 10 - R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ;
 - n est égal à 0, 1 ou 2 ;
 - x est égal à 0 ou à un nombre entier prenant les valeurs 1 à 10, de préférence x est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ou 4 ;
 15 - R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou, seulement si $n = x = 0$, un atome d'hydrogène.

2. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel ledit
 20 composé oxygéné de terre rare est choisi parmi un oxyde de ladite terre rare, un hydroxyde de ladite terre rare, un hydrocarbonate de ladite terre rare ou un carbonate de ladite terre rare ou leurs mélanges.

3. Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la terre
 25 rare est choisie parmi le cérium, le lanthane, le samarium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme, le terbium, le dysprosium et leurs mélanges, de préférence la terre rare est le cérium.

4. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications
 30 précédentes, dans lequel ledit composé soufré de formule (I) est tel que $n = 0$.

5. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé soufré de formule (I) est tel que $x = 1, 2$ ou 3, ou est un mélange de composés soufrés avec, en moyenne, x compris entre
5 2 et 10 (bornes incluses) de préférence avec une valeur moyenne de x comprise entre 3 et 5 (bornes incluses).

6. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé soufré de formule (I) est tel que R et R'
10 représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , de préférence R et R' sont identiques.

7. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé soufré est choisi parmi le trisulfure de
15 diméthyle, le trisulfure de diéthyle, le tétrasulfure de diméthyle, le tétrasulfure de diéthyle, le disulfure de diméthyle, le disulfure de di-éthyle, le disulfure de di-n-propyle, le disulfure de di-iso-propyle, et leurs mélanges, de préférence parmi le disulfure de diméthyle, le trisulfure de diméthyle et le tétrasulfure de diméthyle.

20 8. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé soufré est choisi parmi le sulfure de diméthyle, le sulfure de di-éthyle, et leurs mélanges.

9. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications
25 précédentes, dans lequel l'étape a) comprend également l'addition d'au moins un cation alcalin, choisi parmi Li^+ , Na^+ , K^+ , et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

10. Procédé de préparation selon la revendication 9, dans lequel le ratio
30 molaire cation alcalin/terre rare est compris entre 0,05 et 0,3, de préférence entre 0,1 et 0,2.

11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) comprend également l'addition d'une quantité d'eau et/ou d'hydrogène dans un rapport molaire H_2O (ou H_2)/atome de carbone provenant du composé soufré de formule (I) est compris entre 0,01 et 1, de
5 préférence entre 0,05 et 0,5.

12. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est conduite en présence d'eau et en présence d'au moins un cation alcalin, de préférence le cation sodium.

10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel du soufre est apporté dans le milieu réactionnel, à partir du composé de formule (I) lui-même comportant un nombre d'atomes de soufre supérieur à 5 ou directement par ajout de soufre ou de sulfure de métal alcalin ou de sulfure de
15 métal alcalino-terreux.

14. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est suivie d'une ou des étapes éventuelles suivantes :

20 b) mettre en présence le produit obtenu à ladite étape a) avec un agent fluorant ;
et / ou

c) mettre en présence le produit obtenu à ladite étape a) avec un précurseur d'un oxyde transparent et précipiter ensuite cet oxyde.

25 **15.** Composition de peinture, comprenant au moins un sulfure de terre rare obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01F17/00 C09D7/12 C09C1/00 C09C3/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F C09D C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 748 095 A (HENDERSON J ET AL) 24 July 1973 (1973-07-24)	1-13
Y	examples 1a,9	14
X	US 3 369 875 A (WOYSKI MARK M ET AL) 20 February 1968 (1968-02-20)	1-13
Y	column 1, lines 30-36 column 2, lines 19-43 column 3, lines 5-22	14
X	EP 0 203 838 A (RHONE POULENC SPEC CHIM [FR]) 3 December 1986 (1986-12-03) the whole document	15
X	EP 0 628 608 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 14 December 1994 (1994-12-14)	15
Y	the whole document	14
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 2010

Date of mailing of the international search report

15/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050336

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 8 November 1995 (1995-11-08) cited in the application the whole document	15
X	EP 0 545 746 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 9 June 1993 (1993-06-09) cited in the application the whole document	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050336

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3748095	A	24-07-1973	NONE	
US 3369875	A	20-02-1968	NONE	
EP 0203838	A	03-12-1986	DE 3675263 D1 FR 2581074 A1	06-12-1990 31-10-1986
EP 0628608	A	14-12-1994	AT 138407 T AU 672688 B2 AU 6336794 A CA 2125447 A1 DE 69400196 D1 DE 69400196 T2 DK 628608 T3 ES 2087799 T3 FR 2706476 A1 GR 3020331 T3 JP 2754164 B2 JP 7011162 A US 5501733 A ZA 9403293 A	15-06-1996 10-10-1996 15-12-1994 10-12-1994 27-06-1996 05-12-1996 29-07-1996 16-07-1996 23-12-1994 30-09-1996 20-05-1998 13-01-1995 26-03-1996 12-01-1995
EP 0680930	A	08-11-1995	AT 172696 T AU 683539 B2 AU 1773395 A CA 2148761 A1 DE 69505589 D1 DE 69505589 T2 ES 2123924 T3 FR 2719576 A1 JP 2754179 B2 JP 7304996 A ZA 9503196 A	15-11-1998 13-11-1997 16-11-1995 07-11-1995 03-12-1998 02-06-1999 16-01-1999 10-11-1995 20-05-1998 21-11-1995 03-01-1996
EP 0545746	A	09-06-1993	AT 152082 T AT 233229 T AU 649574 B2 CA 2084478 A1 DE 69219290 D1 DE 69219290 T2 DE 69232935 D1 DE 69232935 T2 DK 0545746 T3 EP 0748767 A2 ES 2100318 T3 ES 2193219 T3	15-05-1997 15-03-2003 26-05-1994 05-06-1993 28-05-1997 18-12-1997 03-04-2003 04-09-2003 07-07-1997 18-12-1996 16-06-1997 01-11-2003
EP 0545746	A		FR 2684660 A1 GR 3024086 T3 JP 2619819 B2 JP 7232916 A JP 2632634 B2 JP 6080417 A US 5348581 A ZA 9208558 A	11-06-1993 31-10-1997 11-06-1997 05-09-1995 23-07-1997 22-03-1994 20-09-1994 05-05-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/050336

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01F17/00 C09D7/12 C09C1/00 C09C3/06
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01F C09D C09C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 748 095 A (HENDERSON J ET AL) 24 juillet 1973 (1973-07-24)	1-13
Y	exemples 1a,9	14
X	US 3 369 875 A (WOYSKI MARK M ET AL) 20 février 1968 (1968-02-20)	1-13
Y	colonne 1, ligne 30-36 colonne 2, ligne 19-43 colonne 3, ligne 5-22	14
X	EP 0 203 838 A (RHONE POULENC SPEC CHIM [FR]) 3 décembre 1986 (1986-12-03) le document en entier	15
X	EP 0 628 608 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 14 décembre 1994 (1994-12-14)	15
Y	le document en entier	14
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 mai 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/06/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stratford, Katja

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050336

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 8 novembre 1995 (1995-11-08) cité dans la demande le document en entier -----	15
X	EP 0 545 746 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 9 juin 1993 (1993-06-09) cité dans la demande le document en entier -----	15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050336

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3748095	A	24-07-1973	AUCUN	
US 3369875	A	20-02-1968	AUCUN	
EP 0203838	A	03-12-1986	DE 3675263 D1 FR 2581074 A1	06-12-1990 31-10-1986
EP 0628608	A	14-12-1994	AT 138407 T AU 672688 B2 AU 6336794 A CA 2125447 A1 DE 69400196 D1 DE 69400196 T2 DK 628608 T3 ES 2087799 T3 FR 2706476 A1 GR 3020331 T3 JP 2754164 B2 JP 7011162 A US 5501733 A ZA 9403293 A	15-06-1996 10-10-1996 15-12-1994 10-12-1994 27-06-1996 05-12-1996 29-07-1996 16-07-1996 23-12-1994 30-09-1996 20-05-1998 13-01-1995 26-03-1996 12-01-1995
EP 0680930	A	08-11-1995	AT 172696 T AU 683539 B2 AU 1773395 A CA 2148761 A1 DE 69505589 D1 DE 69505589 T2 ES 2123924 T3 FR 2719576 A1 JP 2754179 B2 JP 7304996 A ZA 9503196 A	15-11-1998 13-11-1997 16-11-1995 07-11-1995 03-12-1998 02-06-1999 16-01-1999 10-11-1995 20-05-1998 21-11-1995 03-01-1996
EP 0545746	A	09-06-1993	AT 152082 T AT 233229 T AU 649574 B2 CA 2084478 A1 DE 69219290 D1 DE 69219290 T2 DE 69232935 D1 DE 69232935 T2 DK 0545746 T3 EP 0748767 A2 ES 2100318 T3 ES 2193219 T3	15-05-1997 15-03-2003 26-05-1994 05-06-1993 28-05-1997 18-12-1997 03-04-2003 04-09-2003 07-07-1997 18-12-1996 16-06-1997 01-11-2003
EP 0545746	A		FR 2684660 A1 GR 3024086 T3 JP 2619819 B2 JP 7232916 A JP 2632634 B2 JP 6080417 A US 5348581 A ZA 9208558 A	11-06-1993 31-10-1997 11-06-1997 05-09-1995 23-07-1997 22-03-1994 20-09-1994 05-05-1993