

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 755**

51 Int. Cl.:  
**C09K 11/81** (2006.01)  
**C01B 25/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07868530 .2**  
96 Fecha de presentación: **22.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2074191**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción de fosfatos que contienen tierras raras**

30 Prioridad:  
**20.10.2006 US 551381**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.10.2012**

73 Titular/es:  
**Neo International Corporation  
Thomas Daniel Building Suite 1, 2nd floor Hincks  
Street  
Bridgetown, BB**

72 Inventor/es:  
**PSARAS, Dimitri;  
SHI, Weidong;  
ZHU, Ronghau y  
XIAO, Rui**

74 Agente/Representante:  
**Martín Santos, Victoria Sofia**

ES 2 388 755 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de fosfatos que contienen tierras raras

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a fosfatos que contienen tierras raras del tipo  $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$  que resultan útiles para la producción de material luminóforo. En una forma de realización especialmente preferente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar fosfatos mixtos de cerio, lantano y terbio.

10

**Antecedentes de la invención**

La síntesis de material luminóforo verde en base a  $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$  se ha descrito en varias ocasiones en la técnica anterior. Los procedimientos de síntesis van desde un tratamiento a alta temperatura de óxidos y sales de tierras raras individuales con entidades de fosfato, hasta la coprecipitación directa del fosfato a temperaturas elevadas seguida de cocción del precipitado para formar el material final. Independientemente del procedimiento de síntesis utilizado, por lo general los expertos en la materia piensan que el material sintetizado debe tener una aglomeración dura mínima, debe tener una forma cercana a la esférica, y tener un tamaño de partícula reducido que sea inferior a 15 micras en su característica  $D_{50}$  con un brillo relativo alto en estado fresco y con una mínima pérdida de brillo durante su uso. Además, por lo general se cree que las relaciones entre  $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$  y  $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{IV}}$  deben maximizarse en la forma final del  $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ .

15

20

Para conseguir estas características, se acepta generalmente que la coprecipitación es el procedimiento de síntesis de elección. Se cree que a través de la coprecipitación, el material tiene una mejor dispersión de las tierras raras individuales en la matriz hospedadora que se afirma que dará como resultado un mayor brillo del luminóforo.

25

En el pasado, se han desvelado diversos procedimientos para formar luminóforos basados en  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ . La coprecipitación de luminóforos basados en  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$  fue descrita ya en 1963 por C.W. Struck en la patente de EE.UU. nº 3.104.226. En esta patente, el autor describe un procedimiento en el que se prepara una solución mixta acuosa de sales de tierras raras que es neutralizada a un pH de 5 por una base, tal como  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se añade a continuación una solución acuosa  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  durante la agitación para formar un coprecipitado de fosfatos de lantano y cerio. A continuación, se filtra el precipitado resultante, se seca y se cuece a  $1.000^\circ\text{C}$  en una atmósfera ligeramente reductora para producir el  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$  final.

30

Ropp (patente de EE.UU. nº 3.507.804) describe un procedimiento de coprecipitación utilizado para formular un luminóforo de ortofosfato de tierras raras. Se prepara una solución de tierras raras solubilizadas en ácido nítrico y se añade a lo largo del tiempo a una solución de ácido ortofosfórico. Se desvela que manteniendo la concentración de la suspensión de tierras raras en 0,1-6 M en el contenido de tierras raras, acídica, con una relación molar entre las tierras raras y el fosfato en la solución precursora entre 1:1 y 1:9, y a temperaturas más altas, es posible controlar el tamaño de partícula de luminóforo en los valores deseados y minimizar la posibilidad de generar aglomerados grandes, duros y gelatinosos que dan como resultado luminóforos inferiores difíciles de moler.

35

40

Chau *et al.* (patente de EE.UU. nº 5.132.042) describen un procedimiento de síntesis de  $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$  de no coprecipitación que implica hacer reaccionar fosfato de boro con un precursor de  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ce},\text{Tb}$ . En esta patente, se afirma que el boro actúa como agente ligeramente reductor que facilita la conversión del  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  y del  $\text{Tb}^{\text{IV}}$  en sus correspondientes especies  $3^+$ . Se dice que esto, a su vez, facilita el brillo del luminóforo preparado finalmente cuando se cuece a  $1.150^\circ\text{C}$ - $1.300^\circ\text{C}$ .

45

Collin *et al.* (patente de EE.UU. nº 5.340.556) describen un procedimiento de coprecipitación de  $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$  en el que el brillo del precipitado no es sensible a la atmósfera de calcinación. Se afirma que controlando el pH de precipitación en valores  $\geq 2$  y el tratamiento de maduración posterior en el licor madre a valores de pH  $\geq 6$ , se obtiene un producto no gelatinoso fácilmente filtrable. El control del pH puede llevarse a cabo añadiendo un compuesto básico durante el mezclado de la solución de los iones de tierras raras y del compuesto de fosfato. De esta manera, si se añade el fosfato a la solución de tierras raras, se añade simultáneamente el compuesto básico con el fosfato para controlar el pH en un valor por encima de 2. De manera similar, cuando se añade la solución de los compuestos de tierras raras a una solución de fosfato, se añade simultáneamente el compuesto básico para controlar el pH en un valor que sea superior a 2 y ventajosamente constante.

50

55

Braconnier (patentes de EE.UU. nº 5.470.503 y 5.746.944) desvela procedimientos en los que se añade una solución de sales de tierras raras a una solución de iones fosfato. A diferencia de Collin *et al.*, la patente indica que el pH inicial de la solución de iones fosfato está por debajo de 2 y que el pH de la solución se controla en valores por debajo de 2 durante el proceso de precipitación añadiendo una base. Un objeto de los procesos es obtener una mejor distribución del tamaño de partícula.

60

Kimura *et al.* (patente de EE.UU. nº 5.567.403) indican que es una desventaja sintetizar  $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$  con partículas que sean  $\leq 1 \mu\text{m}$  ó  $\geq 10 \mu\text{m}$ . Se afirma que si las partículas son demasiado pequeñas el luminóforo experimenta

65

deficiencias por envejecimiento y si las partículas son demasiado grandes, están compuestas por aglomerados que se rompen creando polvo de tamaño submicrónico que no resulta ventajoso. Además, se afirma que las partículas no esféricas presentan problemas de recubrimiento. Para mitigar estos problemas potenciales, los inventores desvelan un procedimiento de coprecipitación en el que las sales acuosas de tierras raras se añaden durante un período limitado de tiempo (de 3 segundos a 5 minutos) al ácido fosfórico acuoso. De este modo, se afirma que no resulta necesario controlar el pH añadiendo una base. También se afirma que la adición de una base para controlar el pH de precipitación como describen otros investigadores resulta desventajoso, en lo referente a que tiene el efecto no deseable de la formación de partículas de tamaño submicrónico.

Collin *et al.* (patente de EE.UU. n° 5.580.490) desvelan cristalitas de  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$  en forma de "agujas". En esta patente, los inventores desvelan que cuando se mezcla oxalato de  $\text{LaCeTb}$  con una fuente de aniones fosfato, se deja madurar en el licor madre a temperaturas elevadas y a continuación se trata a  $600^\circ\text{C}$  en cualquier atmósfera, se forma  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$  hexagonal con un brillo superior. Además, en la patente se afirma que el orden de adición de la suspensión de los compuestos de tierras raras y el compuesto de fosfato no resulta fundamental. Sin embargo, resulta preferente añadir el compuesto de fosfato a la suspensión de compuestos de tierras raras\*.

\*La patente de EE.UU. 6.419.852 se refiere al uso de un compuesto en base a un fosfato de lantano que contiene tulio como luminóforo en un sistema de plasma o de rayos X.

Todos los procedimientos de síntesis anteriormente indicados para la producción de fosfato que contiene tierras raras se describen como portadoras de diversas ventajas, tales como brillo y tamaño de partícula o distribución del tamaño de partícula mejorados que no se ven influidas por las temperaturas de calcinación. Estos procedimientos también resultan contradictorios en lo referente a que se desvela que controlan del pH en diferentes intervalos y también que el pH no debe ser controlado. Resulta evidente que, cuando se considera en su totalidad, la técnica anterior reconoce que la adición de la tierra rara y los fosfatos de acuerdo con los diferentes regímenes puede producir fosfatos de tierras raras que tienen características diferentes.

## Resumen de la invención

La presente invención describe un procedimiento novedoso para la síntesis de fosfato que contiene tierras raras del tipo  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$  útil en aplicaciones en las que se desea una absorción eficaz de los rayos X o UV o de la radiación visible y/o una emisión en la región del verde del espectro. El término "eficacia" está bien definido en la técnica actual y en general se define como una relación relativamente alta entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos.

De acuerdo con la presente invención, la velocidad de reacción se controla controlando la velocidad de adición de los reactivos. Por consiguiente, pueden prepararse soluciones de fosfato y tierras raras. A medida que se conoce la concentración de las soluciones, se conoce la cantidad de fosfato y de tierras raras que está presente en el reactor al conocer la velocidad de adición de cada solución al reactor. De esta manera, puede controlarse la velocidad de reacción ajustando la velocidad de adición de la solución de fosfato y/o la velocidad de adición de la solución de tierras raras al reactor. Se entenderá que cada solución puede añadirse en alícuotas de manera alterna o, preferentemente, al mismo tiempo. Esto proporciona un mecanismo de control simplificado para el proceso, al tiempo que produce precipitados que tienen buenas propiedades como luminóforos.

De esta manera, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un compuesto de tierras raras, que comprende combinar una solución de tierras raras y una solución de fosfato a una velocidad controlada para formar un precipitado de fosfato de tierras raras. La solución de tierras raras y la solución acuosa de fosfato se añaden al reactor preferentemente de manera continua. Más preferentemente, la solución de tierras raras y la solución acuosa de fosfato se añaden al reactor a una velocidad generalmente constante.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un fosfato que contiene una tierra rara del tipo  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ , que comprende:

(a) introducir una carga inicial de fosfato en un reactor en forma de solución acuosa de fosfato con una concentración de entre 0,3 y 1,8 M, teniendo la carga inicial un pH entre 7,5 y 8,5;

[(b) después de haber introducido la carga inicial en el reactor, comenzar la introducción de una solución de tierras raras en el reactor, en la que al comienzo de la introducción de la solución de tierras raras en el reactor la carga inicial del reactor tiene un pH superior a 2; y,

(c) posteriormente, continuar introduciendo el fosfato y la solución de tierras raras en el reactor para formar una mezcla;

en la que la relación molar entre el fosfato y la tierra rara en el reactor se mantiene entre 1,1 y 3 y de esta manera se produce un precipitado de fosfato de tierras raras.

Por consiguiente, el procedimiento comprende proporcionar una carga inicial al reactor de fosfato, tal como añadiendo al reactor un alícuota de la solución de fosfato a una carga inicial de agua. Al comienzo de la introducción

de la solución de tierras raras en el reactor la carga inicial del reactor tiene un pH superior a 2. El pH inicial del líquido en el reactor antes de la adición de la solución de tierras raras en el reactor puede ser de 1 a 8,5 y preferentemente de aproximadamente 7,5.

- 5 En una forma de realización, antes de la introducción de la solución de tierras raras, el reactor contiene un volumen inicial de una solución de fosfato.

En otra forma de realización, la solución de fosfato se prepara combinando fosfato y una solución de preparación.

- 10 En otra forma de realización, el procedimiento comprende adicionalmente proporcionar al reactor un volumen inicial de una solución de preparación y añadir el fosfato al reactor.

[En otra forma de realización, la solución de preparación comprende agua y preferentemente, agua desionizada.

- 15 En otra forma de realización, el procedimiento comprende adicionalmente proporcionar al reactor partículas de siembra del fosfato de tierras raras.

En otra forma de realización, el fosfato se añade como una solución acuosa de fosfato.

- 20 La solución de tierras raras comprende opcionalmente una sal acuosa de tierras raras. La sal acuosa de tierras raras comprende por lo general  $(La_xCe_yTb_z)Cl_3$  o una mezcla de sal de cloruro de lantano, sal de cloruro de cerio y sal de cloruro de terbio. La concentración de la sal acuosa de tierras raras se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 0,2-1,2 M y más preferentemente entre 0,3-0,6 M. El pH de la solución de tierras raras se encuentra preferentemente de entre 1 y 1,5. La temperatura de la solución de tierras raras se encuentra preferentemente entre 10°C-90°C y más preferentemente entre 45°C-85°C.

- 25 La solución de fosfato comprende preferentemente una sal acuosa de fosfato tal como  $H_3PO_4$  o  $(NH_4)_2HPO_4$ . La concentración de solución de fosfato se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 0,3-1,8 M. La sal acuosa de fosfato es, más preferentemente,  $H_3PO_4$  0,35-0,45 M o  $(NH_4)_2HPO_4$  0,6-0,9 M. El intervalo de pH de la solución de fosfato se encuentra preferentemente entre 7,5 y 8,5, ambos incluidos. La temperatura de la solución de fosfato se encuentra preferentemente entre 10°C-90°C, y más preferentemente entre 45°C-85°C.

### Descripción de los dibujos

- 35 Para una mejor comprensión de la presente invención y para mostrar más claramente cómo puede llevarse a efecto, a continuación se hará referencia, a modo de ejemplo, a los dibujos adjuntos de las formas de realización de la presente invención, en los cuales:

- 40 La Figura 1 es una representación esquemática de un aparato que puede utilizarse de acuerdo con la presente invención; y,

La Figura 2 es un gráfico que ilustra el perfil del pH de la solución de reacción durante la etapa de precipitación.

### Descripción detallada de la invención

- 45 De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento novedoso para la preparación de fosfatos de tierras raras. El procedimiento es menos riguroso en sus condiciones de síntesis. Además, las distribuciones del tamaño de partícula que se obtienen pueden ser multidispersas, por ejemplo, trimodales o bimodales. La presente invención también demuestra que no resulta necesario maximizar las relaciones  $Ce^{III}/Ce^{IV}$  y  $Tb^{III}/Tb^{IV}$  en la forma final del  $LaPO_4:Ce,Tb$ . Por ejemplo, en base a la cantidad total de cerio en el producto final, el contenido de  $Ce^{(IV)}$  puede ser por lo menos: 1%, 5%, 20% ó 50% en la relación  $Ce^{III}/Ce^{IV}$ . También, en base a la cantidad total de terbio en el producto final, el contenido de  $Tb^{(IV)}$ , puede ser por lo menos: 1%, 5%, 20% ó 50% en la relación  $Tb^{III}/Tb^{IV}$ .

- 55 De acuerdo con la invención, la velocidad de reacción del fosfato y la tierra rara se controla añadiendo el fosfato y la tierra rara a un reactor durante un período de tiempo, y controlando la velocidad de adición del fosfato y la tierra rara.

- 60 El reactor puede ser un reactor discontinuo o un reactor de flujo continuo. Preferentemente, el reactor es un reactor discontinuo tal como un reactor de tanque agitado. Si el reactor es un reactor discontinuo, entonces el reactor se dimensiona preferentemente para mantener el volumen total de una solución de preparación y los reactivos que se combinan con la solución de preparación para formar un precipitado de fosfato de tierras raras. La solución de preparación es la carga inicial del reactor al que se añaden el fosfato y las tierras raras durante un período de tiempo y permite que el fosfato y los iones de tierras raras se combinen para formar un precipitado de fosfato de tierras raras.

- 65 El reactor está provisto de una carga inicial de fosfato antes de la adición de la tierra rara al reactor. La carga inicial comprende una cantidad de fosfato y un vehículo líquido. La concentración de una fuente de fosfato que puede

combinarse con el vehículo líquido para proporcionar la carga inicial puede ser 0,5 a 20 molar. Una carga con una concentración de fosfato significativamente menor o mayor puede dar como resultado luminóforos con un rendimiento menor.

- 5 El vehículo líquido debe ser capaz de solubilizar, o tener suspendidos en el mismo, la tierra rara y los iones fosfato. El vehículo líquido puede ser agua y es preferentemente agua desionizada.

10 La carga inicial proporcionada al reactor puede prepararse añadiendo al reactor el vehículo líquido y añadiendo a continuación al mismo la carga inicial del fosfato. En una forma de realización de este tipo, la solución de preparación es el propio vehículo líquido. El fosfato puede añadirse en una única adición o durante un período de tiempo (por ejemplo 10 a 60 segundos). Por consiguiente, la concentración de fosfato del volumen inicial de fluido en el reactor (es decir, antes de la adición de la tierra rara, pero después de la dilución de la fuente de fosfato por el vehículo líquido) puede ser 0,001 M a 0,04 M, preferentemente 0,001 M a 0,02 M y más preferentemente 0,004 M a 0,01 M. De manera alternativa, la carga inicial puede prepararse preparando y a continuación añadiendo al reactor una solución diluida de fosfato de este tipo. En una forma de realización de este tipo, la solución de preparación es la solución diluida de fosfato. En cualquier forma de realización, el volumen de la carga inicial puede ser del 10-50% del volumen del reactor.

20 Por consiguiente, en una forma de realización, el reactor está provisto de una carga inicial de una solución de preparación, que consiste en el vehículo líquido. En una forma de realización de este tipo, la solución de preparación no contiene ningún elemento de tierra rara o fosfato. De manera alternativa, la solución de preparación puede contener la carga inicial de fosfato que se proporciona al reactor antes de la adición de la solución de tierras raras.

25 La temperatura de la solución de preparación puede estar entre 20°C y 90°C, preferentemente 40°C y 90°C, más preferentemente 45°C-85°C y lo más preferentemente 60°C a 80°C.

30 Opcionalmente, las partículas de siembra de un fosfato de tierras raras, y preferentemente el fosfato de tierras raras que se va a producir, pueden proporcionarse en la solución de preparación. Por ejemplo, la solución de preparación puede contar con una pequeña parte de precipitado de fosfato de tierras raras que se formó en una tanda de operaciones o un lote anterior. La cantidad de material de siembra puede ser del 0,5 al 3% en peso, preferentemente aproximadamente del 1% en peso, del rendimiento esperado del proceso. El fin del material de siembra es formar precipitados con mejores morfologías. Además, resulta preferible que el tamaño de partícula de la semilla sea compatible con, es decir, similar a, el tamaño de partícula requerido del producto.

35 En una forma de realización especialmente preferente, el proceso sólo utiliza una única concentración de solución de fosfato. Por consiguiente, la solución de preparación no contiene ningún fosfato (por ejemplo, preferentemente consiste básicamente en agua). Se proporciona al reactor la carga inicial o el volumen inicial de la solución de preparación. Posteriormente, se introduce en el reactor una cantidad suficiente de la solución de fosfato para obtener una concentración deseada de solución de fosfato en el reactor. Después de haber introducido en el reactor esta cantidad de la solución de fosfato, a continuación se introduce en el reactor una solución de tierras raras y la cantidad adicional de la solución de fosfato durante un período de tiempo (por ejemplo, pueden dosificarse de manera continua en la solución de preparación). Por consiguiente, el fosfato y la solución de tierras raras se añaden al reactor durante un período de tiempo. Sin embargo, la solución de tierras raras se añade sólo después de haber algo de fosfato en el reactor.

45 El fosfato se añade preferentemente como una solución acuosa. La solución de fosfato puede ser cualquier solución conocida en la técnica que se utiliza para producir luminóforos de fosfato de tierras raras y puede formarse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Preferentemente, el fosfato es una sal de fosfato de la fórmula  $XHPO_4$  en la que X está seleccionado del grupo que consiste en  $H_2$ ,  $(NH_4)_2$ ,  $(NH_4)H$ , y mezclas de los mismos. Más preferentemente, la solución acuosa de fosfato comprende por lo menos una de entre  $H_3PO_4$  y  $(NH_4)_2HPO_4$  y, lo más preferentemente, consiste básicamente en  $(NH_4)_2HPO_4$ .

50 La concentración de la solución acuosa de fosfato puede estar entre 0,3-1,8 M y, preferentemente 0,6 y 0,9 M. Por ejemplo, la concentración de la solución acuosa de fosfato puede ser  $H_3PO_4$  0,35-0,45 M o  $(NH_4)_2HPO_4$  0,6-0,9 M. El pH de la solución acuosa de fosfato puede estar entre 7,5 y 8,5. La temperatura de la solución acuosa de fosfato puede estar entre 10°C-90°C, preferentemente entre 40°C y 90°C y, más preferentemente, entre 45°C y 85°C.

60 La solución de tierras raras puede ser cualquier solución conocida en la técnica que se utiliza para producir luminóforos de fosfato de tierras raras y puede formarse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Preferentemente, la tierra rara es una solución acuosa de sal de tierras raras. La solución de tierras raras puede comprender una solución acuosa de una sal de por lo menos una tierra rara. Preferentemente, la sal acuosa de tierras raras comprende una sal de acetato, cloruro o nitrato de por lo menos uno de entre lantano, cerio y terbio. Más preferentemente, la sal de tierras raras es una combinación de más de una tierra rara y lo más preferentemente es una combinación de lantano, cerio y el terbio. En una forma de realización especialmente preferente, la sal acuosa de tierras raras comprende  $(La_xCe_yTb_z)Cl_3$  en la que x es = 0,2 ~ 0,8, y = 0,1 ~ 0,7, y z = 0,05 ~ 0,5. Por ejemplo, puede prepararse una solución acuosa de  $(La_xCe_yTb_z)Cl_3$ ,  $(La_xCe_yTb_z)(NO_3)_3$  o  $(La_xCe_yTb_z)Ac_3$  añadiendo

las cantidades apropiadas de cada acetato o nitrato o cloruro de tierras raras respectivamente para conseguir las relaciones moleculares  $x/y/z$  deseadas.

5 La concentración total de tierras raras en la solución puede ajustarse de 0,2 M a 1,2 M, preferentemente de 0,3 a 0,6 M, más preferentemente de 0,45 M a 0,55 M y lo más preferentemente de 0,45 M a 0,5 M. El pH de la solución puede ajustarse a un valor entre 0,1 y 1. La temperatura de la solución acuosa de sal de tierras raras puede estar entre 10°C y 90°C, preferentemente entre 40°C y 90°C y, más preferentemente, entre 45°C y 85°C.

10 La solución de tierras raras y la solución de fosfato se añaden al reactor preferentemente de manera gradual. La solución de tierras raras y la solución de fosfato pueden añadirse al mismo tiempo o secuencialmente, siempre que la relación molar entre fosfato y tierras raras en el reactor se mantenga preferentemente dentro del intervalo comprendido entre 1,1 y 3, preferentemente 1,2 y 1,6 y más preferentemente 1,3 y 1,5. Por consiguiente, pueden añadirse al reactor alcuotas alternos de la solución de fosfato y de la solución de tierras raras.

15 Preferentemente, la solución de tierras raras y la solución de fosfato se añaden al reactor al mismo tiempo. La velocidad de adición de cada solución al reactor puede ser de 3 litros/minuto a 15 litros por minuto y preferentemente de 5 litros por minuto a 10 litros por minuto. Aunque se entiende que la velocidad de adición puede cambiar de acuerdo con el tamaño de la vasija del reactor, la velocidad de adición se controla preferentemente de manera que la solución de tierras raras y la solución acuosa de fosfato se añadan a la solución de preparación en una relación molar entre fosfato y tierra rara de 1-3, más preferentemente 1,3-2 y lo más preferentemente 1,3 a 1,8. Por consiguiente, cada una de la solución de tierras raras y la solución acuosa de fosfato puede añadirse al reactor a una velocidad de entre el 0,1 y el 5% en base al volumen de la solución añadida por minuto al volumen de la carga inicial en el reactor. Independientemente de la cinética de reacción, puede controlarse la velocidad de reacción limitando la cantidad del fosfato y de la sal de tierras raras en el reactor.

25 A medida que se añaden al reactor las soluciones de fosfato y tierras raras, se forma un precipitado de fosfato de tierras raras. El precipitado puede recuperarse y posteriormente procesarse por cualquier medio conocido en la técnica.

30 En la Figura 1 se ilustra una forma de realización preferente. Como se muestra en la misma, la solución de preparación comprende agua desionizada. El fosfato se proporciona como una solución acuosa 0,8 molar de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  y la tierra rara se proporciona como una solución acuosa 0,5 molar de  $(\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z)\text{Cl}_3$ . Pueden proporcionarse soluciones separadas de  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  y  $\text{TbCl}_3$  en los tanques de almacenamiento 10, 12 y 14. Como se conoce en la técnica, el  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  y  $\text{TbCl}_3$  pueden combinarse para producir  $(\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z)\text{Cl}_3$ , que se almacena en el tanque de almacenamiento 16. La solución de fosfato se proporciona en el tanque de almacenamiento 18, la solución de preparación (agua desionizada) se proporciona en el tanque de almacenamiento 20 y los cristales de siembra se proporcionan en el tanque de almacenamiento 22. La temperatura de cada una de las soluciones puede ser de 20°C-90°C, preferentemente 45°C-85°C y más preferentemente 60°C-80°C.

40 En una etapa inicial, el agua desionizada se proporciona a través del flujo 24 al reactor de tanque agitado 26 mediante, por ejemplo, la bomba 28. En este ejemplo, el tanque 26 está dimensionado para recibir una carga total de 1,5 m<sup>3</sup> y la carga inicial de agua desionizada es 500 L. Los cristales de siembra se añaden al reactor 26 a través de la línea 30 y se inicia la agitación del reactor. Se entenderá que los cristales de siembra pueden añadirse en una secuencia alterna en el proceso, tal como añadiendo primero los cristales de siembra seguido de la adición de agua. 45 Posteriormente, se dosifica la solución de fosfato (por ejemplo 6-8 l/min) a través del flujo 32 hasta el reactor de tanque agitado 26 mediante, por ejemplo, la bomba 34. Después haber añadido al reactor 26 una cantidad deseada de fosfato (por ejemplo, después de 5 a 80 segundos de la adición al reactor 26 de la solución de fosfato), se dosifica el  $(\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z)\text{Cl}_3$  (por ejemplo 6-8 l/min) a través del flujo 36 al reactor de tanque agitado 26 mediante, por ejemplo, la bomba 38. En este momento, todavía se está añadiendo al reactor 26 la solución de fosfato. Por consiguiente, una vez que se ha proporcionado al reactor 26 la carga inicial de fosfato, se añaden simultáneamente al reactor 26 la solución de fosfato y la solución de tierras raras. La solución de fosfato y la solución de tierras raras pueden añadirse al reactor 26 simultáneamente hasta haber añadido al reactor 26 la cantidad deseada de fosfato y de tierras raras, que en este ejemplo es una carga total de 1,5 m<sup>3</sup>. Esto puede llevar de 50 a 80 minutos. La precipitación sigue a la adición simultánea al reactor 26 de las dos soluciones que contienen la solución de preparación (por ejemplo, agua).

Al final de la adición, puede interrumpirse la agitación de reactor 26 y dejar que los cristales de fosfato de tierras raras precipiten y crezcan. La etapa de maduración puede ser de 1 a 3 horas.

60 Durante la adición del fosfato y las soluciones de tierras raras y la etapa de maduración, la temperatura del líquido en el reactor puede mantenerse a 20°C-90°C, preferentemente 50°C-85°C y más preferentemente 60°C-80°C. Puede controlarse el pH si se desea pero no necesita utilizarse para controlar el proceso. En la Figura se 2 muestra un pH ejemplar frente a la curva de tiempo.

65 Se obtiene una torta húmeda a partir de la coprecipitación de una solución acuosa de tierras raras y una solución de fosfato separada. Después de la etapa de precipitación y maduración opcional, los sólidos se lavaron y se separaron

del licor madre mediante técnicas de precipitación convencionales.

5 A continuación, la torta húmeda puede cocerse a una temperatura de 600°C a 1.000°C, preferentemente de 700°C a 900°C y más preferentemente aproximadamente 800°C durante aproximadamente 2 horas con o sin una etapa intermedia de secado.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para prepara un fosfato que contiene una tierra rara del tipo  $\text{LaPO}_4\cdot\text{Ce,Tb}$ , que comprende:

- 5 a. introducir una carga inicial de fosfato en un reactor en forma de solución acuosa de fosfato con una concentración de entre 0,3 y 1,8 M, teniendo la carga inicial un pH entre 7,5 y 8,5;  
 b. después de haber introducido la carga inicial en el reactor, comenzar a introducir en el reactor una solución de tierras raras, en la que al comienzo de la introducción de la solución de tierras raras en el reactor la carga inicial del reactor tiene un pH superior a 2; y,  
 10 c. posteriormente, continuar introduciendo en el reactor el fosfato y la solución de tierras raras para formar una mezcla;

en el que la relación molar entre el fosfato y la tierra rara en el reactor se mantiene entre 1,1 y 3 y de esta manera se produce un precipitado de fosfato de tierras raras.

15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que, antes de la introducción de la solución de tierras raras, el reactor contiene un volumen inicial de una solución de fosfato, y dicho volumen inicial se prepara combinando fosfato y una solución de preparación y preferentemente proporcionando al reactor un volumen inicial de la solución de preparación y añadiendo al reactor el fosfato.

20 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que la solución de preparación comprende agua o agua desionizada.

25 4. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente proporcionar al reactor partículas de siembra del fosfato de tierras raras.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el fosfato es una sal de fosfato de la fórmula  $\text{XHPO}_4$  en la que X está seleccionado del grupo que consiste en  $\text{H}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}$  y mezclas de los mismos.

30 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la solución acuosa de fosfato comprende por lo menos uno de entre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

35 7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la solución acuosa de fosfato tiene una concentración de fosfato que preferentemente comprende de 0,6 a 0,9 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

8. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente añadir al reactor un volumen de cada una de la solución de tierras raras y la solución acuosa de fosfato en una cantidad de entre el 0,1 y el 5% en base al volumen de la solución añadida por minuto al volumen de la carga inicial en el reactor.

40 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de tierras raras comprende una solución acuosa de una sal de por lo menos una tierra rara.

10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la sal comprende una sal de acetato, cloruro o nitrato de por lo menos uno de entre lantano, cerio y terbio.

45 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la sal comprende  $(\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z)\text{Cl}_3$  en la que x es = 0,2 ~ 0,8, y = 0,1 ~ 0,7, y z = 0,05 ~ 0,5.

50 12. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la solución de tierras raras tiene una concentración de entre 0,2-1,2 M y preferentemente entre 0,3 y 0,6 M.

13. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la solución de tierras raras tiene un pH de entre 1 y 1,5.

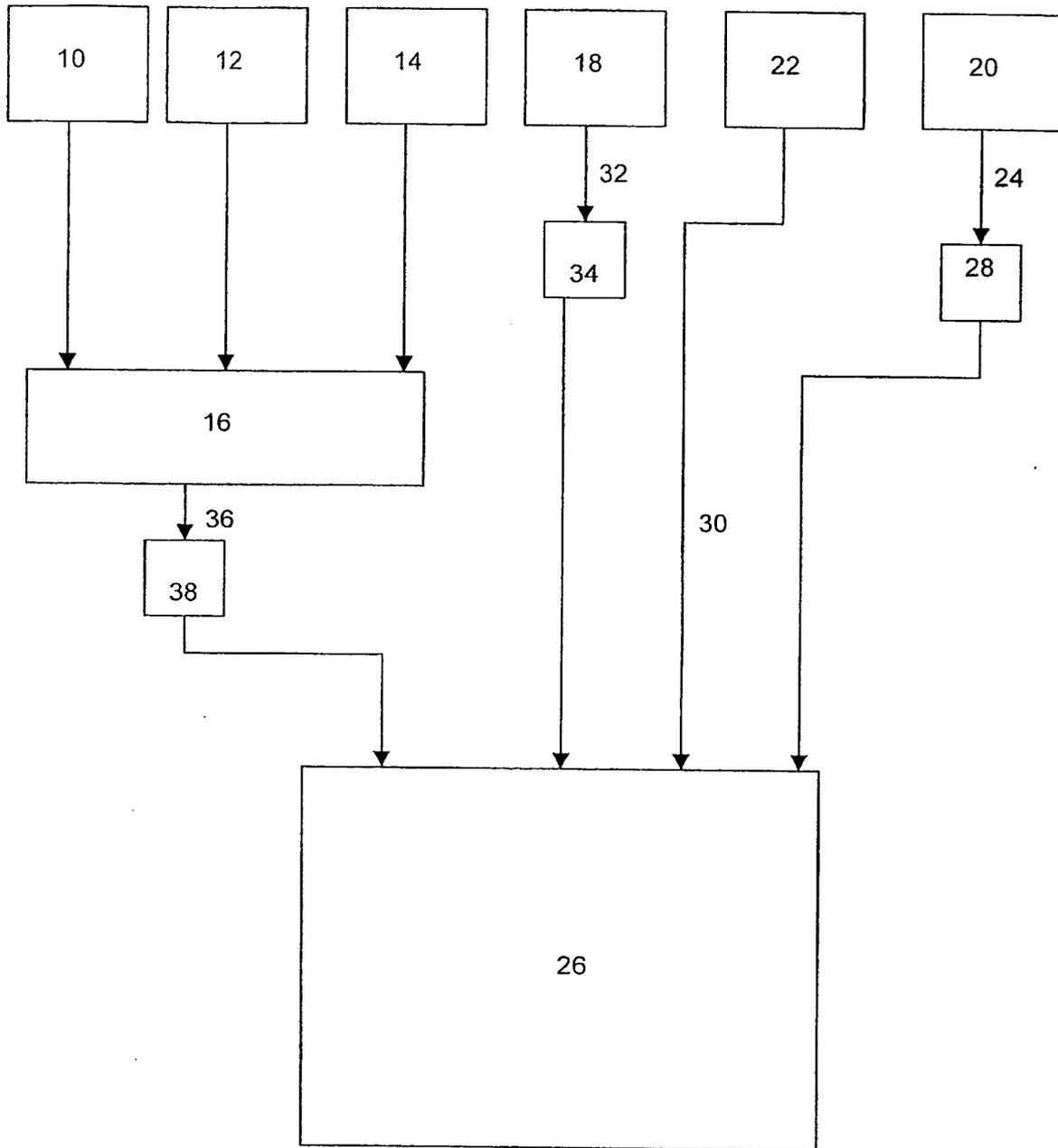
55 14. El procedimiento según la reivindicación 1 en el que, en la etapa (c), la solución de tierras raras y la solución acuosa de fosfato se añaden al reactor de manera continua.

15. El procedimiento según la reivindicación 14 en el que, en la etapa (c), la solución de tierras raras y la solución acuosa de fosfato se añaden al reactor a una velocidad generalmente constante.

60 16. El procedimiento según la reivindicación 1 en el que, en la etapa (c), la solución de tierras raras y la solución acuosa de fosfato se combinan con la solución de preparación en una relación molar entre el fosfato y las tierras raras de 1,3-1,8.

65 17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la solución de tierras raras tiene una temperatura entre 10°C y 90°C y, preferentemente entre 45°C y 85°C.

Figura 1



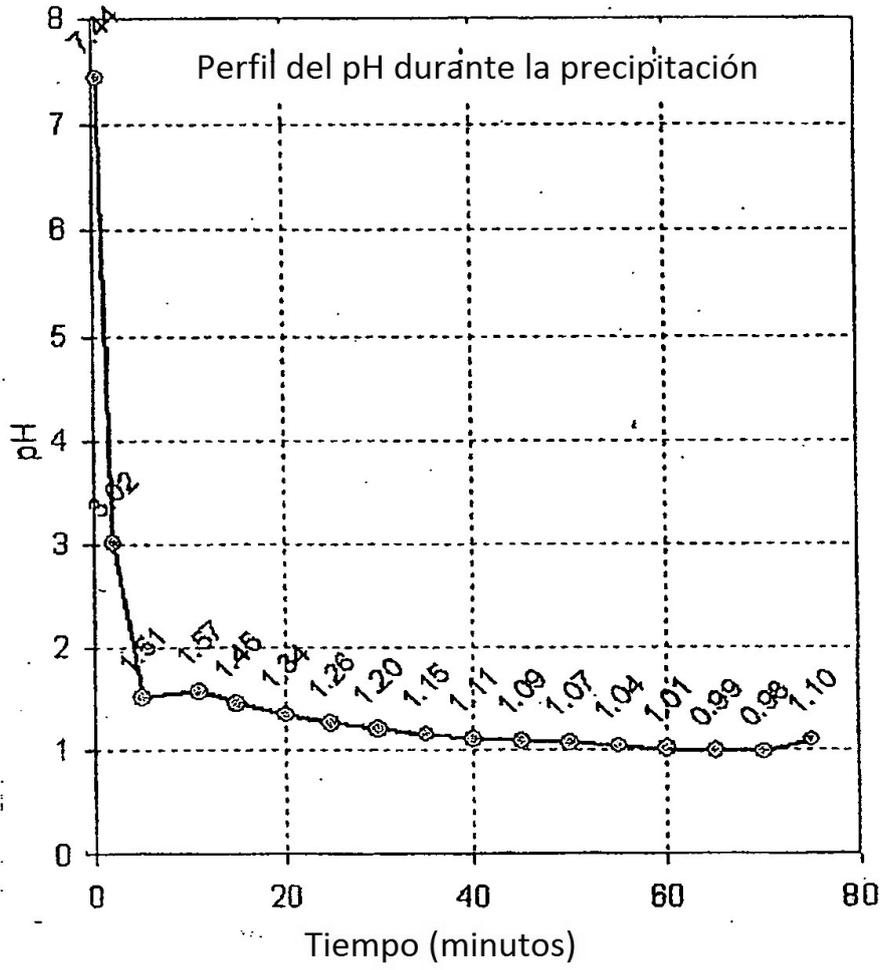


Figura 2