

BROOKES & MARTIN

CHARTERED PATENT AGENTS
TRADE MARK AGENTS
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

RICHARD C. MARTIN, M.A. (CANTAB.)
DAVID C. WOODCRAFT, B.Sc. (CHEM)
ERIC E. BARNARD, C.ENG., M.I.E.E., C.DIP., A.F.
JOHN F. SYMONDS, LL.B. (LOND.), SOLICITOR
JOHN H. BLAKE, B.Sc. (CHEM)
HUGH R. WRIGHT, M.A. (OXON.)
PETER C. SANDERS, B.Sc.

DONALD J. ATTFIELD, B.Sc., C.ENG., M.R.S.C. (BIRMINGHAM)
ASSISTED BY:
TIMOTHY M.A. RICKARD, B.Sc. PH.D.
GRAHAM F. MATTHEWS, B.A., C.ENG., F.I.E.E. (CONSULTANT)
H. NICHOLAS MATTHEWS, M.Inst. T.M.A. (CONSULTANT)
GEOFFREY E. BROOME (CONSULTANT)

Office Manager - A.J. JELLY
Accounts - Mrs C. OLSINIA

TELEPHONES (071) 242 9631
INTERNATIONAL +44 71 242 9631
FACSIMILE (071) 831 0586
INTERNATIONAL +44 71 831 0586
TELEX 267541 BROOKMAR G
LOX 318

RECEIVED

DEC 02 1991

PATENT RECORDS
CENTER

HIGH HOLBORN HOUSE
52/54, HIGH HOLBORN
LONDON, WC1V 6SE

OUR REF JR/CH1371

YOUR REF CH 1371

0891/ 15 November 1991

E.I. Du Pont de Nemours & Company
Legal Department, Patent Records Center,
1007 Market Street,
Wilmington,
Delaware 19898,
U.S.A.

For the attention of Mr. David J. Gould

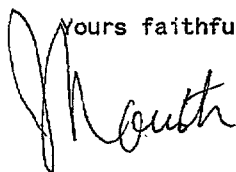
Dear Sirs,

European Patent Application No.87 303 681.8 (F)

The French Associates have attended to the validation of the above patent. A copy of the translation is enclosed for your file.

Our account in this matter is now enclosed.

Yours faithfully,



Miss Jill Routh
BROOKES & MARTIN

FILE CHECKED

DEC 9 1991

N 30943

BROOKES & MARTIN

CHARTERED PATENT AGENTS
TRADE MARK AGENTS
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

E.I. Du Pont de Nemours & Company
Legal Department, Patent Records Center,
1007 Market Street,
Wilmington,
Delaware 19898,
U.S.A.

15 November 1991
Our Ref: JR/CH1371

RICHARD C. MARTIN, M.A. (CANTAB.)
DAVID C. WOODCRAFT, B.Sc. (CHEM)
ERIC E. BARNARD, C.Eng., M.I.E.E., C.Dip. A.P.
JOHN F. SYMONDS, LL.B. (LOND.), SOLICITOR
JOHN H. BLAKE, B.Sc. (CHEM)
HUGH R. WRIGHT, M.A. (OXON.)
PETER C. SANDERS, B.Sc.

TELEX 957078
TELEPHONES TUNBRIDGE WELLS (0892) 510600
FACSIMILE (0892) 510666
DX 3950 TUNBRIDGE WELLS

1 BOYNE PARK
TUNBRIDGE WELLS
KENT TN4 8EL

VAT REG. NO 232 2736 86
DATE & TAX POINT

INVOICE No. 78511

European Patent Application No. 87 303 681.8

TO: professional services in respect of
attending to the registration of the above
patent in France, including photocopying
and postage charges including
maintaining our records:-

US\$ 287.00

To: Associates charges:-

US\$1080.00

Total

US\$1367.00

VAT
Rate %

VAT
Total

APPROVAL COPY
KEEP IN CASE FILE FOLDER

Terms of Business
Payment is due within 30 days from the date of
this account

N 30943.01

DUP050449466

JR/CH 1371
22752/62592

Bioxyde de titane pigmentaire revêtu de cations de cérium,
d'anions d'acides sélectionnés et d'alumine.

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

N 30943.02

DUP050449467

NO DE PUBLICATION EUROPEEN O 244 180

NO DE DEPOT DE LA DEMANDE 87 303681.8

NO DU BULLETIN EUROPEEN 91/32 du 07.08.91

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

La présente invention concerne d'une façon générale les pigments constitués de particules de TiO_2 enrobées, et en particulier des pigments au TiO_2 portant des enrobages
5 comprenant des cations cérium, des anions d'acides sélectionnés et un enrobage extérieur d'alumine.

Le TiO_2 possède un indice de réfraction élevé pour sa densité, ce qui en fait un pigment supérieur pour l'utilisation dans des produits de revêtement, par exemple
10 des peintures. Cependant, le TiO_2 est photoactif ; son exposition au rayonnement ultraviolet entraîne la production de radicaux libres sur la surface des particules de TiO_2 . Ainsi, lorsqu'un pigment au TiO_2 est utilisé dans une peinture exposée à la lumière solaire,
15 des radicaux libres sont engendrés qui peuvent migrer dans le constituant filmogène de la peinture, ce qui entraîne une dégradation ou détérioration du revêtement.

Par conséquent, il est souhaitable de minimiser la migration des radicaux libres afin d'obtenir des pigments
20 stables et solides à la lumière pour leur utilisation dans les revêtements. Jusqu'à présent, la majorité des pigments au TiO_2 du commerce ont été enrobés avec de la silice dense ou de l'alumine densifiée servant à conférer de la solidité à la lumière. Cependant, quelques références de

brevet ont proposé l'emploi de cérium en association avec des pigments au TiO_2 , pour améliorer la solidité à la lumière.

Lederer, brevet des E.U.A. N° 3 513 007, propose des
5 particules de TiO_2 , comportant des enrobages formés à partir de dispersions contenant des composés hydrolysables hydrosolubles de silicium, titane, zirconium ou phosphore, auxquelles sont ajoutés des composés hydrolysables hydrosolubles d'aluminium, cérium et/ou calcium et métaux
10 alcalins.

Barnard, brevet des E.U.A. N° 4 239 548, propose des pigments comportant des enrobages intérieurs comprenant du cérium et des radicaux phosphate et des enrobages extérieurs comprenant de l'aluminium et des radicaux
15 phosphate et, facultativement, de l'alumine hydratée.

Jacobson, brevet des E.U.A. N° 4 460 655, décrit des pigments constitués de particules de TiO_2 , associées à des composés choisis dans le groupe formé par $\text{Na}, \text{Ce}_6\text{F}_{31}, \text{K}, \text{Ce}_6\text{F}_{31}, \text{Li}, \text{Ce}_6\text{F}_{31}$ et $(\text{NH}_4), \text{Ce}_6\text{F}_{31}$.

20 Jacobson, brevet des E.U.A. N° 4 461 810, propose des pigments constitués de particules de TiO_2 , dont les surfaces sont associées à des cations cérium et des anions sulfate, phosphate ou silicate. Les particules comportent également un enrobage extérieur d'alumine.

25 Newland et coll., brevet des E.U.A. N° 4 022 632, décrivent des pigments au TiO_2 , traités par des carboxylates de cobalt, cérium ou manganèse.

Bramekamp, brevet des E.U.A. N° 3 506 466, propose des particules de TiO_2 , pigmentaire enrobées d'oxydes
30 minéraux, où l'oxyde minéral porte sur sa surface un sel d'amine d'un acide hydroxycarboxylique choisi dans le groupe formé par les acides lactique, citrique, malique, tartrique et glycolique.

Le document GB-A-1 580 882 décrit un procédé de
35 fabrication d'un pigment minéral enrobé qui se comporte convenablement en ce qui concerne le brillant et la dispersabilité dans les milieux de peintures aussi bien à

base organique qu'à base aqueuse. Les particules de pigment minéral, qui consistent de préférence en TiO_2 , sont enrobées avec de l'alumine, puis mise en contact avec un ou plusieurs hydroxy-acides ou sels organiques ou avec
5 un produit réactionnel hydrosoluble d'un ou plusieurs di- ou polyalcools et d'un ou plusieurs hydroxy-acides organiques di- ou polycarboxyliques.

On a maintenant découvert que des pigments constitués de particules de TiO_2 traitées par des cations
10 cérium en association avec certains anions d'acides hydrosolubles polyfonctionnels ou des ions borate, puis recouvertes d'une couche extérieure d'alumine, offrent d'excellentes caractéristiques de solidité à la lumière, de brillant et dispersion.

15 RESUME DE L'INVENTION

La présente invention fournit un pigment constitué essentiellement de particules de TiO_2 de la variété rutile portant des enrobages d'alumine ou d'alumine-silice, les surfaces des particules de TiO_2 comportant 0,05 à 2 %, par
20 rapport au poids du TiO_2 , de cations cérium qui leur sont associés, ainsi qu'une quantité associée d'anions borate ou d'anions d'acide organique polyfonctionnel ayant une solubilité dans l'eau d'au moins 10 grammes par litre à 25°C.

25 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Les pigments de la présente invention sont constitués de particules de TiO_2 de la variété rutile, traitées par des cations cérium en association avec des anions d'acides organiques polyfonctionnels sélectionnés,
30 tels que des anions citrate, puis recouvertes d'une couche extérieure d'alumine ou d'alumine-silice. Facultativement, les anions d'acide peuvent être des anions borate. Dans des expositions impliquant une extrême solidité à la lumière, les pigments de la présente
35 invention offrent un comportement équivalent à du TiO_2 enrobé de 6 % en poids de silice et 2 % en poids d'alumine. On pense que le citrate de cérium associé aux

surfaces des particules de TiO_2 , fournit des centres de recombinaison pour les paires électron/trou produites lorsque les pigments contenant ces particules sont exposés à un rayonnement actinique. La désactivation des paires 5 électron/trou supprime la production de radicaux libres qui, faute de quoi, pourrait dégrader un film de peinture ou d'autres matières organiques se trouvant à proximité des particules de pigment.

Le TiO_2 , utilisé pour préparer le pigment de 10 l'invention peut être de la variété rutile classique, préparée par le procédé au chlorure ou le procédé au sulfate.

Des cations cérium et des anions d'acides sélectionnés sont associés aux surfaces des particules du 15 TiO_2 . L'expression "associés aux surfaces des particules" signifie que les ions sont liés aux particules de TiO_2 , par une attraction chimique ou physique.

Les anions d'acide associés aux cations cérium sont des anions borate ou des anions d'acide organique 20 polyfonctionnel dont les solubilités dans l'eau sont supérieures à 10 grammes par litre à 25°C . Des exemples représentatifs de ces anions d'acide organique sont les ions citrate, succinate, fumarate, adipate, tartrate et maléate. Parmi ceux qui précèdent, les ions citrate sont 25 préférés.

Les cations cérium peuvent être fournis par n'importe quel sel de cérium hydrosoluble, par exemple le sulfate cérique ou le nitrate cérique, qui est ajouté à des suspensions de rutile à un pH de 2 à 7. Les anions 30 d'acide organique polyfonctionnel sont fournis par addition de l'acide approprié. Les anions borate sont fournis par addition de $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$. La teneur en ions cérium du pigment peut être déterminée par chromatographie à plasma ionique. La teneur en anions d'acide organique 35 polyfonctionnel peut être déterminée en utilisant un analyseur Leco ou autre appareil de mesure du carbone total.

La quantité d'alumine ou d'alumine-silice que les particules portent comme enrobages peut être diversifiée principalement selon l'usage auquel est destiné le pigment. Habituellement, l'enrobage d'alumine compte pour 5 0,5 à 10 % du poids total des particules. De préférence l'enrobage d'alumine compte pour 1 à 6 %, et très avantageusement pour 2 à 4 %, du poids total des particules de pigment. La quantité d'alumine que les particules portent comme enrobages, exprimée en pour cent 10 en poids, est calculée en déterminant tout d'abord la teneur en alumine du pigment enrobé, par spectroscopie à plasma ionique. La teneur en alumine du TiO_2 de variété rutile non enrobé est déterminée de la même manière, et la teneur en alumine attribuable à l'enrobage est déterminée 15 en calculant la différence entre les teneurs en alumine à l'état enrobé et à l'état non enrobé.

Les pigments de la présente invention peuvent être préparés à partir d'une suspension aqueuse contenant 200 à 450 grammes de TiO_2 par litre. Cette suspension est portée 20 entre 45 et 70°C et maintenue à cette température durant tout le travail de préparation. La suspension est ajustée à un pH auquel les ions cérium ajoutés restent en solution, par addition d'un acide minéral, par exemple HCl, puis une quantité suffisante de sel de cérium est 25 ajoutée pour établir dans la suspension une concentration d'ions cérium de 0,05 à 2 % par rapport au poids du TiO_2 . Par exemple, si les ions cérium sont fournis par addition de nitrate cérique, le pH doit être ajusté entre 2 et 4 ; si les ions cérium sont ajoutés sous la forme de sulfate 30 cérique, le pH doit être ajusté dans la plage de 2 à 7.

A ce stade, une quantité suffisante d'une espèce anionique sélectionnée (c'est-à-dire un acide organique ou un borate) est ajoutée à la suspension pour établir une concentration d'anions ajoutés comprise entre 100 % et 35 300 % de la concentration d'ions cérium. Il en résulte que le cérium précipite sur les surfaces des particules de TiO_2 en association avec l'anion ajouté.

De l'alumine est ensuite précipitée sur les particules de TiO_2 , par addition lente à la suspension d'une quantité suffisante d'aluminate de sodium pour établir une concentration d'environ 2 à 8 % par rapport au poids du TiO_2 . Un acide, normalement l'acide sulfurique ou chlorhydrique, est ajouté en même temps pour maintenir le pH de la suspension dans la plage de 6 à 9 pendant l'étape de précipitation. Une fois que l'addition de l'aluminate est terminée, la suspension est soumise à une maturation sous agitation continue pendant 15 à 30 minutes.

Le pigment résultant est ensuite séparé du liquide par filtration ou centrifugation, lavé à l'eau et séché.

Des compositions de revêtement peuvent être préparées avec les pigments de l'invention selon des méthodes classiques, par exemple en mélangeant le pigment avec un constituant filmogène et un véhicule liquide.

Les exemples suivants illustrent des aspects particuliers de la présente invention. Dans les exemples, les parties et pourcentages sont tous exprimés en poids et tous les degrés sont des degrés Celsius, sauf indication contraire.

Exemple 1

Dans un grand récipient en matière plastique équipé d'un appareil d'agitation et d'une sonde à pH, on mélange 11 000 parties d'eau avec 5000 parties de TiO_2 de la variété rutil.

La suspension résultante est chauffée à 60° et le pH est ajusté à 3,0 environ par addition de HCl. On ajoute ensuite 42 parties d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 1,5M, puis 40 parties d'acide citrique. Le mélange résultant est ensuite agité pendant une période d'environ 5 minutes, puis le pH est élevé à 7,5 environ par addition de NaOH.

Un enrobage de 2 % d'alumine hydratée est ensuite déposé sur le pigment en ajoutant simultanément 250 ml d'une solution de NaAlO_2 (contenant l'équivalent de 400 g de Al_2O_3 par litre de solution) et du HCl de telle manière que le pH de la suspension soit constamment maintenu entre

environ 7,0 et environ 7,5.

Le pigment enrobé résultant est mûri en étant maintenu pendant environ 30 minutes à 60° et pH 7,5. Le pigment est ensuite séparé de la suspension par
 5 filtration, lavé à l'eau désionisée jusqu'à élimination des sels et séché à l'air. Le pigment est ensuite micronisé en utilisant 3 kg de vapeur surchauffée par kg de pigment. Le pigment résultant, contenant environ 0,2 % de CeO_2 sous forme $\text{Ce}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4$ et un enrobage de 2,0 %
 10 d'alumine, convient pour être utilisé dans des systèmes de peinture.

Exemple 2

On prépare une pâte de broyage en mélangeant

	Pigment de l'Exemple 1	387 parties
15	Résine alkyde (Syntex ^(R) 3145 ; Celanese Coatings Co.)	149,6 parties
	n-butanol	9,4 parties
	xylol	79 parties

Ce mélange est broyé au sable, puis le sable est
 20 enlevé de la pâte de broyage par filtration. On prépare une peinture en mélangeant 100 parties de la pâte de broyage avec les ingrédients suivants :

	xylol	1,4 partie
	Résine alkyde (Syntex ^(R) 3145 ; Celanese Coatings Co.)	71,8 parties
25	Solution de résine de mélamine (Cymel ^(R) 248-8, 55 % d'extrait sec, American Cyanamid Co.)	38,5 parties

30

REVENDICATIONS

1. Un pigment constitué essentiellement de particules de TiO_2 de la variété rutile portant un enrobage d'alumine ou d'alumine-silice, les surfaces des
5 particules de TiO_2 comportant 0,05 à 2 %, par rapport au poids du TiO_2 , de cations cérium qui leur sont liés ainsi qu'une quantité associée d'anions borate ou d'anions d'acide organique polyfonctionnel ayant une solubilité dans l'eau d'au moins 10 grammes par litre à 25°C, ledit
10 enrobage d'alumine ou d'alumine-silice formant une couche supérieure sur les particules de TiO_2 .
2. Un pigment selon la revendication 1, dans lequel l'enrobage d'alumine ou d'alumine-silice constitue 0,5 à 10 % du poids total des particules de TiO_2 .
- 15 3. Un pigment selon la revendication 2, dans lequel l'enrobage d'alumine ou d'alumine-silice constitue 1 à 6 % du poids total des particules de TiO_2 .
4. Un pigment selon la revendication 3, dans lequel l'enrobage d'alumine ou d'alumine-silice constitue 2 à 4 %
20 du poids total des particules de TiO_2 .
5. Un pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les anions associés sont des anions borate.
6. Un pigment selon la revendication 1, dans lequel
25 les anions associés sont des anions d'acide organique polyfonctionnel ayant une solubilité dans l'eau d'au moins 10 grammes par litre à 25°C.
7. Un pigment selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les anions associés sont
30 des ions citrate, succinate, fumarate, adipate, tartrate ou maléate.
8. Une composition de revêtement comprenant un pigment selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, une matière filmogène et un véhicule liquide.
- 35 9. Un procédé de production de particules de pigment de TiO_2 enrobées, qui consiste à (a) former une suspension aqueuse contenant 200 à 450 grammes par litre de TiO_2 et

ayant un pH auquel les ions cérium restent en solution,
(b) ajouter une quantité suffisante de sel de cérium pour
obtenir une concentration d'ions cérium dans la suspension
de 0,05 à 2 % par rapport au poids de TiO_2 , (c) ajouter
5 une quantité suffisante d'une source d'anions borate ou
d'anions d'acide organique polyfonctionnel pour obtenir
une concentration desdits anions qui soit de 100 à 300 %
de la concentration des ions cérium, pour faire ainsi
précipiter les ions cérium sur les surfaces des particules
10 de TiO_2 , en association avec lesdits anions borate ou
d'acide organique polyfonctionnel et (d) déposer un
enrobage d'alumine ou de silice-alumine sur les particules
de TiO_2 , traitées.

10. Un procédé selon la revendication 9, dans lequel,
15 dans l'étape (d), on fait précipiter de l'alumine sur les
particules de TiO_2 , traitées en ajoutant suffisamment
d'aluminate de sodium à la suspension pour obtenir une
concentration d'environ 2 à 8 % par rapport au poids du
 TiO_2 , et en ajustant le pH dans l'intervalle de 6 à 9
20 pendant l'étape de précipitation.