



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013101A3

NUMERO DE DEPOT : 09900653

Classif. Internat. : C09C

Date de délivrance le : 04 Septembre 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 01 Octobre 1999 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

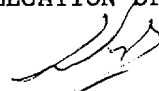
représenté(e)(s) par : EISCHEN Roland, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE TRAITEMENT DE PIGMENTS INORGANIQUES.

INVENTEUR(S) : Hannecart Etienne, Arboretumlaan 38, B-3080 Tervuren (BE); Plume Denis, Avenue Jean Sibelius, 30/18, B-1070 Bruxelles (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 04 Septembre 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUTTS
CONSEILLER

Procédé de traitement de pigments inorganiques

La présente invention concerne un procédé pour la stabilisation de pigments inorganiques.

De nombreuses applications industrielles font usage de pigments ; par exemple, on utilise fréquemment des pigments en vue de donner à des matières plastiques une couleur appropriée à leur destination finale. La plupart des pigments inorganiques courants induisent cependant des instabilités dans les polymères : sous l'effet de la lumière, de nombreux pigments inorganiques décomposent partiellement l'oxygène et l'eau, en libérant des radicaux tels que $O_2^{\cdot -}$ ou $HO_2^{\cdot}$, qui sont susceptibles de provoquer des réactions chimiques indésirables dans le milieu dans lequel ils se trouvent, par exemple une dégradation de la matière plastique à laquelle ils sont mélangés, et/ou de certains additifs que contient cette matière plastique. Les pigments organiques induisent souvent une moins grande instabilité des polymères, mais ils sont nettement plus coûteux, et présentent parfois d'autres inconvénients, tels qu'une faible résistance à long terme à la lumière et à la température.

Diverses solutions ont déjà été proposées en vue d'améliorer la stabilité de certains pigments inorganiques, consistant par exemple à les revêtir d'une couche superficielle constituée d'alumine, ou bien de silice (SiO_2) et de B_2O_3 (US 4781761). Ces solutions ne donnent cependant pas entièrement satisfaction ; elles présentent notamment l'inconvénient de conduire à des revêtements inhomogènes ou fissurés, qui ne réduisent pas suffisamment la photoactivité du pigment.

C'est pourquoi la présente invention vise à fournir une technique de stabilisation de pigments inorganiques qui soit simple et qui enrobe les pigments d'une manière efficace.

Dès lors, le premier objet de la présente invention est un pigment inorganique revêtu superficiellement d'un revêtement essentiellement constitué de métaborate de potassium et/ou de phosphate de sodium (KBO_2 et/ou Na_3PO_4). Un tel revêtement peut aisément être appliqué en solution (cf. ci-dessous), adhère bien aux pigments, et constitue une barrière efficace contre l'humidité, contre l'oxygène et contre les radicaux susmentionnés. Le métaborate de sodium est préféré, en particulier sous sa forme hydratée $KBO_2 \cdot 4H_2O$. Outre le métaborate

de potassium et/ou le phosphate de sodium, le revêtement peut éventuellement contenir un ou plusieurs autres constituants, en des quantités mineures, n'excédant de préférence pas 10 % par rapport au poids du revêtement. Comme autres constituants, on peut notamment utiliser les noirs de carbone, les talcs et les argiles (en particulier les montmorillonites). De préférence, le revêtement comprend de 0,1 à 5 % de noir de carbone (par rapport au poids du revêtement lui-même). On utilise avantageusement un noir de carbone apte à se disperser dans la solution utilisée pour le dépôt du revêtement (cf. ci-dessous), par exemple du noir de carbone à haute surface spécifique tels que les noirs de carbone SICOPLAST® D7102, PRINTEX® P, ou ELTEFEX® TP. On notera que la quantité de noir de carbone utilisée reste négligeable par rapport à la quantité de pigment, ce qui évite une altération perceptible de son effet colorant.

Selon une variante avantageuse, le revêtement représente de 1 à 10 % du poids total du pigment revêtu.

L'invention est applicable à tout pigment inorganique. D'excellents résultats ont en particulier été obtenus avec les bleus outremer, le vanadate de bismuth et l'oxyde de zinc. Les bleus outremer, bien connus, sont des silico-aluminates de sodium polysulfurés.

Un second objet de la présente invention concerne un procédé d'enrobage de particules. Diverses techniques ont déjà été proposées en vue de revêtir des particules (telles que des pigments) d'un revêtement superficiel protecteur, par exemple des techniques de précipitation, dans lesquelles des solutions de sels minéraux sont précipitées suivant des programmes de température et de pH rigoureux. Ces techniques présentent cependant l'inconvénient d'être lentes et délicates ; en particulier, les précipitations à côté des particules sont fréquentes.

De manière plus précise, l'invention concerne un procédé pour l'enrobage de particules au moyen d'une substance vitreuse, dans lequel

- (a) la substance vitreuse et les particules sont mélangées à un liquide dans lequel la substance vitreuse est soluble;
- (b) la phase liquide ainsi obtenue est soumise à une étape d'atomisation-séchage.

Le procédé donne d'excellents résultats lorsque la substance vitreuse est essentiellement constituée de métaborate de potassium et/ou de phosphate de sodium, et en particulier de métaborate de sodium hydraté ($\text{KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Ces substances présentent l'avantage important d'être solubles dans certains solvants et en particulier dans l'eau, et d'être solides (vitreuses) à sec.

Le liquide peut être choisi parmi tous les solvants capables de dissoudre la

substance vitreuse ; il peut notamment s'agir d'eau, d'un alcool, d'alcanes inférieurs, ou encore d'un mélange de plusieurs tels constituants.

Avantageusement, la température d'ébullition du liquide est inférieure à 200°C.

De préférence, le liquide est de l'eau. Outre un ou plusieurs solvants de la

- 5 substance vitreuse, le liquide peut éventuellement comprendre un ou plusieurs additifs tels que ceux mentionnés précédemment (noir de carbone, etc.).

La proportion de substance vitreuse par rapport au liquide est quelconque, le maximum étant naturellement déterminé par la limite de solubilité de la substance vitreuse ; cette proportion est de préférence de 40 à 50 % en poids par rapport
10 au(x) solvant(s) seul(s).

La proportion de particules par rapport au liquide est déterminée par le rapport que l'on souhaite respecter entre la substance vitreuse et les particules dans le produit fini. Afin que la phase liquide résultant du mélange du ou des solvants, de la substance vitreuse et des particules se prête à l'étape d'atomisation-séchage
15 (notamment en ce qui concerne ses propriétés rhéologiques), la proportion de substance vitreuse par rapport au liquide peut cependant nécessiter un ajustement.

Le mélange du ou des solvants, de la substance vitreuse et des particules s'effectue à une température quelconque, à laquelle le ou les solvants doivent cependant être liquides. On préfère effectuer ce mélange à une température de
20 l'ordre de 20 à 90°C.

L'étape d'atomisation-séchage, bien connue en tant que telle, peut s'effectuer au moyen de tout dispositif adéquat, par exemple en dispersant la phase liquide en fines gouttelettes dans une enceinte chauffée. L'introduction de la phase liquide peut par exemple se faire au moyen d'une turbine tournant à vitesse élevée,
25 disposée dans le conduit d'amenée de la phase liquide à l'endroit où il se raccorde à l'enceinte. On préfère cependant utiliser un dispositif comprenant une enceinte dans laquelle :

- (c) on injecte en continu la phase liquide au moyen d'une buse vibrante, apte à fragmenter la phase liquide en fines gouttelettes;
- 30 (d) on injecte en continu un gaz chaud en vue de provoquer l'évaporation du liquide et à provoquer ainsi le dépôt de la substance vitreuse à l'état solide à la surface des particules ;
- (e) on recueille au bas de l'enceinte les particules ainsi revêtues.

L'enceinte peut être de type quelconque, pourvu qu'elle soit substantiellement étanche et capable de résister aux sollicitations thermiques, mécaniques et
35 chimiques du procédé. Il s'agit par exemple d'un récipient cylindrique d'acier

inoxydable.

La buse vibrante constitue un élément important du dispositif. Il s'agit
avantageusement d'une buse munie d'un orifice de faible diamètre (par exemple de
l'ordre du millimètre) solidaire d'un actionneur capable de vibrer à haute
5 fréquence. De préférence, la buse vibre à une fréquence se situant dans le domaine
des ultrasons, c'est-à-dire à au moins 20 kHz, de préférence à une fréquence de
25 à 50 kHz. Sous l'effet de ces vibrations, la phase liquide est fragmentée en
gouttelettes de faibles dimensions (typiquement de 0,1 à 1 mm), ce qui favorise le
séchage.

10 L'étape d'atomisation-séchage s'opère à une pression quelconque. On utilise
avantageusement une pression égale ou légèrement inférieure à la pression
atmosphérique, cette dernière ayant donné de bons résultats.

On notera que cette technique d'atomisation-séchage est notablement plus
simple que les techniques classiques opérant par précipitation.

15 Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention de façon non limitative. Les
exemples 1, 2a, 3a et 4a sont donnés à titre de comparaison.

La photoactivité des pigments a été mesurée selon le test à l'isopropanol
(photo-oxydation de l'isopropanol en acétone sous l'action du pigment et dosage de
20 l'acétone – ce test est notamment décrit dans J. of Applied Polymer Science,
vol. 16, pp. 2387-2395 (1972)). Une valeur élevée dans la dernière colonne du
tableau ci-dessous traduit donc une photoactivité élevée, c'est-à-dire défavorable.
Le pigment OM26 est un bleu outremer commercialisé par HOLLIDAY
PIGMENTS. Le ZnO utilisé est commercialisé par UNION MINIERE, le Yellow
25 2GLMA par CIBA-GEIGY, et le KBO₂ par ICPH (INDUSTRIE CHIMIQUE DU
PAYS HAUT).

Exemple	Pigment	Revêtement	Photoactivité
1	Pigments organiques typiques	non	de 1 à 3
2a	OM26	non	12
2b	OM26 (100 parts)	$\text{KBO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (5 parts)	4
2c	OM26 (100 parts)	$\text{KBO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (2 parts)	4
2d	OM26 (100 parts)	$\text{KBO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (1 parts)	6
2e	OM26 (100 parts)	$\text{KBO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 parts)	12
2f	OM26 (100 parts)	$\text{KBO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (5 parts) noir de carbone (2,5 parts)	1,5
3a	Vanadate de Bi (Yellow 2GLMA)	non	de 77 à 80
3b	Vanadate de Bi (Yellow 2GLMA) (100 parts)	$\text{KBO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (5 parts)	33
4a	ZnO	non	de 110 à 153
4b	ZnO (100 parts)	$\text{KBO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (5 parts)	70
4c	ZnO (100 parts)	$\text{KBO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4$ (20:80) (5 parts)	40

Les résultats des exemples démontrent clairement les avantages de l'invention.

REVENDICATIONS

- 1 - Pigment inorganique revêtu superficiellement d'un revêtement essentiellement constitué de métaborate de potassium et/ou de phosphate de sodium.
- 5 2 - Pigment revêtu selon la revendication 1, dont le revêtement comprend de 0,1 à 5 % de noir de carbone.
- 3 - Pigment revêtu selon l'une des revendications précédentes, dont le revêtement représente de 1 à 10 % du poids.
- 10 4 - Pigment revêtu selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pigment est choisi parmi les bleus outremer, le vanadate de bismuth et l'oxyde de zinc.
- 5 - Procédé pour l'enrobage de particules au moyen d'une substance vitreuse, dans lequel
- 15 (a) la substance vitreuse et les particules sont mélangées à un liquide dans lequel la substance vitreuse est soluble ;
- (b) la phase liquide ainsi obtenue est soumise à une étape d'atomisation-séchage.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel la substance vitreuse est essentiellement constituée de métaborate de potassium et/ou de phosphate de sodium.
- 20 7 - Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, dans lequel le liquide est de l'eau.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, dans lequel l'étape d'atomisation-séchage est effectuée dans un dispositif comprenant une enceinte dans laquelle :
- 25 (a) on injecte en continu la phase liquide au moyen d'une buse vibrante, apte à fragmenter la phase liquide en fines gouttelettes;
- (b) on injecte en continu un gaz chaud en vue de provoquer l'évaporation du liquide et à provoquer ainsi le dépôt de la substance vitreuse à l'état solide à la

surface des particules;

(c) on recueille au bas de l'enceinte les particules ainsi revêtues.

9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel la buse vibre à une fréquence se situant dans le domaine des ultrasons.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

B0 7612
BE 9900653

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 184 (C-239), 23 août 1984 (1984-08-23) & JP 59 080474 A (AISHIN KAKOU KK), 9 mai 1984 (1984-05-09) * abrégé *	1,4	C09C3/06 C09C1/00 C09C1/04 C09C1/32
A	US 5 851 587 A (SCHITTENHELM HANS-JOACHIM ET AL) 22 décembre 1998 (1998-12-22) * le document en entier *	1,4	
A	GB 2 046 287 A (TOHO GANRYO KOGY CO LTD;NIPPON CHEMICAL IND) 12 novembre 1980 (1980-11-12) * le document en entier *	1,4	
A	WO 96 41773 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ;SCHAEFER WOLFGANG (DE); GOERENZ WALTER (DE);) 27 décembre 1996 (1996-12-27) * exemple 1 *	1,5,8,9	
A	US 3 846 148 A (NORDYKE J ET AL) 5 novembre 1974 (1974-11-05)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C09C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 juin 2000		LIBBERECHT, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 7612
BE 9900653

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

28-06-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 59080474 A	09-05-1984	AUCUN	
US 5851587 A	22-12-1998	DE 19502196 A DE 59600165 D EP 0723998 A ES 2116119 T	01-08-1996 04-06-1998 31-07-1996 01-07-1998
GB 2046287 A	12-11-1980	JP 1353273 C JP 55115458 A JP 61021265 B JP 1273284 C JP 55115459 A JP 59050186 B DE 2952597 A US 4375373 A	11-12-1986 05-09-1980 26-05-1986 11-07-1985 05-09-1980 06-12-1984 13-11-1980 01-03-1983
WO 9641773 A	27-12-1996	DE 19520964 A DE 19525658 C AT 179200 T AU 5818296 A CZ 9700404 A DE 59601722 D WO 9641840 A EP 0830429 A EP 0777633 A ES 2130829 T JP 11507412 T JP 10504013 T PL 318504 A	12-12-1996 28-11-1996 15-05-1999 09-01-1997 16-07-1997 27-05-1999 27-12-1996 25-03-1998 11-06-1997 01-07-1999 29-06-1999 14-04-1998 23-06-1997
US 3846148 A	05-11-1974	CA 975110 A DE 2245959 A FR 2153294 A GB 1373047 A IT 965418 B SE 435294 B AU 464212 B AU 4647772 A JP 949471 C JP 48061533 A JP 53031171 B	30-09-1975 22-03-1973 04-05-1973 06-11-1974 31-01-1974 17-09-1984 21-08-1975 14-03-1974 27-04-1979 29-08-1973 31-08-1978