



(72) BUSNOT, Sylvain, FR

(72) MACAUDIERE, Pierre, FR

(71) RHODIA CHIMIE, FR

(51) Int.Cl.⁶ C01F 17/00, C04B 14/36, C08K 3/30, C09C 3/06

(30) 1996/11/19 (96/14058) FR

(54) **UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT D'UN
SULFURE DE TERRE RARE DE FORME BETA ET SON
PROCEDE DE PREPARATION**

(54) **USE OF A BETA RARE EARTH SULPHIDE AS COLOURING
PIGMENT AND METHOD FOR PREPARING SAME**

(57) La présente invention concerne l'utilisation comme pigment colorant d'un sulfure de terre rare de forme bêta et son procédé de préparation. On utilise, selon l'invention, un sulfure de terre rare de forme bêta, la terre rare étant le lanthane, le cérium, le praséodyme, le samarium ou le néodyme. Le sulfure est constitué de cristallites entiers, lesdits cristallites formant des agrégats de taille moyenne d'au plus 1,5.mu.m. Le procédé de préparation de ce sulfure de terre rare est caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de la terre rare au moins un gaz sulfurant choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone. Le pigment peut rentrer dans des compositions du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral.

(57) The invention concerns the use of a beta rare earth sulphide as colouring pigment and its method of preparation. A beta rare earth sulphide is used, the rare earth being lanthanum, cerium, praseodymium, samarium or neodymium. The sulphide consists of whole crystallites, said crystallites forming medium-sized aggregates of not more than 1.5 .mu.m. The method of preparation of this rare earth sulphide is characterised in that a rare earth compound is reacted with at least one sulphidising gas selected among hydrogen sulphide or carbon sulphide. The pigment can be part of compositions of the following types: plastic, paint, surface coating, rubber, ceramic, glazing, paper, ink, cosmetic products, dyes, leather, laminated coating or other types of compositions with a base of at least one mineral binder or obtained therefrom.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|----|--|
| <p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01F 17/00, C09C 3/06, C08K 3/30, C04B 14/36</p> | A1 | <p>(11) Numéro de publication internationale: WO 98/22391</p> <p>(43) Date de publication internationale: 28 mai 1998 (28.05.98)</p> |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02018</p> <p>(22) Date de dépôt international: 10 novembre 1997 (10.11.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/14058 19 novembre 1996 (19.11.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BUSNOT, Syl- vain [FR/FR]; 1, Grande Rue, F-60660 Maysel (FR). MACAUDIERE, Pierre [FR/FR]; 9, rue de l'Eglise, F-92600 Asnières-sur-Seine (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p> | | <p>(81) Etats désignés: AU, CA, CN, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> |
| <p>(54) Title: USE OF A BETA RARE EARTH SULPHIDE AS COLOURING PIGMENT AND METHOD FOR PREPARING SAME</p> | | |
| <p>(54) Titre: UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT D'UN SULFURE DE TERRE RARE DE FORME BETA ET SON PROCEDE DE PREPARATION</p> | | |
| <p>(57) Abstract</p> | | |
| <p>The invention concerns the use of a beta rare earth sulphide as colouring pigment and its method of preparation. A beta rare earth sulphide is used, the rare earth being lanthanum, cerium, praseodymium, samarium or neodymium. The sulphide consists of whole crystallites, said crystallites forming medium-sized aggregates of not more than 1.5 µm. The method of preparation of this rare earth sulphide is characterised in that a rare earth compound is reacted with at least one sulphidising gas selected among hydrogen sulphide or carbon sulphide. The pigment can be part of compositions of the following types: plastic, paint, surface coating, rubber, ceramic, glazing, paper, ink, cosmetic products, dyes, leather, laminated coating or other types of compositions with a base of at least one mineral binder or obtained therefrom.</p> | | |
| <p>(57) Abrégé</p> | | |
| <p>La présente invention concerne l'utilisation comme pigment colorant d'un sulfure de terre rare de forme bêta et son procédé de préparation. On utilise, selon l'invention, un sulfure de terre rare de forme bêta, la terre rare étant le lanthane, le cérium, le praséodyme, le samarium ou le néodyme. Le sulfure est constitué de cristallites entiers, lesdits cristallites formant des agrégats de taille moyenne d'au plus 1,5µm. Le procédé de préparation de ce sulfure de terre rare est caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de la terre rare au moins un gaz sulfurant choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone. Le pigment peut rentrer dans des compositions du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral.</p> | | |

UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT D'UN SULFURE DE TERRE RARE DE
FORME BETA ET SON PROCEDE DE PREPARATION

RHONE-POULENC CHIMIE

5

La présente invention concerne l'utilisation comme pigment colorant d'un sulfure de terre rare de forme bêta et son procédé de préparation.

Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des céramiques. Dans de telles applications, les propriétés que sont, entre autres, la stabilité thermique et/ou chimique, la dispersabilité (aptitude du produit à se disperser correctement dans un milieu donné), la compatibilité avec le milieu à colorer, la couleur intrinsèque, le pouvoir de coloration et le pouvoir opacifiant, constituent autant de critères particulièrement importants à prendre en considération dans le choix d'un pigment convenable.

15

La plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle posent cependant un problème. En effet, ils font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet de leur toxicité réputée très élevée.

20

On voit donc qu'il y a un besoin important de nouveaux pigments minéraux de substitution.

25

L'objet de la présente invention est de procurer de tels pigments, dans la gamme des rouges notamment et, plus particulièrement, dans la gamme du rouge bordeaux.

30

Dans ce but et selon un premier mode de réalisation, le procédé de l'invention pour la préparation d'un sulfure de terre rare de forme bêta, la terre rare étant le lanthane, le cérium, le praséodyme, le samarium ou le néodyme, est caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de la terre rare avec le sulfure d'hydrogène.

Selon un second mode de réalisation, le procédé est caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de la terre rare avec un mélange gazeux sulfurant à base de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.

35

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

On précisera tout d'abord que l'invention s'applique à la préparation d'un sulfure de lanthane, de cérium, de praséodyme, de samarium ou de néodyme mais aussi aux

sulfures mixtes, c'est à dire les sulfures de deux ou plusieurs terres rares du groupe donnés ci-dessus. En conséquence, tout ce qui est décrit par la suite pour un sulfure simple s'applique aussi aux sulfures mixtes

Dans le cas du premier mode de réalisation, le procédé est caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de la terre rare avec le sulfure d'hydrogène.

Selon le second mode de réalisation de l'invention, on utilise un mélange de ces deux gaz. On s'est aperçu qu'il était possible de moduler la couleur du sulfure en jouant sur la teneur en oxygène de ce sulfure. Cette teneur en oxygène peut être modifiée en jouant sur la teneur en sulfure de carbone dans le mélange gazeux. Ainsi, tous les autres paramètres de procédé étant égaux par ailleurs, une forte teneur en sulfure de carbone favorise l'obtention de sulfures à faibles teneurs en oxygène, c'est à dire de produits de couleurs plus claires du type bordeaux clair par exemple tandis qu'une plus forte teneur en sulfure d'hydrogène permet d'obtenir des produits à plus fortes concentrations en oxygène et donc de couleurs plus sombres.

Le gaz ou le mélange de gaz sulfurants peut être mis en oeuvre avec un gaz inerte comme l'argon ou l'azote.

Le composé de terre rare utilisé pour la réaction, dans ce second mode, est de préférence un carbonate ou un hydroxycarbonate. On peut aussi mentionner les nitrates. On pourrait aussi utiliser un oxyde de terre rare.

La réaction de sulfuration est conduite généralement à une température comprise entre 600°C et 1000°C, de préférence entre 600 et 800°C, notamment à 800°C ou au voisinage de cette température.

La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du sulfure désiré. A titre d'exemple, cette durée peut être comprise entre une et quatre heures environ.

A l'issue du chauffage, on récupère le sulfure formé. Si l'on souhaite obtenir un produit de granulométrie plus fine, celui-ci peut être désaggloméré. Une désagglomération dans des conditions douces, par exemple un broyage humide ou du type jet d'air en conditions douces, permet d'obtenir un sulfure présentant, notamment, une taille moyenne d'agrégats d'au plus 1,5µm.

Le sulfure de terre rare obtenu par les procédés de l'invention est un sulfure qui présente la forme cristallographique bêta. Par forme bêta, on entend ici et pour l'ensemble de la description, un composé de formule $Ce_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ dans laquelle x est compris entre 0 et 1, 0 étant exclu, cristallisant dans le système quadratique, groupe d'espace $I 4_1/acd$

Une caractéristique du sulfure obtenu par les procédés de l'invention réside dans le fait qu'il est constitué de cristallites entiers. Ces cristallites forment des agrégats et

ces agrégats constituent la poudre sous la forme de laquelle le sulfure se présente. Par cristallite entier, on entend un cristallite qui n'a pas été rompu ou brisé. Des cristallites peuvent en effet être brisés ou rompus lors d'un broyage. Les photos en microscopie électronique à balayage du produit de l'invention permettent de montrer que les
5 cristallites qui le constituent n'ont pas été brisés.

Les agrégats constituant le sulfure présente une taille moyenne d'au plus 1,5 μ m. Cette taille moyenne peut être d'au plus 1 μ m et plus particulièrement d'au plus 0,8 μ m. Pour l'ensemble de la description les caractéristiques de taille et de granulométrie sont mesurées par la technique de diffraction laser en utilisant un granulomètre du type
10 CILAS HR 850 (répartition en volume).

Il faut aussi noter que le sulfure obtenu par les procédés de l'invention est désagglomérable. Il peut ainsi ne pas se présenter directement sous forme d'agrégats de taille moyenne dans les valeurs données ci-dessus. Dans ce cas, les agrégats peuvent être agglomérés et/ou légèrement frittés et avoir une taille supérieure à ces
15 valeurs. Dans ce cas, une simple désagglomération dans des conditions douces permet d'obtenir des agrégats de taille moyenne d'au plus 1,5 μ m ou dans les gammes données précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, le sulfure se présente sous la forme d'une phase pure, il s'agit de la seule phase bêta telle que définie plus haut.

20 Le sulfure obtenu par les procédés de l'invention peut présenter en outre une teneur en oxygène variable. Cette teneur, exprimée en poids d'oxygène par rapport au poids de l'ensemble du sulfure, peut être d'au plus 0,8%.

Dans le cas où la terre rare est le cérium, le sulfure présente une couleur rouge bordeaux. Selon un mode particulier de réalisation, le sulfure de cérium présente une
25 coordonnée chromatique L* inférieure à 40 et un rapport b*/a* inférieur à 0,6. Les coordonnées chromatiques L*, a* et b* sont données ici et pour le reste de la description dans le système CIE 1976 (L*, a* et b*) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12, n° X08-14 (1983). Elles sont déterminées pour ce qui
30 concerne les mesures faites sur les produits et les plastiques au moyen d'un colorimètre commercialisé par la Société Pacific Scientific. La nature de l'illuminant est le D65. La surface d'observation est une pastille circulaire de 12,5 cm² de surface. Les conditions d'observations correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de 10°. Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

35 Différentes variantes de l'invention vont maintenant être décrites.

Selon une première variante, le sulfure, tel que décrit précédemment, comprend en outre une couche à base d'au moins un oxyde transparent, déposée à sa surface ou sa périphérie. On pourra se référer aussi en ce qui concerne un produit de ce type

comprenant une telle couche, à la demande de brevet français FR-A-2703999 au nom de la Demanderesse dont l'enseignement est incorporé ici.

5 Cette couche périphérique enrobant le sulfure peut ne pas être parfaitement continue ou homogène. Toutefois, de préférence, les sulfures selon ce mode de réalisation comprennent une couche de revêtement uniforme et d'épaisseur contrôlée d'oxyde transparent, et ceci de manière à ne pas altérer la couleur originelle du sulfure avant enrobage.

10 Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur le sulfure sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les rayons lumineux dans le domaine du visible, et ceci de manière à ne pas ou peu masquer la couleur intrinsèque d'origine dudit sulfure. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente description, doit être entendu comme couvrant également des oxydes du type hydraté.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

15 A titre d'exemple de tels oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de titane, le silicate de zirconium $ZrSiO_4$ (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon une variante préférée, la couche enrobante est à base de silice. De manière encore plus avantageuse, cette couche est essentiellement, et de préférence uniquement, constituée de silice.

20 Selon une autre variante, le sulfure peut comprendre en outre des atomes de fluor.

Dans ce cas, on pourra aussi se référer en ce qui concerne la disposition des atomes de fluor à la demande de brevet français FR-A-2706476 au nom de la Demanderesse dont l'enseignement est incorporé ici.

Le sulfure fluoré peut présenter au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les atomes de fluor sont distribués selon un gradient de concentration décroissant de la surface au coeur dudit sulfure.

30 - les atomes de fluor sont majoritairement répartis à la périphérie externe du sulfure. On entend ici par périphérie externe une épaisseur de matière mesurée à partir de la surface de la particule, de l'ordre de quelques centaines d'Angströms. On entend en outre par majoritairement que plus de 50% des atomes de fluor présents dans le sulfure se trouvent dans ladite périphérie externe.

35 - le pourcentage en poids des atomes de fluor présents dans le sulfure n'excède pas 10%, et de préférence 5%.

- les atomes de fluor sont présents sous la forme de composés fluorés ou sulfofluorés, en particulier sous la forme de fluorures de terres rares ou de sulfofluorures (thiofluorures) de terres rares.

Bien entendu, l'invention concerne aussi la combinaison des modes de réalisation qui ont été décrits précédemment. Ainsi, on peut envisager un sulfure comprenant une couche d'oxyde et comprenant en outre des atomes de fluor.

5 Les modes de préparation des sulfures selon ces variantes vont être décrits maintenant.

Pour la première variante décrite plus haut, c'est à dire pour le sulfure présentant une couche d'un oxyde transparent, le procédé de préparation peut consister à mettre en présence le sulfure tel qu'il a été obtenu après la réaction de sulfuration et un précurseur de l'oxyde transparent formant couche, et à précipiter cet oxyde. Les
10 procédés de précipitation des oxydes et les précurseurs à utiliser sont décrits notamment dans FR-A-2703999.

Dans le cas de la silice on peut mentionner la préparation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du sulfure qui est alors mis en suspension, et éventuellement d'une base, et en
15 introduisant ensuite l'alkyl-silicate, ou bien encore une préparation par réaction du sulfure, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

Dans le cas d'une couche à base d'alumine, on peut faire réagir le sulfure, un aluminate et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en faisant réagir le sulfure, un sel
20 d'aluminium et une base.

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension aqueuse du sulfure selon l'invention et un sel de titane d'une part tel que $TiCl_4$, $TiOCl_2$ ou $TiOSO_4$, et une base d'autre part. On peut aussi opérer par exemple
25 par hydrolyse d'un titanate d'alkyle ou précipitation d'un sol de titane.

Enfin, dans le cas d'une couche à base d'oxyde de zirconium, il est possible de procéder par cohydrolyse ou coprécipitation d'une suspension du sulfure en présence d'un composé organométallique du zirconium, par exemple un alcoxyde de zirconium comme l'isopropoxyde de zirconium.

30 Le procédé de préparation du sulfure selon la seconde variante, sulfure comprenant des atomes de fluor, met en oeuvre une fluoration.

La fluoration peut être opérée selon toute technique connue en soi en mettant en présence le sulfure tel qu'il a été obtenu après la réaction de sulfuration et un agent fluorant.

35 En particulier, l'agent fluorant peut être liquide, solide ou gazeux. De préférence, on opère sous des conditions de traitement où l'agent fluorant est liquide ou gazeux.

A titre d'exemples d'agents fluorants convenant pour la mise en oeuvre du traitement selon l'invention, on peut plus particulièrement citer le fluor F_2 , les fluorures

d'alcalins, le fluorure d'ammonium, les fluorures de gaz rares, le fluorure d'azote NF_3 , le fluorure de bore BF_3 , le tétrafluorométhane, l'acide fluorhydrique HF.

Dans le cas d'un traitement sous atmosphère fluorante, l'agent fluorant peut être utilisé pur ou en dilution dans un gaz neutre, par exemple de l'azote.

5 Les conditions de réaction sont choisies de préférence de manière telle que ledit traitement n'induit une fluoration qu'en surface du sulfure (conditions douces). A cet égard, la conduite d'une fluoration jusqu'au coeur du sulfure n'apporte pas de résultats substantiellement améliorés par rapport à une fluoration essentiellement de surface. D'une manière pratique, on peut suivre et contrôler expérimentalement le degré
10 d'avancement de la réaction de fluoration, par exemple en mesurant l'évolution de la prise de masse des matériaux (prise de masse induite par l'introduction progressive du fluor).

L'agent de fluoration peut être plus particulièrement le fluorure d'ammonium.

15 Comme on l'a indiqué plus haut, on peut envisager de préparer un sulfure combinant les caractéristiques constitutives des différents modes de réalisations : la couche d'oxyde et la présence d'atomes de fluor. Pour obtenir les combinaisons de ces modes de réalisation, on combine les procédés de préparation qui viennent d'être décrits.

20 Ainsi, le traitement de fluoration peut se faire dans une première étape, puis, dans un deuxième temps, on met en contact le sulfure ainsi traité et un précurseur de l'oxyde transparent, et on précipite l'oxyde transparent sur ledit sulfure.

25 Un autre procédé est aussi envisageable. Dans ce cas, dans une première étape, on met en contact le sulfure et un précurseur de l'oxyde transparent puis on précipite l'oxyde transparent sur ledit sulfure et enfin, dans une dernière étape, on effectue le traitement de fluoration.

Le sulfure de l'invention tel qu'obtenu après réaction avec le gaz ou le mélange sulfurant, peut être traité de manière à y déposer un composé du zinc. Ce dépôt peut se faire par réaction d'un précurseur du zinc avec l'ammoniaque ou un sel d'ammonium. On pourra se référer pour ce traitement à la demande de brevet français FR-A-2741629
30 dont l'enseignement est incorporé ici. On rappelle ci-dessous quelques points essentiels de ce traitement.

Le précurseur du zinc peut être un oxyde ou un hydroxyde de zinc que l'on utilise en suspension. Ce précurseur peut être aussi un sel de zinc, de préférence un sel soluble. Ce peut être un sel d'acide inorganique comme un chlorure, ou encore un sel
35 d'acide organique comme un acétate.

Pour le dépôt du composé du zinc, la mise en contact entre le sulfure, le précurseur du zinc, l'ammoniaque et/ou le sel d'ammonium se fait en présence d'un alcool. L'alcool utilisé est généralement choisi parmi les alcools aliphatiques tel que par

exemple le butanol ou l'éthanol. L'alcool peut, en particulier, être apporté avec le précurseur du zinc sous forme d'une solution alcoolique de zinc.

Selon une autre variante intéressante, on peut mettre en contact le sulfure, le précurseur du zinc, l'ammoniaque et/ou le sel d'ammonium en présence d'un dispersant.

5 Ce dispersant a pour but d'éviter l'agglomération des particules de sulfure formant support lors de leur mise en suspension pour les traitements décrits ci-dessus. Il permet aussi de travailler dans des milieux plus concentrés. Il favorise la formation d'une couche de dépôt homogène sur l'ensemble des particules.

10 Ce dispersant peut être choisi dans le groupe des dispersants par effet stérique et notamment des polymères hydrosolubles ou organosolubles non ioniques. On peut citer comme dispersant la cellulose et ses dérivés, les polyacrylamides, les oxydes de polyéthylène, les polyéthylène glycols, les polyoxypropylène glycols polyoxyéthylénés, les polyacrylates, les alkyl phénols polyoxyéthylénés, les alcools à longues chaînes polyoxyéthylénés, les polyvinylalcools, les alkanolamides, les dispersants du type
15 polyvinylpyrrolidone, les composés à base de gomme xanthane.

Le sulfure décrit possède un pouvoir de coloration et un pouvoir couvrant et, de ce fait, convient à la coloration de nombreux matériaux, tels que plastiques, peintures et autres.

20 Ainsi, et plus précisément, il peut être utilisé dans la coloration de polymères pour matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de
25 méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrate de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles le sulfure convient également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment
30 les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

On peut également mettre en oeuvre le sulfure dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

35 Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre le sulfure directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, le mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en

prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de l'introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

Ainsi, les produits selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 20 à 70% dans le cas d'un concentré.

Les produits de l'invention peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthyllique ou éthyllique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formalpolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines époxy; les résines silicones.

Généralement, les produits sont mis en oeuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

En outre, les produits selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les teintures, dans les cuirs pour le finissage de ceux-ci et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques et les glaçures.

Les produits de l'invention peuvent aussi être utilisés dans la coloration des matériaux à base de ou obtenu à partir d'au moins un liant minéral.

Ce liant minéral peut être choisi parmi les liants hydrauliques, les liants aériens, le plâtre et les liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté.

Par liants hydrauliques, on entend les substances ayant la propriété de faire prise et de durcir après addition d'eau en formant des hydrates insolubles dans l'eau. Les produits de l'invention s'appliquent tout particulièrement à la coloration des ciments et bien entendu des bétons fabriqués à partir de ces ciments par addition à ceux-ci d'eau, de sable et/ou de graviers.

Dans le cadre de la présente invention, le ciment peut, par exemple, être du type alumineux. On entend par là tout ciment contenant une proportion élevée soit d'alumine

en tant que telle soit d'aluminate soit des deux. On peut citer à titre d'exemple les ciments à base d'aluminate de calcium, notamment ceux du type SECAR.

Le ciment peut aussi être du type silicate et plus particulièrement à base de silicate de calcium. On peut donner à titre d'exemple les ciments PORTLAND et, dans ce type de ciments, les Portland à prise rapide ou très rapide, les ciments blancs, ceux résistants aux sulfates ainsi que ceux comprenant des laitiers de hauts-fourneaux et/ou des cendres volantes et/ou du méta-kaolin.

On peut aussi mentionner les ciments à base d'hémihydrate, de sulfate de calcium ainsi que les ciments magnésiens dits ciments de Sorel.

Les produits de l'invention s'utilisent aussi à la coloration des liants aériens, c'est à dire des liants durcissant à l'air libre par l'action du CO₂, du type oxyde ou hydroxyde de calcium ou de magnésium.

Les produits de l'invention s'utilisent enfin à la coloration du plâtre et des liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté (CaSO₄ et CaSO₄, 1/2H₂O).

Enfin, l'invention concerne des compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenu à partir d'au moins un liant minéral, qui comprennent comme pigment colorant, un sulfure tel que défini plus haut ou obtenu par des procédés du type décrit ci-dessus.

Des exemples vont maintenant être donnés. Dans ces exemples, la granulométrie a été déterminée selon la technique précitée. On précise en plus que la mesure a été effectuée sur une dispersion du produit dans une solution aqueuse à 0,05% en poids d'hexamétaphosphate de sodium et qui a préalablement subi un passage à la sonde à ultra-sons (sonde avec embout de 13mm de diamètre, 20KHz, 120W) pendant 3 minutes.

EXEMPLE 1

Synthèse de $\beta\text{-Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,17}\text{S}_{0,83}$ (sulfure rouge clair)

Mode opératoire :

16 g d'hydroxycarbonate de cérium (Ce(OH)CO₃) comportant 70,7% de CeO₂ ont été calcinés sous un flux d'H₂S (débit = 10l/h) et de CS₂ (débit = 1,4l/h) selon le profil de température suivant : montée en température jusqu'à 800°C à la vitesse de 8°C/mn, puis palier de 1 heure à cette température.

Résultats :

On obtient 13 g de produit de formule donnée ci-dessus (une seule phase présente selon les clichés de RX) avec une teneur massique en oxygène de 0,15% (déterminée grâce au paramètre de maille).

La granulométrie obtenue est de 0,74µm ($\sigma/m = 0,49$).

Les couleurs déterminées dans le système CIE Lab sont :

$$L/a^*/b^* = 38,9/36,3/16,7$$

Les absorptions à 400 et 700nm sont les suivantes :

$$R400/R700 = 5,06/65,63.$$

10 g du pigment ainsi synthétisé sont mélangés en cube tournant à 2 kg d'un polypropylène de référence ELTEX ® PHV 001. Le mélange est ensuite injecté à 220°C à l'aide d'une presse à injecter KAPSA modèle Protoject 10/10 avec un cycle de 41 s. Le moule est maintenu à la température de 35°C.

On obtient ainsi une éprouvette parallélépipédique à double épaisseur (2 et 4 mm).

10 On observe que le pigment se disperse bien. Les coordonnées chromatiques et les absorptions, mesurées sur la partie épaisse de la plaquette, sont les suivantes:

$$L/a^*/b^* = 33,5/39,6/20,6$$

$$R400/R700 = 2,4/60,2.$$

15 EXEMPLE 2

Synthèse de $\beta\text{-Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,8}\text{S}_{0,2}$ (sulfure rouge foncé)

Mode opératoire :

14 g d'hydroxycarbonate de cérium ($\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$) comportant 70,7% de CeO_2 ont été calcinés sous un flux d' H_2S (débit = 10l/h) selon le profil de température suivant : montée en température jusqu'à 800°C à la vitesse de 8°C/mn, puis palier de 3 heures à cette température.

Résultats :

On obtient 11,2 g de produit de formule donnée ci-dessus (une seule phase présente selon les clichés de RX) avec une teneur massique en oxygène de 0,69% (déterminée grâce au paramètre de maille).

La granulométrie obtenue est de 0,76 μm ($\sigma/m = 0,44$).

Les couleurs et les absorptions déterminées dans le système CIE Lab sont :

$$L/a^*/b^* = 36,1/27,4/12$$

$$R400/R700 = 5,06/64,35.$$

30 Après injection dans du polypropylène dans les conditions de l'exemple 1, les couleurs et absorptions deviennent :

$$L/a^*/b^* = 29,7/31,4/16,4$$

$$R400/R700 = 2,05/59,5.$$

35 Les exemples suivants concernent des produits ayant subi après leur préparation des traitements complémentaires pour obtenir une couche d'un oxyde transparent, pour déposer du zinc et du fluor.

Le traitement pour le dépôt de la couche d'oxyde et l'introduction de zinc est le suivant.

La polyvinylpyrrolidone (PVP) est dissoute dans l'éthanol.

5 A cette solution est ajouté le sulfure de cérium fluoré, ensuite la solution d'ammoniaque, enfin le précurseur du zinc. Le silicate d'éthyle est introduit de façon continue pendant deux heures. Après la fin d'introduction du silicate d'éthyle, on effectue un mûrissement de deux heures. Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'éthanol par filtration puis séchées à 50°C pendant douze heures.

10 EXEMPLE 3

Cet exemple concerne le produit de l'exemple 2.

On utilise les réactifs dans les proportions suivantes :

| | g de produit/kg de suspension |
|---|-------------------------------|
| β -Ce ₁₀ S ₁₄ O _{0.8} S _{0.2} | 200 |
| Ethanol (95%) | 643 |
| Ammoniaque (32%) | 100 |
| Oxyde de zinc | 20 |
| Silicate d'éthyle | 32 |
| PVP K10 (Société Aldrich) Mw=10000 | 5 |

15 Le sulfure de cérium utilisé a été préalablement fluoré de la manière suivante. 10g de produit sont introduits dans 100ml d'une solution de fluorure d'ammonium (5% en masse par rapport à β -Ce₁₀S₁₄O_{0.8}S_{0.2}).

Par ajout d'une solution d'ammoniaque, on porte le pH du mélange à 8 et on laisse le milieu sous agitation pendant une heure. Le produit est ensuite filtré, puis séché dans un dessiccateur sous vide.

On traite le produit ainsi obtenu en mettant en oeuvre les conditions opératoires données plus haut en utilisant l'ammoniaque.

Le produit obtenu présente les coordonnées chromatiques suivantes après injection dans du polypropylène

25 $L^*/a^*/b^*=36/20/10$

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne le produit de l'exemple 1.

On utilise les réactifs dans les proportions suivantes :

30

| | g de produit/kg de suspension |
|---|-------------------------------|
| β -Ce ₁₀ S ₁₄ O _{0.17} S _{0.83} | 200 |
| Ethanol (95%) | 643 |
| Ammoniaque (32%) | 100 |
| Oxyde de zinc | 20 |
| Silicate d'éthyle | 32 |
| PVP K10 (Société Aldrich) Mw=10000 | 5 |

Le sulfure de cérium utilisé a été préalablement fluoré de la manière suivante. 10g de produit sont introduits dans 100ml d'une solution de fluorure d'ammonium (5% en masse par rapport à β -Ce₁₀S₁₄O_{0.17}S_{0.83}).

- 5 Par ajout d'une solution d'ammoniaque, on porte le pH du mélange à 8 et on laisse le milieu sous agitation pendant une heure. Le produit est ensuite filtré, puis séché dans un dessiccateur sous vide.

On traite le produit ainsi obtenu en mettant en oeuvre les conditions opératoires données plus haut en utilisant l'ammoniaque.

- 10 Le produit obtenu présente les coordonnées chromatiques suivantes après injection dans du polypropylène

$$L^*/a^*/b^*=38/33/15$$

REVENDICATIONS

- 5 1- Procédé de préparation d'un sulfure de terre rare de forme bêta, la terre rare étant le lanthane, le cérium, le praséodyme, le samarium ou le néodyme, caractérisé en ce qu'on fait réagir un carbonate ou un hydroxycarbonate de la terre rare avec le sulfure d'hydrogène.
- 10 2- Procédé de préparation d'un sulfure de terre rare de forme bêta, la terre rare étant le lanthane, le cérium, le praséodyme, le samarium ou le néodyme, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de la terre rare avec un mélange gazeux sulfurant à base de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.
- 15 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé de terre rare est un carbonate ou un hydroxycarbonate.
- 4- Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on modifie la teneur en oxygène du sulfure préparé, en faisant varier la teneur en sulfure de carbone dans le
20 mélange gazeux.
- 5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction à une température comprise entre 600°C et 800°C.
- 25 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on met en présence, d'une part, le sulfure obtenu après réaction avec le gaz ou le mélange sulfurant et, d'autre part, un précurseur d'un oxyde transparent, et on précipite cet oxyde.
- 30 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on met en présence avec un agent fluorant le sulfure obtenu après réaction avec le gaz ou le mélange sulfurant .
- 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on dépose sur le
35 sulfure obtenu après réaction avec le gaz ou le mélange sulfurant, un composé du zinc par réaction d'un précurseur du zinc avec l'ammoniaque ou un sel d'ammonium.

9- Utilisation comme pigment colorant d'un sulfure obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.

5 10- Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral, caractérisées en ce qu'elles sont préparées par utilisation d'un sulfure obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 8.