

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 juillet 2006 (06.07.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/070108 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09C 1/62 (2006.01) *C09C 3/08* (2006.01)
C09C 1/66 (2006.01) *C09C 3/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/003224

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2005 (21.12.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0413727 22 décembre 2004 (22.12.2004) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **TOYAL EUROPE** [FR/FR]; Usine du Pont du Roy, Route de Les-cun, F-64490 Accous (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **MORVAN, Fabrice** [FR/FR]; 4, rue des Gaves, F-64400 Oloron Sainte Marie (FR).

(74) Mandataires : **SUEUR, Yvette** etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

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

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METAL PIGMENT COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE PIGMENTS METALLIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a metal pigment composition, and a method for preparing same. The composition consists of metal particles (Pf) and a liquid, the liquid being a fatty acid ester R'-COOR, wherein R' is a saturated or unsaturated aliphatic group having 9 to 20 carbon atoms, and R is an alkyl having 1 to 8 carbon atoms. The composition is obtained by a method which consists in introducing the starting particles of metal (Pi) into a carrier liquid and in subjecting the resulting mixture to grinding, said liquid carrier being said fatty acid ester. The invention is useful for preparing paints, inks, plastic materials, cosmetic compositions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de pigments métalliques, et un procédé pour leur préparation. La composition est constituée par des particules métalliques Pf et un liquide, le liquide étant un ester d'un acide gras R'-COOR dans lequel R' est un groupe aliphatique saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, et R est un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone. Elle est obtenue par un procédé qui consiste à introduire des particules initiales du métal (Pi) dans un liquide support et à soumettre le mélange ainsi obtenu à un broyage, ledit liquide support étant ledit ester d'acide gras. Utilisations : élaboration de peintures, d'encre, de matières plastiques, de compositions cosmétiques.

WO 2006/070108 A1

Composition de pigments métalliques

La présente invention concerne une composition de pigments métalliques, notamment de pigments d'aluminium, pour la préparation de peintures métallisées.

La technique utilisée classiquement dans l'industrie
5 pour la préparation de compositions de pigments métalliques destinées à la préparation de peintures métallisées consiste à introduire le métal sous forme de particules dans du white spirit, et de soumettre la suspension à un broyage en présence d'un agent lubrifiant, du type acide gras. Cette
10 technique est décrite notamment dans US-2 002 891. Cette technique permet d'obtenir des pigments ayant de bonnes propriétés. Cependant, elle présente un inconvénient majeur en raison de la grande volatilité et de la toxicité du white spirit, qui en outre n'est pas biodégradable.

15 EP-0 936 253 décrit un procédé de préparation de composition de particules métalliques consistant à broyer des particules du métal dans un milieu constitué par le produit d'estérification d'une huile végétale et contenant un acide gras comme lubrifiant. Le milieu comprend essentiellement un
20 mélange d'esters des divers acides gras qui constituent l'huile végétale utilisée comme source d'esters. Cette technique apporte des avantages par rapport à l'utilisation de white spirit, puisque les esters d'acide gras ne sont ni volatils, ni toxiques, et en outre ils sont biodégradables.
25 Cependant, l'utilisation comme support de broyage des particules métalliques, d'un mélange d'esters d'huile végétale et d'un acide gras comme lubrifiant présente certains inconvénients. D'une part, elle favorise l'agglomération des particules lors du vieillissement de la pâte pigmentaire qui les
30 contient, lors de son stockage. Or l'utilisation pour la fabrication d'une peinture métallisée d'une composition de particules métalliques ayant un degré d'agglomération des particules métalliques plus élevé provoque une diminution de l'aspect "métallisé" de la peinture et une augmentation de
35 la densité de la couleur associée. En effet, l'agglomération des particules métalliques diminue la surface réfléchissante

développée par les pigments qui perdent donc leur force teintante : dans une composition de vernis coloré qui contient lesdites particules, lesdits pigments dégradent par conséquent moins la couleur du vernis qui les contient.

5 D'autre part, la présence de l'acide gras en plus des esters d'acide gras dans la composition de particules limite l'efficacité du broyage en assurant un rôle lubrifiant supplémentaire. En outre, après le broyage, la récupération du solvant support de broyage en vue de son recyclage
10 nécessite une distillation.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions de pigments métalliques qui ne présentent pas les inconvénients des compositions de l'art antérieur, ainsi qu'un procédé pour leur fabrication.

15 Le procédé selon l'invention pour la préparation d'une composition de pigments métalliques, consiste à introduire des particules initiales du métal (Pi) dans un liquide support et à soumettre le mélange ainsi obtenu à un broyage. Il est caractérisé en ce que le liquide support est
20 constitué par un ester d'un acide gras R'-COOR dans lequel R' est un groupe aliphatique saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, et R est un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Parmi les ester R'-COOR, on préfère ceux dans lesquels
25 R' est un groupe saturé C_nH_{2n+1} , n étant compris entre 9 et 20, et plus particulièrement ceux dans lesquels $9 \leq n \leq 17$. A titre d'exemple, on peut citer le caprate de méthyle, le laurate de méthyle, le myristate de méthyle, le palmitate de méthyle et le stéarate de méthyle.

30 Le procédé peut être mis en œuvre pour la préparation de compositions de pigments métalliques dans lesquelles le métal est choisi parmi l'aluminium, le cuivre, le zinc, l'étain, l'or, l'argent, les alliages de ces métaux, ainsi que les aciers inoxydables et le bronze. Il est particuliè-
35 rement intéressant pour la préparation de compositions de pigments d'aluminium qui sont utilisées notamment pour la préparation de peintures métallisées.

Les particules de métal Pi peuvent être sous forme de poudres quelconques, constituées par des particules essentiellement sphériques ou non, ou par des bâtonnets. Elles peuvent également être formées par des feuilles minces, 5 telles que les feuilles d'aluminium. Dans le cas de l'aluminium, on peut utiliser en particulier des poudres constituées par des particules dont la teneur en aluminium métal est d'au moins 99% en masse, ayant une dimension moyenne de 0,1 à 500 µm. A titre d'exemple, on peut citer les particules d'aluminium commercialisées par les sociétés Toyal 10 Europe SA, Toyal America Inc. ou Toyo Aluminium K.K. sous les dénominations "grade 406S", "grade 409S" et "grade 432.

De préférence, le mélange soumis au broyage contient de 1 à 10 kg de liquide support pour 1 kg de particules Pi.

15 Le broyage a pour but de déformer plastiquement les particules métalliques initiales Pi qui, d'une forme plus ou moins sphérique ou d'une forme de film, se transforment en particules Pf qui ont un facteur de forme (représentant le rapport de l'épaisseur moyenne au diamètre transversal 20 moyen), compris entre 1/5 et 1/1000. De telles particules peuvent se présenter sous forme de paillettes, de disques ou de flocons plus ou moins réguliers. La forme et la dimension des particules Pf dépend de l'efficacité du broyage. Un broyage moins efficace donne des particules Pf régulières de 25 plus grandes dimensions. Si le broyage est plus efficace, éventuellement dans des conditions de surbroyage, les particules en cours de formation sont cassées et donnent des particules finales Pf de dimensions plus petites, et éventuellement plus irrégulières.

30 La durée du broyage est généralement comprise entre 1 h et 20 h. Elle est adaptée en fonction de l'énergie développée par le dispositif de broyage, de la nature des particules Pi et du résultat souhaité. Le choix de la durée de broyage est à la portée de l'homme de métier.

35 A la fin de l'étape de broyage, la teneur en ester d'acide est ajustée à une valeur comprise entre 30 et 90% en masse pour former une composition constituée par des particules métalliques Pf et l'ester d'acide gras, qui est

directement utilisable pour les diverses applications envisagées, et qui peut être conservée jusqu'à son utilisation. L'ajustage peut être effectué en soumettant le mélange obtenu après broyage à l'action d'un filtre presse pour éliminer
5 l'excédent de liquide support, ou en ajoutant de l'ester d'acide gras par malaxage si la teneur est insuffisante.

Un autre objet de l'invention est une composition de pigments métalliques constituée par des particules métalliques Pf et un liquide, caractérisée en ce que le liquide est
10 un ester d'un acide gras $R'-COOR$ dans lequel R' est un groupe aliphatique saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, et R est un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Les compositions contenant un ester dont le substituant
15 R est un groupement méthyle et le substituant R' est un groupement alkyle saturé ayant de 9 à 17 atomes de carbone sont particulièrement préférées.

La teneur en ester d'une composition selon l'invention est comprise de préférence entre 30 et 90% en masse.

20 Les particules métalliques Pf sont des particules anisotropes ayant des dimensions moyennes inférieures ou égales à 500 μm , et un facteur de forme compris entre 1/5 et 1/1000. De préférence, les particules Pf sont du type paillettes, avec un diamètre transversal moyen inférieur ou
25 égal à 500 μm et une épaisseur moyenne inférieure ou égale à 3 μm .

Une composition de pigments métalliques selon la présente invention peut être utilisée dans divers domaines techniques. Par exemple, elle peut être utilisée pour la
30 formulation d'une peinture métallisée destinée notamment à l'industrie automobile, ou pour la formulation de peintures industrielles. Une composition de pigments métalliques selon l'invention peut en outre être utilisée pour la formulation d'une encre d'impression ou d'une matière plastique à aspect
35 métallisé. En outre, une composition de pigments selon l'invention peut être utilisée pour l'élaboration d'une composition cosmétique à aspect métallisé.

Lorsqu'une composition de pigment selon l'invention est utilisée pour l'élaboration d'une peinture métallisée, la forme et la dimension des particules Pf a une influence sur l'aspect de la peinture finale. De manière générale, toutes
5 choses étant égales par ailleurs :

- une augmentation du diamètre transversal moyen des particules induit une augmentation de la brillance d'une peinture à laquelle les particules sont intégrées ;
- une diminution du diamètre transversal moyen provoque un
10 pouvoir couvrant plus élevé qui dégrade davantage la couleur associée à la peinture ;
- l'augmentation de la régularité des particules augmente la brillance de la peinture qui les contient, alors qu'une forte irrégularité donne des peintures ternes ;
- 15 • une augmentation de la proportion des particules favorise l'aspect métallisé de la peinture.

La présente invention est décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

20 Les produits utilisés sont les suivants :

- Poudre d'aluminium conventionnelle, non sphérique, désignée ci-après par Al-05 ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$, Al > 99,7%) ;
- Poudre d'aluminium conventionnelle, non sphérique, désignée ci-après par Al-10 ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$, Al > 99,7%) ;
- 25 • laurate de méthyle commercialisé sous la dénomination Radia 7118 par la société Oléon ;
- Vernis nitrocellulosique incolore, commercialisé par la société Novion sous la dénomination NS813 ;
- Vernis nitrocellulosique bleu, obtenu par mélange de
30 vernis nitrocellulosique NS813 et de bleu de phtalocyanine ;
- Mélange d'acides gras à forte teneur en acide oléique (90%) commercialisé par la société Oléon sous la dénomination Radiacid 294.

35 Dans les divers exemples,

- le broyage a été effectué dans un broyeur cylindrique ayant un diamètre de 50 mm et une profondeur interne de

200 mm, et contenant 39,2 kg de billes d'acier ayant un diamètre inférieur à 10 mm ;

- la préparation des vernis est effectuée dans un mélangeur présentant un mouvement de type planétaire, commercialisé par la société Kurabo sous la dénomination MS NSB 350N.

Exemple 1

Préparation de compositions de pigments d'aluminium

On a introduit dans un broyeur, une quantité n_A de poudre d'aluminium P_i , une quantité n_L de laurate de méthyle, et l'on a soumis au broyage pendant une durée de 8 heures à 28 t/min.

A l'issue du broyage, on a obtenu une boue qui a été tamisée sur des tamis d'ouverture 25 μ m, puis filtrée sur un filtre à plaque. La pâte obtenue après filtration a été homogénéisée à l'aide d'un malaxeur à pales du type sigma, avec addition d'ester pour ajuster le taux d'ester à 65%.

L'essai a été répété en modifiant la nature et la quantité de la poudre d'aluminium P_i , et la quantité d'ester, pour obtenir les échantillons BR03 et BR06, selon le tableau 1.

Tableau 1

Echantillon	P_i	n_A (g)	n_L (g)
BR03	Al-05	802	2350
BR06	Al-10	892	6200

On a reproduit le mode opératoire particulier de l'échantillon BR06, pour préparer les échantillons BR07 à BR011, mais en utilisant pour BR07, le liquide récupéré après l'étape de tamisage-filtrage de l'échantillon BR06, et en utilisant ensuite, pour la préparation de chacun des échantillons BR_n ($n = 8$ à 11), le liquide récupéré après l'étape de tamisage-filtrage de l'échantillon $BR(n-1)$.

A titre comparatif, on a reproduit le mode opératoire de l'exemple 1, mais en utilisant comme liquide support de broyage, d'une part un mélange de white spirit (n_W , en g) et

de Radiacid (n_R , en g) (Ech. BR01-C, BR05-C) et d'autre part un mélange de laurate d'éthyle (n_L , en g) et de Radiacid (n_R , en g) (Ech. BR02-C). Les conditions particulières sont indiquées dans le tableau 2 suivant.

Tableau 2

Ech.	Pi	n_A (g)	n_W (g)	N_R (g)	N_L (g)
BR01-C	Al-05	802	2350	124	-
BR02-C	Al-05	802	-	124	2350

- 5 La granulométrie avant tamisage de divers échantillons a été déterminée. On a dispersé 0,32 g d'un échantillon dans 8 mL de butyl glycol, puis on a redispersé le mélange obtenu dans 40 mL d'éthanol. Après homogénéisation à la spatule, on a soumis le mélange à des ultra-sons (60 Hz) pendant 3 min.
- 10 Le mélange a ensuite été caractérisé à l'aide d'un granulomètre de type Malvern Mastersizer 2000, équipé du module de mesure en voie liquide Hydro 2000 S.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 3 suivant.

Tableau 3

Ech.	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
BR01-C	7,9	15,7	28,4
BR03	6,2	12,8	24,0
BR02-C	10,2	19,5	34,3
BR06	15,0	24,9	40,9
BR07	14,8	24,4	39,7
BR08	14,2	23,4	38,2
BR09	15,1	24,9	40,5
BR10	15,5	25,5	41,6
BR11	14,0	23,0	37,4

- La comparaison des résultats pour les échantillons BR06
 15 à BR11 selon l'invention montrent que l'utilisation du liquide support de broyage recyclé ne dégrade pas la granulométrie des pigments.

La comparaison des résultats obtenus pour BR01-C et pour BR03 montre que la répartition des dimensions de

particules est sensiblement équivalente lorsque le mélange "white spirit+Radiacid" de l'art antérieur (Ech. BR01-C) est remplacé par l'ester selon l'invention (Ech. BR03).

La comparaison des valeurs d_{50} obtenues pour BR03 et
5 pour BR02-C indique des particules plus grosses lorsque le liquide support de broyage est un mélange de laurate de méthyle et Radiacid. Il se confirme ainsi que, lorsque le liquide de support de broyage est un ester d'acide gras, la présence d'acide gras diminue l'efficacité du broyage, au-
10 quel cas les particules subissent une déformation les faisant croître sans subir de rupture. Le broyage se fait alors sans surbroyage, c'est-à-dire sans génération de paillettes de faible granulométrie obtenues par rupture de paillettes de plus grande taille.

15

Exemple 2

Evaluation du pouvoir couvrant des pigments

Une composition de vernis est préparée de la manière suivante. On disperse 1,5 g d'un échantillon de composition de pigments dans 48,5 g de vernis nitrocellulosique bleu, et
20 on homogénéise le mélange dans un mélangeur. Le vernis coloré ainsi obtenu est appliqué sur une feuille de papier.

Un vernis bleu a ainsi été préparé d'une part avec la composition de pigments selon l'invention BR03, et d'autre part avec les compositions de pigments de l'art antérieur
25 BR01-C et BR02-C.

Après application des vernis respectifs sur une feuille de papier, le pouvoir couvrant a été évalué en observant par transparence la lumière transmise à travers chacune des feuilles de papier enduites. L'on a ainsi constaté que :

- 30 • le vernis obtenu à partir de la composition de pigments BR03 a un pouvoir couvrant identique à celui du vernis obtenu à partir de la composition BR01-C, ce qui confirme que le mélange white spirit-acide gras en tant que liquide support de broyage peut avantageusement
35 être remplacé par un ester d'acide gras ;
- le vernis obtenu à partir de BR02-C a un pouvoir couvrant moindre que le vernis obtenu à partir de BR03.

Ce résultat confirme que le laurate de méthyle assure un rôle de lubrifiant lors du broyage, et que l'addition d'un acide gras donne un pouvoir lubrifiant global très élevé, qui tend à limiter l'efficacité du broyage et à donner des particules de plus grandes dimensions. La composition de vernis qui contient les pigments issus de BR02C a par conséquent un pouvoir couvrant moindre que la composition de vernis qui contient les pigments issus de BR03.

10

Exemple 3

Tests de vieillissement

On a comparé le comportement dans le temps de diverses composition de pigments selon l'invention (BR03, BR06, BR09, BR11), et de la composition de pigment BR02-C de l'art antérieur. La comparaison a été faite par un test de vieillissement accéléré, selon la procédure suivante.

Pour chaque composition de pigments, on a préparé deux échantillons que l'on a conservés respectivement à une température de 4°C, c'est-à-dire dans des conditions dans lesquelles il est admis que la composition n'évolue pas, et à 50°C, ce qui est supposé provoquer un vieillissement accéléré.

Au cours du vieillissement, on a prélevé une partie de chacun des échantillons après 3 mois, 6 mois et 9 mois, et on a préparé à partir de chaque partie prélevée, un vernis nitrocellulosique bleu selon le mode opératoire de l'exemple 2.

Il est connu que, dans une composition de pigments, les pigments ont tendance à s'agglomérer au cours du temps, et qu'une augmentation du taux d'agglomération des pigments dans une composition de pigments augmente l'intensité de la coloration d'une peinture qui contient une telle composition de pigments, au détriment de la force teintante des pigments.

L'évolution de la force teintante des pigments a été évaluée dans le système colorimétrique CIELab 1976 exprimé en coordonnées polaires [h, C, L], à l'aide du paramètre C

qui renseigne sur la saturation d'une couleur. Plus le paramètre C est grand, plus la couleur est saturée et pure. Plus le paramètre C est faible, plus la couleur est dégradée et tend vers le gris. Ainsi, si l'on compare deux compositions
 5 de vernis ayant la même teinte bleue (même paramètre h), le paramètre C sera plus faible pour le vernis dans lequel les pigments seront moins agglomérés et auront une force teintante supérieure.

Les valeurs obtenues à l'aide d'un dispositif Minolta
 10 CR300 sont données dans le tableau 4 suivant. $\Delta C = C_{\text{référence}} - C_t$, C_t étant la valeur mesurée après un temps de vieillissement t.

Tableau 4

	ΔC (3 mois)	ΔC (6 mois)	ΔC (9 mois)
BR02-C	-0,72	-0,62	-0,65
BR03	-0,10	0,00	-0,16
BR06	0,01	0,01	0,04
BR09	0,11	0,08	-0,03
BR11	-0,03	-0,11	0,24

Il apparaît ainsi que, pour l'échantillon BR03 selon l'invention, C varie très peu jusqu'à 9 mois, contrairement
 15 à ce qui est observé pour l'échantillon BR02-C selon l'art antérieur, qui contient de l'acide oléique. La simple observation visuelle de supports enduits des compositions de vernis respective confirme ce résultat. L'on constate également que pour les autres échantillons selon l'invention
 20 (BR06, BR09 et BR11), C ne varie pratiquement pas pendant les 9 mois du test de vieillissement.

Exemple 4

L'influence des pigments sur divers paramètres d'une laque de finition brillante a été évaluée

25 Une composition de peinture désignée ci-après par JB 042, présentant un séchage « chimique », est préparée de la manière suivante. On a mélangé 20,0 g d'un échantillon de

la composition de pigments BR03 préparé selon l'exemple 1, avec un mélange de constituants comprenant 71,67 g d'une résine alkyde-uréthane commercialisée sous la dénomination Lixothan UAL 55.55 BT, 1,45 g de siccatifs combinés commercialisés sous la dénomination Octa Soligen 161/D60, 1,2 g d'agents anti-peaux commercialisés sous la dénomination Exkin 518, et 5,68 g de white spirit. La composition de peinture ainsi obtenue a été homogénéisée à l'aide d'un mélangeur.

- 10 Un mélange de référence désigné ci-après par JB 041 a été préparé de façon similaire en remplaçant la composition de pigments BR03 par la composition de pigments de l'art antérieur BR01-C définie dans le tableau 2 ci-dessus.

Brillance

- 15 Les peintures métallisées JB 042 et JB 041 ont été appliquées avec une épaisseur de film humide de 150 µm sur une plaque métallique. La brillance du film de peinture a été évaluée sous un angle de 60° et de 85° à différents temps d'observation. Les résultats sont indiqués dans le tableau 5 suivant. J+1, J+7 et J+30 désignent le moment de l'observation, c'est-à-dire respectivement 1 jour, 7 jours et 30 jours après le dépôt du film de peinture.

Tableau 5

	J+1		J+7		J+30	
	60°	85°	60°	85°	60°	85°
JB 041	58,5	66,5	55,7	65,9	53,2	64,4
JB 042	74,5	91,1	55,5	83,5	54,4	78

Ces résultats montrent que la brillance du film selon l'invention est nettement supérieure à celle du film selon l'art antérieur à J+1. La différence de brillance diminue au cours du temps, mais la brillance reste néanmoins supérieure pour le film selon l'invention.

Test de vieillissement accéléré

Les peintures métallisées JB 041 et JB 042 ont été appliquées avec une épaisseur de film humide de 150 μm sur une plaque métallique. Les plaques ainsi obtenues ont été
 5 conservées à l'obscurité et leurs coordonnées colorimétriques (Système Lab) ont été mesurées à intervalles réguliers afin d'évaluer une éventuelle modification de leur couleur (jaunissement). Les résultats sont donnés dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

	J+1			J+7			J+14			J+30		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
JB 041	78,12	-0,54	-1,73	78,32	-0,55	-1,68	78,58	-0,55	-1,58	78,64	-0,65	-1,46
JB 042	76	-0,55	-1,75	76,86	-0,57	-1,7	76,88	-0,57	-1,56	77	-0,67	-1,39

10 Ces résultats montrent une évolution similaire des coordonnées colorimétriques des films de peinture, notamment le paramètre b^* , dont l'évolution vers les valeurs positives indique un jaunissement du film, qui augmente de la même façon pour la peinture de référence JB 041 et pour la
 15 peinture selon l'invention JB 042.

Séchage du film de peinture

Les peintures métallisées JB 041 et JB 042 sont appliquées avec une épaisseur de film humide de 100 μm sur une plaque de verre. Une bille métallique est maintenue sur
 20 le film de peinture humide à l'aide d'un poids de 10 g. Un mouvement de translation linéaire à vitesse constante (6 cm/h) est imposé à la bille qui se déplace ainsi linéairement à la surface du film de peinture en laissant une trace dont l'analyse révèle la nature du séchage en
 25 fonction du temps.

Typiquement, on considère que le film commence à sécher lorsqu'il ne se referme plus après passage de la bille, qu'il y a un séchage en surface lorsque le film commence à

présenter des arrachements, qu'il y a un séchage à cœur lorsque les arrachements disparaissent et, que le séchage est complet lorsque la bille ne laisse plus aucune marque sur le substrat.

- 5 Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7 suivant.

Tableau 7

	JB 041	JB 042
Film ne se referme plus	20 min	50 min
Début des arrachements	30 min	1 h
Fin des arrachements	4h30	5h10
Fin de trace de la bille*	> 11h	> 11h

* : Le test a une durée de 11h, aussi il est possible que la trace de la bille soit toujours présente après cette durée sans que cela puisse être mis en évidence

- 10 La phase initiale du séchage est rallongée de 30 min pour la peinture métallisée JB 042 et le retard pris lors de la 1^{ère} étape du séchage reste stable tout au long des différentes étapes. Ceci tend donc à montrer que les autres phases du séchage se font selon une cinétique similaire à
15 celle de la peinture de l'art antérieur JB 041.

Dureté du film de peinture

- Les peintures métallisées JB 041 et JB 042 sont appliquées avec une épaisseur de film humide de 150 µm sur une plaque métallique. Les plaques ainsi produites sont
20 soumises au test du pendule de Persoz afin d'évaluer leur dureté. Le pendule est posé à la surface du film de peinture et mis en oscillation. Plus la dureté du film sera élevée, plus l'amortissement des oscillations sera faible, plus le temps d'oscillation sera important. La dureté peut donc être
25 « exprimée » en secondes, un temps plus long indiquant une dureté supérieure. Les résultats sont donnés dans le tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8

	J+1	J+2	J+7	J+14	J+30
JB 041	47,3	55,7	75,3	126,3	217,3
JB 042	47	91	144,3	171	209

La dureté initiale (1 jour après l'application) est identique pour les deux films de peintures. Ensuite, la dureté augmente de manière plus importante pour le film JB 042 selon l'invention. Mais après 30 jours, les deux
5 films présentent une dureté similaire.

L'on peut ainsi conclure de l'ensemble des tests effectués, que le remplacement des pigments de l'art antérieur par des pigments selon la présente invention dans une composition de peinture du type alkyde-uréthane ne
10 modifie pas les principaux paramètres caractéristiques de la peinture, i.e. brillance, stabilité, temps de séchage et dureté.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'une composition de pigments métalliques, consistant à introduire des particules initiales de métal (Pi) dans un liquide support et à
5 soumettre le mélange ainsi obtenu à un broyage, caractérisé en ce que le liquide support est constitué par un ester d'un acide gras R'-COOR dans lequel R' est un groupe aliphatique saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, et R est un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ester R'-COOR est choisi parmi ceux dans lesquels R' est un groupe saturé C_nH_{2n+1} , n étant compris entre 9 et 20.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en
15 ce que l'ester est le laurate de méthyle.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de métal Pi sont choisies parmi les particules d'aluminium, de cuivre, de zinc, d'étain, d'or, d'argent, ou d'alliages de ces métaux, ainsi que parmi les
20 particules d'acier inoxydable ou de bronze.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules métalliques Pi ont une dimension moyenne de 0,1 à 500 μm .
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
25 ce que le mélange soumis au broyage contient de 1 à 10 kg de liquide support pour 1 kg de particules Pi.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée du broyage est comprise entre 1 h et 20 h.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
30 ce que, à la fin de l'étape de broyage, la teneur en ester d'acide est ajustée à une valeur comprise entre 30 et 90% en masse de la masse totale.
9. Composition de pigments métalliques constituée par des particules métalliques Pf et un liquide, caractérisée en
35 ce que le liquide est un ester d'un acide gras R'-COOR dans lequel R' est un groupe aliphatique saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, et R est un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que R est un méthyle et R' est un groupement alkyle saturé ayant de 9 à 17 atomes de carbone.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisé
5 en ce que la teneur en ester est comprise entre 30 et 90% en masse.

12. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que les particules métalliques Pf sont des particules anisotropes ayant des dimensions moyennes inférieures ou
10 égales à 500 µm et un facteur de forme, qui est le rapport de l'épaisseur moyenne au diamètre transversal moyen, compris entre 1/5 et 1/1000.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que les particules sont du type paillettes,
15 avec un diamètre transversal moyen inférieur ou égal à 500 µm et une épaisseur moyenne inférieure ou égale à 3 µm.

14. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'ester est le laurate de méthyle et les particules métalliques sont des paillettes d'aluminium.

20 15. Composition de peinture, caractérisée en ce qu'elle contient une composition de pigments métalliques selon la revendication 9.

16. Composition d'encre, caractérisée en ce qu'elle contient une composition de pigments métalliques selon la
25 revendication 9.

17. Composition de matière plastique à aspect métallisé, caractérisée en ce qu'elle contient une composition de pigments métalliques selon la revendication 9.

18. Composition cosmétique à aspect métallisé,
30 contenant une composition de pigments métalliques selon la revendication 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2005/003224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09C1/62 C09C1/66 C09C3/08 C09C3/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09C C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 936 253 A (DAHLIA IRELAND LIMITED) 18 August 1999 (1999-08-18) cited in the application paragraphs [0007] - [0018]; claims -----	1-18
A	EP 0 326 737 A (MITSUI KINZOKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 9 August 1989 (1989-08-09) page 4, line 10 - line 44 page 6, line 50 - page 7, line 14; claims; tables B-2 -----	1-18
A	DE 195 15 538 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH, 81737 MUENCHEN, DE) 31 October 1996 (1996-10-31) page 2, line 36 - line 64 -----	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2006

Date of mailing of the international search report

06/04/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nobis, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2005/003224

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0936253	A	18-08-1999	AT 232553 T	15-02-2003
			CA 2261497 A1	13-08-1999
			DE 69905296 D1	20-03-2003
			DE 69905296 T2	11-12-2003
			US 6235104 B1	22-05-2001
EP 0326737	A	09-08-1989	CA 1337545 C	14-11-1995
			DE 3872697 D1	13-08-1992
			DE 3872697 T2	11-03-1993
			US 5068150 A	26-11-1991
DE 19515538	A1	31-10-1996	AT 177131 T	15-03-1999
			CN 1182444 A	20-05-1998
			WO 9634046 A1	31-10-1996
			EP 0822959 A1	11-02-1998
			JP 10506670 T	30-06-1998
			NO 974935 A	24-10-1997
			TW 399087 B	21-07-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/003224

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C09C1/62 C09C1/66 C09C3/08 C09C3/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09C C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 936 253 A (DAHLIA IRELAND LIMITED) 18 août 1999 (1999-08-18) cité dans la demande alinéas [0007] - [0018]; revendications -----	1-18
A	EP 0 326 737 A (MITSUI KINZOKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 9 août 1989 (1989-08-09) page 4, ligne 10 - ligne 44 page 6, ligne 50 - page 7, ligne 14; revendications; tableaux B-2 -----	1-18
A	DE 195 15 538 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH, 81737 MUENCHEN, DE) 31 octobre 1996 (1996-10-31) page 2, ligne 36 - ligne 64 -----	1-18
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 mars 2006		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/04/2006
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Nobis, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2005/003224

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0936253	A	18-08-1999	AT 232553 T	15-02-2003
			CA 2261497 A1	13-08-1999
			DE 69905296 D1	20-03-2003
			DE 69905296 T2	11-12-2003
			US 6235104 B1	22-05-2001
EP 0326737	A	09-08-1989	CA 1337545 C	14-11-1995
			DE 3872697 D1	13-08-1992
			DE 3872697 T2	11-03-1993
			US 5068150 A	26-11-1991
DE 19515538	A1	31-10-1996	AT 177131 T	15-03-1999
			CN 1182444 A	20-05-1998
			WO 9634046 A1	31-10-1996
			EP 0822959 A1	11-02-1998
			JP 10506670 T	30-06-1998
			NO 974935 A	24-10-1997
			TW 399087 B	21-07-2000