

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 21552

(54) Dioxyde de titane pigmentaire et son procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 C 1/36, 3/06.

(22) Date de dépôt..... 18 novembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 18 novembre 1980, n° 162373/80.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 20 du 21-5-1982.

(71) Déposant : Société dite : ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Mamoru Matsunaga, Teruo Usami, Haruo Okuda et Hideo Futamata.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un dioxyde de titane pigmentaire et son procédé de préparation.

Plus particulièrement, l'invention concerne un dioxyde de titane pigmentaire revêtu d'oxydes hydratés d'étain, de zirconium et d'aluminium et ayant une durabilité et une dispersibilité améliorées ainsi qu'un procédé pour produire ce dioxyde de titane pigmentaire.

Récemment, l'application de revêtements à finition supérieure dans le domaine de l'automobile, des articles électriques domestiques, des articles industriels et similaires, s'est accrue. Il est très important que le dioxyde de titane pigmentaire utilisé dans les revêtements soit un pigment ayant une excellente stabilité photochimique (c'est-à-dire une excellente durabilité) et soit capable de conférer un brillant élevé au revêtement. On a émis diverses suggestions relatives à la mise au point d'un dioxyde de titane pigmentaire capable de présenter ces propriétés. Par exemple, on sait que le procédé le plus efficace pour conférer la durabilité consiste à revêtir le pigment de silice amorphe dense avec d'autres composés inorganiques. Bien que ce dioxyde de titane pigmentaire ait une excellente durabilité, le brillant du revêtement est insuffisant et, en particulier dans le cas des peintures aqueuses, son utilisation est quelque peu limitée. De plus on connaît une autre suggestion pour obtenir l'amélioration précitée sans revêtir le pigment de la silice amorphe dense. Bien que ce procédé améliore la durabilité, le brillant et la dispersibilité peuvent être altérés si bien que l'on n'obtient pas totalement l'amélioration précitée.

Un des buts de l'invention est de fournir un dioxyde de titane pigmentaire ayant une durabilité améliorée sans altération du brillant et de la dispersibilité.

La Demanderesse a découvert qu'un dioxyde de titane pigmentaire revêtu dans lequel les particules de dioxyde de titane portent un revêtement d'une quantité donnée de composés

inorganiques en une combinaison particulière, présente une excellente durabilité et un excellent brillant et que ses propriétés pigmentaires, telles que la tonalité, le pouvoir couvrant, la dispersibilité et autres, ne sont pas altérées.

5 L'invention fournit un dioxyde de titane pigmentaire qui comprend (1) une particule de dioxyde de titane pigmentaire formant noyau, (2) un revêtement interne de 0,1 à 3 % en poids d'oxyde d'étain hydraté et de 0,1 à 5 % en poids d'oxyde de zirconium hydraté, ces deux pourcentages étant exprimés par rapport au poids de la particule formant noyau et calculés respectivement en SnO_2 et ZrO_2 , et (3) un revêtement externe de 0,1 à 8 % en poids d'oxyde d'aluminium hydraté, ce pourcentage étant exprimé par rapport au poids de la particule formant noyau et calculé en Al_2O_3 .

15 Dans l'invention, l'expression "particule de dioxyde de titane pigmentaire formant noyau" s'applique à une poudre pigmentaire ordinaire ayant une taille moyenne des particules d'environ 0,1-0,3 μm et une bonne blancheur, qui peut avoir la forme cristalline de l'anatase ou du rutile ou être un mélange de ces formes. La particule de dioxyde de titane formant noyau peut être un produit obtenu selon le procédé dit au sulfate selon lequel on hydrolyse une solution de sulfate de titane ou le produit du procédé dit au chlore selon lequel on oxyde un halogénure de titane en phase vapeur. Lorsqu'on
20 utilise le dioxyde de titane préparé selon le procédé au sulfate, on préfère que le dioxyde de titane hydraté formé par l'hydrolyse soit calciné en présence de phosphore ou d'un métal tel que le zinc, le potassium, l'aluminium, le lithium, le niobium, le magnésium ou similaires pour obtenir des cristaux stabilisés de dioxyde de titane.

Dans l'invention, les quantités de composés inorganiques revêtant la surface des particules de dioxyde de titane formant noyau sont les suivantes : Comme revêtement interne, on utilise de l'oxyde d'étain hydraté à raison de 0,1 à

- 3 %, de préférence de 0,2 à 1,5 % et mieux de 0,3 à 1,0 % en poids calculé en SnO_2 et on utilise l'oxyde de zirconium hydraté à raison de 0,1 à 5 %, de préférence de 0,3 à 3 % et mieux de 0,5 à 2 % en poids calculé en ZrO_2 , par rapport au
- 5 poids de la particule formant noyau. Comme revêtement externe on utilise de l'oxyde d'aluminium hydraté à raison de 0,1 à 8 %, de préférence de 0,3 à 5 % et mieux de 0,5 à 3 % en poids calculé en Al_2O_3 par rapport au poids de la particule formant noyau. Si la quantité d'oxyde d'étain hydraté appliquée est
- 10 inférieure à la gamme précitée, on ne peut pas obtenir l'effet de durabilité désiré dans l'invention. L'utilisation d'une quantité trop importante est également indésirable car il peut se produire une coloration du dioxyde de titane pigmentaire et également cette utilisation est désavantageuse du point de
- 15 vue économique. Si la quantité d'oxyde de zirconium hydraté appliquée est inférieure à la gamme précitée, on ne peut pas espérer d'amélioration de la durabilité. Si elle est trop importante, le brillant diminue et un inconvénient économique apparaît.
- 20 Si la quantité d'oxyde d'aluminium hydraté appliquée est inférieure à la gamme précitée, la diminution de la durabilité, du brillant et de la dispersibilité est inévitable, ce qui est indésirable. Si elle est trop importante, on ne peut pas espérer un effet proportionnel à la quantité et
- 25 de plus on observe notamment une diminution du brillant. Dans l'invention, il est préférable que les quantités des oxydes hydratés d'étain, de zirconium et d'aluminium des revêtements soient comprises dans les gammes précitées et que le rapport pondéral $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ soit de 1/1 à 3/1 à 8 et en particu-
- 30 lier de 1/1 à 2/2 à 6. Dans l'invention la particule formant noyau est revêtue de telle sorte que le revêtement externe soit présent autour du revêtement interne. Ces revêtements peuvent être sous forme d'une couche de revêtement continue, ou d'une couche de revêtement discontinue.

Dans l'invention on peut éventuellement former des revêtements d'agents organiques tels que des polyols, des alcanolamines et similaires ou de composés inorganiques tels que le silicium, le titane, le zinc, l'antimoine, le cérium et similaires, pour qu'ils soient présents sur le pigment, sous réserve qu'ils n'aient pas d'effets indésirables sur les caractéristiques fondamentales de l'invention.

Le dioxyde de titane pigmentaire de l'invention est excellent par sa dispersibilité, son brillant et sa durabilité et il est utile comme colorant dans divers domaines tels que ceux des matières de revêtement, des encres, des matières plastiques, du papier et similaires. En particulier, il convient très bien non seulement comme colorant dans des matières de revêtement à base de solvant pour former un revêtement à finition supérieure ce qui nécessite que le pigment ait un brillant élevé, une bonne durabilité et une excellente dispersibilité, mais également dans des matières de revêtement solubles dans l'eau.

De plus, l'invention fournit un procédé de préparation d'un dioxyde de titane pigmentaire revêtu par les stades suivants :

Pour préparer le pigment de l'invention, on ajoute tout d'abord des composés solubles d'étain et de zirconium à une suspension aqueuse de particules de dioxyde de titane pigmentaire formant noyau et on neutralise avec un acide ou un alcali pour précipiter les oxydes hydratés d'étain et de zirconium sur la surface de l'oxyde de titane et former un revêtement interne. La concentration en pigment de la suspension aqueuse de dioxyde de titane est généralement de 100 à 800 g/l et de préférence de 200 à 400 g/l et on maintient sa température à 50-90 °C, de préférence à 60-80 °C. On ajoute à cette suspension aqueuse de dioxyde de titane les quantités désirées, par rapport au poids des particules formant noyau, des composés hydrosolubles d'étain et de zirconium. Comme composés hy-

drosolubles d'étain, on peut utiliser des composés acides tels que le chlorure d'étain, le sulfate d'étain, l'acétate d'étain, l'oxychlorure d'étain, le stannate de potassium et similaires ainsi que le stannate de sodium et similaires. Comme composés hydrosolubles de zirconium on peut utiliser des composés acides comme le chlorure de zirconium, le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconium, l'acétate de zirconium, le carbonate de zirconium, l'oxychlorure de zirconium, l'oxysulfate de zirconium et similaires. Pour précipiter l'agent de revêtement ainsi ajouté à la suspension aqueuse de dioxyde de titane, sous forme d'un oxyde hydraté sur la surface desdites particules formant noyau, on ajuste le pH de la suspension à 6-8 par addition d'un composé acide lorsque la suspension est alcaline ou addition d'un composé alcalin lorsque la suspension est acide.

Dans le procédé de l'invention, on peut former le revêtement interne par précipitation simultanée d'oxydes hydratés d'étain et de zirconium ou le former par précipitation d'au moins une portion d'entre eux séparément puis précipitation simultanée du reste ou précipitation séparée de leur totalité. Cependant un effet souhaitable sur la durabilité peut dans certains cas être obtenu par exemple par addition d'un composé d'étain hydrosoluble à une suspension aqueuse des particules formant noyau, ajustement du pH de la suspension pour qu'au moins une partie de l'étain précipite d'abord sous forme d'un oxyde hydraté sur la surface des particules puis addition d'un composé hydrosoluble de zirconium et ajustement du pH de la solution pour qu'un oxyde hydraté de zirconium précipite pour former un revêtement interne. Comme tels composés acides utilisés comme agents de neutralisation, on peut citer l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et similaires. Comme tels composés alcalins on peut utiliser les hydroxydes et carbonates de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux, ainsi que l'ammoniac, les amines et similaires. On fait vieillir

lir la suspension neutralisée pendant une période déterminée (généralement 10 à 60 minutes) à une température de 40-90 °C.

Ensuite on ajoute une quantité donnée d'un composé d'aluminium hydrosoluble à la suspension que l'on a soumise
5 au traitement précité de formation du revêtement interne et on neutralise avec un acide ou un alcali pour que l'oxyde d'aluminium hydraté précipite pour former le revêtement externe. Comme tel composé soluble d'aluminium, on peut utiliser un
10 aluminat de métal alcalin, le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium et similaires. Pour précipiter le composé d'aluminium ajouté sous forme d'un oxyde hydraté sur lesdites particules formant noyau, on ajuste le pH à 6-8 par neutralisation avec un acide ou un alcali de la même façon que ci-dessus.

On fait vieillir la suspension de dioxyde de titane
15 pigmentaire que l'on a soumise au traitement de formation d'un revêtement comme indiqué ci-dessus, pendant une période donnée (généralement 10 à 60 minutes) à une température de 40-90 °C, on filtre, on lave puis on sèche et on soumet au traitement habituel de pulvérisation pour obtenir un produit constitué
20 de dioxyde de titane pigmentaire.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

On chauffe à 70 °C une suspension aqueuse de particules de dioxyde de titane formant noyau préparées par oxydation du tétrachlorure de titane en phase vapeur (concentration en TiO_2 : 400 g/l) et on ajuste le pH de la suspension à 2 par addition d'acide sulfurique. On ajoute ensuite une solution de chlorure stanneux à raison de 0,5 % en poids par rapport au
25 poids des particules formant noyau et calculé en SnO_2 et on agite le mélange obtenu pendant 10 minutes, puis on ajoute une solution de sulfate de zirconium à raison de 0,7 % en poids, sur la même base que ci-dessus et calculé en ZrO_2 , et on agite le mélange obtenu pendant 10 minutes. Ensuite on ajuste le pH
30

de la suspension à 7 par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium pour précipiter les oxydes hydratés d'étain et de zirconium sur la surface des particules formant noyau. Après 10 minutes d'agitation du mélange, on ajoute une solution d'aluminate de sodium à raison de 2,5 % en poids calculé en Al_2O_3 , on agite le mélange obtenu pendant 10 minutes et on ajuste le pH de la suspension à 7 par addition d'acide sulfurique pour précipiter l'oxyde d'aluminium hydraté. On laisse ensuite le mélange vieillir pendant 60 minutes, on filtre, on lave, on sèche à 120 °C pendant 5 heures et on pulvérise avec un appareil de micronisation pour obtenir un dioxyde de titane pigmentaire revêtu des oxydes d'étain, de zirconium et d'aluminium entrant dans le cadre de l'invention (pigment A).

Exemple 2

On prépare un autre dioxyde de titane pigmentaire entrant dans le cadre de l'invention (pigment B) en répétant le traitement de revêtement de l'exemple 1 si ce n'est qu'on utilise comme dioxyde de titane un dioxyde de titane de type rutile produit par hydrolyse d'une solution de sulfate de titane en oxyde de titane hydraté, calcination, pulvérisation et classement par taille et que l'on utilise, comme solution de chlorure d'étain, une solution de chlorure stannique.

Exemple 3

On prépare un autre dioxyde de titane pigmentaire entrant dans le cadre de l'invention (pigment C) en répétant le traitement de revêtement de l'exemple 1 si ce n'est que l'on modifie le mode opératoire si bien que l'on ajoute la solution de sulfate de zirconium en maintenant le pH de la suspension à 10-10,5 puis on ajoute la solution de chlorure stanneux.

Exemple 4

On prépare un autre dioxyde de titane pigmentaire entrant dans le cadre de l'invention (pigment D) en répétant le traitement de revêtement de l'exemple 1 si ce n'est qu'après

l'addition de la solution de chlorure stanneux, on ajuste le pH de la suspension à 7 par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium, on agite le mélange pendant 10 minutes puis on ajoute le sulfate de zirconium.

5 Exemple 5

On prépare un autre dioxyde de titane pigmentaire entrant dans le cadre de l'invention (pigment E) en répétant le traitement de revêtement de l'exemple 1 si ce n'est que l'on ajoute la solution de chlorure stanneux à raison de 1 % en poids calculé en SnO_2 et que l'on ajoute la solution de sulfate de zirconium à raison de 2 % en poids calculé en ZrO_2 , dans les deux cas par rapport au poids des particules formant noyau.

Exemples Comparatifs

15 Pour établir une comparaison avec les pigments de l'invention des exemples 1 à 5, on prépare les pigments F à N de la façon suivante :

F : On répète le traitement de l'exemple 1, si ce n'est qu'on supprime le revêtement avec l'oxyde d'étain hydraté.

20 G : On répète le traitement de l'exemple 1, si ce n'est qu'on supprime le revêtement avec l'oxyde de zirconium hydraté.

H : On répète le traitement de l'exemple 1, si ce n'est qu'on supprime le revêtement avec l'oxyde d'aluminium hydraté.

25 I : On répète le traitement de l'exemple comparatif H, si ce n'est que l'oxyde d'étain hydraté est appliqué à raison de 5 % en poids calculé en SnO_2 et que l'oxyde de zirconium hydraté est appliqué à raison de 1 % en poids calculé en ZrO_2 .

30 J : On répète le traitement de l'exemple 1, si ce n'est que l'on remplace la solution de chlorure stanneux par une solution de silicate de sodium et que l'on revêt avec de l'oxyde de silicium hydraté à raison de 0,5 % en poids calculé en SiO_2 .

K : On répète le traitement de l'exemple 1, si ce n'est qu'on

remplace la solution de chlorure stanneux par une solution d'acide orthophosphorique et que l'on revêt d'oxyde de phosphore hydraté à raison de 0,5 % en poids calculé en P_2O_5 .

- L : On répète le traitement de l'exemple 1, si ce n'est que
5 l'on remplace la solution de chlorure stanneux par une solution de tétrachlorure de titane et que l'on revêt d'oxyde de titane hydraté à raison de 1 % en poids calculé en TiO_2 .
- M : On répète le traitement de l'exemple 1, si ce n'est que l'on
10 remplace l'oxyde d'étain hydraté par une solution de chlorure de cérium et qu'on revêt d'oxyde de cérium hydraté à raison de 0,05 % en poids calculé en CeO_2 .
- N : On répète le traitement de l'exemple 5, si ce n'est qu'on supprime le traitement de revêtement avec l'oxyde d'aluminium hydraté.

15 Exemple d'essai 1

On étudie les performances des dioxydes de titane pigmentaires A à N des exemples et exemples comparatifs précédents pour obtenir les résultats qui figurent dans le tableau 1.

TABLEAU 1

	Pigment	Brillant initial		Durabilité			
				Conservation du brillant (Brillant 60°-60°)		Résistance au farinage	
		20°-20°	60°-60°	360 h	560 h	Temps d'apparition du farinage (h)	Degré de farinage après 600 heures
Exemple	A	81	89	83	55	680	10
	B	78	88	79	50	680	10
	C	80	88	80	50	640	10
	D	82	90	83	54	680	10
	E	79	89	81	55	720	10
Exemple Comparatif	F	73	88	65	40	560	8
	G	78	88	60	35	480	4
	H	74	88	62	40	520	4
	I	76	88	67	42	560	8
	J	70	86	65	42	560	6
	K	70	86	67	45	600	8
	L	72	87	62	38	520	6
	M	75	88	75	46	600	8
	N	76	88	67	45	600	8

Il ressort du Tableau 1 que le dioxyde de titane pigmentaire de l'invention présente d'excellentes performances en ce qui concerne la brillance et la durabilité lorsqu'on l'utilise dans une matière de revêtement à base de solvant.

5 On évalue les performances indiquées dans le tableau 1 par les modes opératoires suivants :

Préparation d'un panneau d'essai :

On mélange un dioxyde de titane pigmentaire avec un vernis à base de résine alkyle courte en huile modifiée par
10 de l'huile de copra et de résine de mélamine butylée (7/3 en poids) et on disperse dans le vernis au moyen d'un agitateur à peinture pour obtenir une matière de revêtement. On revêt ensuite une plaque d'acier traitée au phosphate de zinc (7 cm x 15 cm) de façon à obtenir un revêtement sec épais d'environ
15 60 μ m et on cuit à 130 °C pendant 30 minutes. On obtient ainsi un panneau d'essai de couleur blanche.

Mesure du brillant spéculaire.

On mesure le brillant initial (brillants spéculaires 20°-20° et 60°-60°) du panneau d'essai de couleur blanche
20 avec un brillancemètre.

Evaluation de la durabilité.

On évalue la conservation du brillant en soumettant le panneau d'essai de couleur blanche à un vieillissement accéléré aux intempéries (on pulvérise de l'eau pendant 12 minutes
25 toutes les 60 minutes d'exposition et la température du panneau noir est de 63 ± 3 °C) dans un appareil de vieillissement accéléré de type à la lumière solaire à arc de charbon et en mesurant le brillant spéculaire 60°-60° à des intervalles prédéterminés. On évalue la résistance au farinage à partir du temps
30 d'apparition du farinage ainsi que de l'importance du farinage apparaissant sur la surface du revêtement après 600 heures d'exposition, que l'on mesure selon la norme d'évaluation des pellicules de peinture de la JAPAN PAINT INSPECTING ASSOCIATION. Une valeur du farinage de 10 indique qu'il ne se produit pas

de farinage et une valeur plus faible indique que le farinage est plus important.

Exemple d'essai 2

On mélange le dioxyde de titane pigmentaire A de l'invention obtenu dans l'exemple 1 avec une solution d'un mélange de résines constitué d'une résine acrylique hydrosoluble et d'une résine de mélamine hydrosoluble (3/1 en poids) et on le disperse dans la solution avec un broyeur à billes pour obtenir une matière de revêtement. On revêt une plaque d'aluminium (7 cm x 15 cm) pour obtenir une épaisseur de pellicule sèche d'environ 60 μm et on cuit à 150 °C pendant 30 minutes pour obtenir un panneau d'essai de couleur blanche.

On évalue le brillant et la durabilité de ce panneau d'essai de couleur blanche de la même façon que dans l'exemple d'essai 1. Les résultats figurent dans le tableau 2.

TABLEAU 2

	Dispersibilité	Brillant initial		Résistance au farinage
	Temps (h)	20°-20°	60°-60°	Degré de farinage après 600 heures
Produit de l'invention	5	75	88	10
Témoin A	13	51	81	8
Témoin B	6	75	88	4

Nota : Dispersibilité : temps écoulé avant que la fraction de particules grossières de la dispersion de peinture atteigne une taille de 7 μm ou moins. (Une durée moindre indique une meilleure dispersibilité initiale).
Témoin : A et B sont deux produits du commerce obtenus selon le procédé au chlore. A est de qualité durable (revêtu de SiO_2 et de Al_2O_3) et B est de qualité géné-

rale pour peinture en solution aqueuse (revêtu
de Al_2O_3).

Il ressort du tableau 2 que le dioxyde de titane
pigmentaire de l'invention présente d'excellentes performances
5 en ce qui concerne la dispersibilité dans les peintures en so-
lution aqueuse, le brillant et la durabilité.

REVENDICATIONS

1 - Dioxyde de titane pigmentaire caractérisé en ce qu'il comprend (1) une particule de dioxyde de titane pigmentaire formant noyau, (2) un revêtement interne formé de 0,1 à 3 % en poids, par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en SnO_2 , d'oxyde d'étain hydraté et de 0,1 à 5 % en poids, par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en ZrO_2 , d'oxyde de zirconium hydraté et (3) un revêtement externe formé de 0,1 à 8 % en poids, par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en Al_2O_3 , d'oxyde d'aluminium hydraté.

2 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du revêtement d'oxyde d'étain hydraté est de 0,2 à 1,5 % en poids par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en SnO_2 .

3 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du revêtement d'oxyde d'étain hydraté est de 0,3 à 1 % en poids par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en SnO_2 .

4 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du revêtement d'oxyde de zirconium hydraté est de 0,3 à 3 % en poids par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en ZrO_2 .

5 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du revêtement d'oxyde de zirconium hydraté est de 0,5 à 2 % en poids par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en ZrO_2 .

6 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du revêtement d'oxyde d'aluminium hydraté est de 0,3 à 5 % en poids par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en Al_2O_3 .

7 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du revêtement d'oxy-

15

de d'aluminium hydraté est de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids de ladite particule formant noyau et calculé en Al_2O_3 .

8 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral des quantités des revêtements des oxydes hydratés d'étain, de zirconium et d'aluminium calculé en $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est 1/1 à 3/1 à 8.

9 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral des quantités des revêtements des oxydes hydratés d'étain, de zirconium et d'aluminium calculé en $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est 1/1 à 2/2 à 6.

10 - Dioxyde de titane pigmentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'un agent organique est adsorbé autour du revêtement externe d'oxyde d'aluminium hydraté.

11 - Dioxyde de titane pigmentaire selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit agent organique est un polyol ou une alcanolamine.

12 - Procédé de préparation d'un dioxyde de titane pigmentaire caractérisé en ce que (1) on forme une suspension aqueuse de particules de dioxyde de titane pigmentaire formant noyau, (2) on ajoute à ladite suspension des composés d'étain et de zirconium hydrosolubles et un acide ou un alcali pour précipiter les oxydes hydratés d'étain et de zirconium sur les surfaces desdites particules formant noyau pour former un revêtement interne comprenant de 0,1 à 3 % en poids d'oxyde d'étain et de 0,1 à 5 % en poids d'oxyde de zirconium, ces teneurs étant exprimées par rapport au poids desdites particules formant noyau et calculées respectivement en SnO_2 et ZrO_2 , puis (3) on ajoute un composé d'aluminium hydrosoluble et un acide ou un alcali pour précipiter l'oxyde d'aluminium hydraté pour former un revêtement externe comprenant de 0,1 à 8 % en poids

16

d'oxyde d'aluminium, par rapport au poids desdites particules formant noyau et calculé en Al_2O_3 .

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé d'étain est au moins un élément du groupe
5 constitué par le chlorure d'étain, le sulfate d'étain, l'acétate d'étain, l'oxychlorure d'étain, le stannate de potassium et le stannate de sodium.

14 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé de zirconium est au moins un élément du
10 groupe constitué par le chlorure de zirconium, le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconium, l'acétate de zirconium, le carbonate de zirconium, l'oxychlorure de zirconium et l'oxysulfate de zirconium.

15 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé d'aluminium est au moins un élément du
15 groupe constitué par les aluminates de métaux alcalins, le chlorure d'aluminium et le sulfate d'aluminium.

16 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on utilise du chlorure d'étain comme composé d'étain,
20 du sulfate de zirconium comme composé de zirconium et de l'aluminate de sodium comme composé d'aluminium.

17 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que, au stade (1), on ajuste à l'état acide la suspension aqueuse de particules de dioxyde de titane pigmentaire
25 formant noyau et, au stade (2), on ajoute à la suspension une solution aqueuse de composé d'étain acide et une solution aqueuse de composé de zirconium acide puis on ajuste le pH de la solution à 6-8 par addition d'une solution aqueuse d'un alcali.

30 18 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on forme un revêtement interne par addition d'un composé d'étain hydrosoluble à la suspension aqueuse des particules formant noyau, on ajuste le pH de la suspension pour précipiter au moins une partie de l'étain sous forme d'oxyde hy-

draté sur la surface desdites particules formant noyau puis on ajoute un composé de zirconium hydrosoluble et on ajuste le pH de la suspension pour précipiter l'oxyde de zirconium hydraté.

- 5 19 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement de revêtement avec les oxydes hydratés d'étain, de zirconium et d'aluminium en maintenant la température de la suspension à 40-90 °C.

- 10 20 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on forme le revêtement externe d'oxyde hydraté d'aluminium et on y adsorbe ensuite un agent organique.