

BROOKES & MARTIN

CHARTERED PATENT AGENTS
TRADE MARK AGENTS
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

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

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

OFFICE MANAGER - A.J. JELLY
ACCOUNTS - MRS C. OLSINIA

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

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

RECEIVED

FEB 14 1991

PATENT RECORDS
CENTER

RECEIVED

FEB 18 1991

DJG

7 February 1991

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

For the attention of Mr. David J. Gould

Dear Sirs,

European Patent Application, No. 87 303 682.6

(Granted)

The German Associates have attended to the validation of the above patent. A copy of the Filing Receipt indicating No.P37 67 358.0-08 and Petition is enclosed for your records.

Our account in this matter is now enclosed.

Yours faithfully,

Thank

Miss Jill Routh
BROOKES & MARTIN

TUNBRIDGE WELLS: 1 BOYNE PARK, TUNBRIDGE WELLS, KENT. TN4 8EL. TEL.(0892) 510600 TELEX 957078 FACSIMILE (0692) 510666
BIRMINGHAM: PRUDENTIAL BUILDINGS, 5 ST. PHILIP'S PLACE, BIRMINGHAM, B3 2AF. TEL.(021) 236 6262 TELEX 335361 FACSIMILE (021) 2001473
MUNICH: 16 ZWEIFRÜCKENSTRASSE, 8000 MUNICH 22. TEL.(089) 22 20 10

DOCKETED 7-15-91 SR

N 30921

BROOKES & MARTIN

CHARTERED PATENT AGENTS
TRADE MARK AGENTS
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

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

TELEX 957078
TELEPHONES TUNBRIDGE WELLS (0892) 510600
FACSIMILE (0892) 510866
DX 3950 TUNBRIDGE WELLS

1 BOYNE PARK
TUNBRIDGE WELLS
KENT TN4 8EL

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

VAT REG.NO 232 2736 86
DATE & TAX POINT

7 February 1991
Our Ref: JR/ Your Ref: CH 1370

INVOICE NO. 75702

European Patent Application No. 87 303 682.6

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

US\$336.00

To: Associates charges:-

US\$228.00

Total

US\$564.00

VAT
Rate %

VAT
Total

DJG/A

APPROVAL COPY
KEEP IN CASE FILE FOLDER

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

N 30921.01

DUP050449338

DEUTSCHES PATENTAMT

Deutsches Patentamt · Zweibrückenstraße 12 · 8000 München 2

München, den 14.12.90
Ferndurchwahl: (089) 2195-2695

24. Dez. 1990

Aktenzeichen: P 37 67 358.0-08
Ihr Zeichen: CH 1370
Anmeldernr.: 1004697
E I DU PONT DE NEMOURS ET CO

Herren Patentanwälte
Dr.-Ing. Walter Abitz
und Partner
Poschingerstr. 6
Postfach 86 01 09

8000 München 86

Betr.: Europäisches Patent mit der Veröffentlichungsnummer

0245984

Das Europäische Patentamt hat auf die europäische Patentanmeldung 87 30 3682.6 ein Patent mit der im Betreff genannten Veröffentlichungsnummer erteilt.
Die Veröffentlichung des Hinweises auf die Patenterteilung im Europäischen Patentblatt wird voraussichtlich am 16.01.91 erfolgen.

Das Patent, dessen Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland nach Art. 79 Abs. 3 und 97 Abs. 4 EPÜ erst zum Zeitpunkt der Veröffentlichung des vorgenannten Hinweises eintritt, wird beim Deutschen Patentamt unter dem Aktenzeichen

P 37 67 358.0-08

geführt. Es wird gebeten, bei künftigen Schriftwechsel mit dem Deutschen Patentamt immer dieses Aktenzeichen anzugeben.

Als nächste Jahresgebühr wird die 05. Jahresgebühr in Höhe von DM 150.00 fällig. Sie ist an die Zahlstelle des Deutschen Patentamts einzuzahlen und kann bis zum 01.07.91 zuschlagsfrei entrichtet werden.
Hinsichtlich der Zahlungsmöglichkeiten für die Gebühr wird auf die Rückseite verwiesen.

Diese Mitteilung stellt keine Nachricht nach § 17 Abs. 3 PatG dar.

Patentabteilung 11
EP-Geschäftsstelle



414

A 9118
5.80

Bitte Anmelder/Inhaber - Aktenzeichen bei allen Eingaben angeben; bei Zahlungen auch Verwendungszweck. Hinweise auf Rückseite beachten.				
Postanschrift, Annahmestelle und Nachbriefkasten nur Zweibrückenstraße 12	Winzerstraße 47 a/Saarstraße 5: Warenzeichenabteilung, Markenstelle, Gebrauchsmusterabteilung, Gebrauchsmusterstelle, Patentabteilungen 18,24,41-45	Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof): Urheberrechtsabteilung, Schlichtsstelle für Arbeitnehmerfindungen Zweibrückenstraße 12 (Hauptgebäude): alle übrigen Fachbereiche	Telefon (089) 2195-0 Telefax (089) 2195-22-21 Telex 5 23 534	Bankverbindungen: Postgiroamt München 70181-803 (BLZ 700 100 80) Landeszentralbank München 700 010 54 (BLZ 700 000 00)

N 30921.02

DUP050449339

Zahlungshinweise

I. Zahlungen

1. Die **Gebühren** sind u.a. zu entrichten durch:
 - a) Überweisung auf eines der umseitig angegebenen Konten der Zahlstelle,
 - b) Übergabe oder Übersendung von Zahlungsmitteln oder Gebührenmarken des Deutschen Patentamts,
 - c) Auftrag zur Abbuchung von dem hierfür zugelassenen Abbuchungskonto gemäß Mitteilung Nr. 2/90 des Präsidenten des Deutschen Patentamts vom 15. Dezember 1989 (Bl.f.PMZ 1990, S. 1).
2. Bei jeder Zahlung sind das vollständige **Aktenzeichen**, die genaue Bezeichnung des **Anmelders (Inhabers)** und die Bezeichnung der **Gebühr** (z.B. Anmeldegebühr, ... Jahresgebühr) in deutlicher Schrift anzugeben.
3. Als **Einzahlungstag** gilt gemäß § 3 der Verordnung über die Zahlung der Gebühren des Deutschen Patentamts und des Bundespatentgerichts vom 5. September 1968 (BGBl. I 1968, S. 1000 i.V. mit BGBl. I 1989, S. 2167)
 - a) bei Übergabe oder Übersendung von Gebührenmarken der Tag des Eingangs;
 - b) bei Übergabe oder Übersendung von Schecks, Postschecks, Postüberweisungsaufträgen oder Abbuchungsaufträgen der Tag des Eingangs, sofern die Einlösung bei Vorlage erfolgt;
 - c) bei Überweisung auf das Postgirokonto oder bei Einzahlung durch Postscheck der Tag, der sich aus dem Tagesstempelabdruck des Postgiroamts, bei dem der Einzahler sein Konto hat, ergibt, sofern es sich um ein Postgiroamt im Geltungsbereich dieser Verordnung handelt;
 - d) bei Entrichtung mit Zahlkarte oder Postanweisung der Tag, der sich aus dem Tagesstempelabdruck des Aufgabepostamts ergibt, sofern es sich um ein Postamt im Geltungsbereich dieser Verordnung handelt;
 - e) bei Entrichtung aus einem anderen Währungsgebiet
 - aa) durch Überweisung auf das Postgirokonto der Tag, der sich aus dem Tagesstempelabdruck des Postgiroamts im Geltungsbereich dieser Verordnung ergibt,
 - bb) mit Postanweisung der Tag, der sich aus dem Tagesstempelabdruck eines Postamts im Geltungsbereich dieser Verordnung ergibt;
 - f) im übrigen der Tag, an dem der Betrag bei der Zahlstelle des Deutschen Patentamts in München oder Berlin eingeht oder auf dem Konto einer dieser Stellen gutgeschrieben wird.

Bei Überweisung mit Bank- oder Sparkassen-Zahlungsaufträgen gilt als **Einzahlungstag** der Tag, an dem der Betrag auf einem der Konten der Zahlstelle des Deutschen Patentamts gutgeschrieben wird (I.4.f.).

II. Stundungsmöglichkeit nach dem Sechsten Gesetz zur Änderung und Überleitung von Vorschriften auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 23. März 1961 (BGBl. I 1961, S. 274)

Nach § 17 des genannten Gesetzes kann für Personen mit Wohnsitz, ständigem Aufenthalt oder Sitz im Zuständigkeitsbereich des Amts für Erfindungs- und Patentwesen der DDR eine Stundung der Anmeldegebühr für Patent- und Gebrauchsmusteranmeldungen, der Bekanntmachungsgebühr, der Patentjahresgebühren und der Gebühr für die Verlängerung der Schutzdauer eines Gebrauchsmusters oder Warenzeichens gewährt werden. Entsprechendes gilt für die in Abs. 1 Nr. 1-4 der angeführten Vorschrift genannten Personengruppen, nämlich Vertriebene, Flüchtlinge, Heimkehrer u.a. Nähere Auskunft erteilt das Deutsche Patentamt.

Erläuterungen zu § 17 des 6. Überleitungsgesetzes

1. Für die Entscheidung über einen Stundungsantrag der unter Absatz 1 Nr. 1. bis 4. dieser Vorschrift genannten Personengruppen sind erforderlich:
 - 1.1. Nachweis der Zugehörigkeit zu einem der genannten Personengruppen (z.B. Flüchtlingsausweis, Bescheid über die Anerkennung als Heimkehrer oder Evakuierte) und
 - 1.2. Nachweis über die außergewöhnlichen Umstände, die den Anmelder an der rechtzeitigen Zahlung hindern (z.B. Armutszeugnis solcher Art, wie es für die Bewilligung des Armenrechts im Zivilprozeß ausgestellt wird oder eine sonstige amtliche Bescheinigung über die Einkommens- und Familienverhältnisse).Der Antrag auf Stundung der Gebühr muß vor Ablauf der umseitig genannten Frist beim Deutschen Patentamt eingehen. Die erforderlichen Nachweise sollten möglichst zusammen mit dem Antrag eingereicht werden.
2. Die Erfordernisse für die Entscheidung über einen Stundungsantrag von Personen mit Wohnsitz, ständigem Aufenthalt oder Sitz im Zuständigkeitsbereich des Amts für Erfindungs- und Patentwesen der DDR sind in den Hinweisen A 9504 aufgeführt, die zutreffendenfalls dieser Benachrichtigung beigelegt sind.

Patentanwälte · European Patent Attorneys

W. Abitz
Dr.-Ing.

D.F. Morf
Dr. Dipl.-Chem.

M. Grietschneider
Dipl.-Phys.

A. Frhr. von Wittgenstein
Dr. Dipl.-Chem.

Abitz, Morf, Grietschneider, von Wittgenstein, Postfach 86 01 09, 8000 München 86

An das
Deutsche Patentamt
M ü n c h e n

Postanschrift / Postal Address
Postfach 86 01 09
D - 8000 München 86

11. September 1990
CH 1370

Deutscher Teil des zu erteilenden europäischen Patents 0 245 984
(Aktenzeichen der Anmeldung: 87 303 682.6)
E.I. du Pont de Nemours and Company

Wir melden uns als Vertreter des deutschen Teils des obigen europäischen Patents. Zur Vollmacht verweisen wir auf die unter 4.1.4. Nr. 137/82 AV-pat hinterlegte Allgemeine Vollmacht.

Wir bitten um Mitteilung des deutschen Aktenzeichens.

Abitz - Morf - Grietschneider - v. Wittgenstein

Patentanwalt

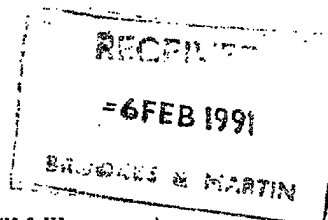
München - Bogenhausen
Poschingerstraße 6

Telefon:
(089) 98 32 22

Telex:
5 23 992 (abitz d)

Telefax (II & III - automat.):
(089) 98 40 37

Telegramm:
Chemindus München



Nederlandsch Octrooibureau

Certified Netherlands translation of a European Patent(Art. 65 EPC)

Patent number	0 245 984
Patentee	E.I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY
Application filed on	27/04/1987
Application Number	87 303 682.6
Patent mentioned in European Patent Bulletin	16/01/1991
Patent will expire not later than	26/04/2007
Annuities for maintaining the patent will be due on	30/04

Filing date of certified Netherlands translation	26/02/1991
---	------------

European Patent Attorneys

Den Haag
Scheveningseweg 82
P.O. Box 29720
2502 LS Den Haag

☎ 31 70 3527500
📠 32024 neoc
✉ Eldado
Fax 31 70 3527528

Nederlandsch Octrooibureau

Anno 1888

Octrooigemachtigden /
European Patent Attorneys
Ir L. C. de Bruijn
Ir F. Veldhuijsen
Ir L. H. G. M. Bauwens
Ir C. J. A. Soutendam
Drs A. van Grafthorst
Ir A. Plaisier
Ir F. H. J. F. Janssen
Ir F. Kraag
Ir J. H. M. Coppens
Drs F. J. Wiegink
Mr Ir E. E. de Vries
(Amsterdam)

Ir G. F. van der Beek
Ir A. D. Baarslag
Drs C. H. J. van Soest
Drs J. J. Hagen
Drs J. B. J. Klijberg
Ir B. Hilmans
Ir H. G. Leonhardt
Mr G. Borst

Merken - Modellen -
Auteursrecht /
Trademarks - Designs -
Copyright
Mr Drs L. J. Verschoor
Ir F. Kraag
H. van Vaals
J. H. A. de Kleine
A. Pijl
Louise E. Scheffer
Mr Juliette Jonkers
(Amsterdam)
Jur. Zaken en Licenties /
Legal Affairs and
Licensing
Mr L. A. de Waard

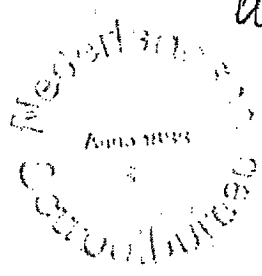
Octrooigemachtigden /
Patent Attorneys
Ir A. van Westenbrugge
Ir J. M. G. Dohmen
Dr R. Jorritsma

VERKLARING

Ondergetekende, **Dr K. Klammer**
ingeschreven in het Register van Octrooigemachtigden
bedoeld in Artikel 3 van het Octrooigemachtigdenreglement
betreffende het optreden als gemachtigde voor de Octrooi-
raad, verklaart hierbij dat de aangehechte vertaling naar
zijn beste weten een volledige en getrouwe vertaling is
van de tekst van het Europese octrooischrift nr.
0 245 984 (B1).

's-Gravenhage, 12-2-91

K. Klammer



Correspondentie
Postbus 29720
2502 LS Den Haag

Correspondence
P.O. Box 29720
2502 LS The Hague
The Netherlands

Bureau Den Haag:
Scheveningseweg 82
2517 KZ Den Haag /
(70) 352 75 00
32024 necc
Fax (70) 352 75 28
Eldado

Bureau Amsterdam:
World Trade Center
Strawinskylaan 623
1077 XX Amsterdam
Toren A, verdieping 6
(20) 664 86 61
32024 necc
Fax (20) 662 42 28

Bankiers / Bankers:
Postbank 18598
Bank Mees & Hope NV, nr. 25 75 99 231
Amro Bank NV, nr. 43 00 58 594
ABN NV, nr. 51 37 10 604
Den Haag / The Hague

Publikatienummer: O 245 984 B1

Octrooihouder: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Titaandioxidepigment bedekt met met boriumoxide gemodificeerd silicium-
5 dioxide

Beschrijving

ACHTERGROND VAN DE UITVINDING

De onderhavige uitvinding heeft in het algemeen betrekking op met
10 een laag bedekte TiO_2 -deeltjes voor gebruik als pigmenten en in het bijzonder op TiO_2 -deeltjes met verdichte siliciumdioxidelagen.

TiO_2 heeft een hoge brekingsindex voor zijn dichtheid, hetgeen het
een superieur pigment maakt voor gebruik in laagbedekkingen, b.v. ver-
ven. Evenwel is TiO_2 fotoactief; blootstellen aan ultraviolette stralen
15 resulteert in de vorming van vrije radicalen op het oppervlak van TiO_2 -
deeltjes. Zo worden, wanneer een TiO_2 -pigment gebruikt wordt in een verf
blootgesteld aan zonlicht, vrije radicalen gevormd die migreren kunnen
naar de film-vormende component van de verf, hetgeen resulteert in
degradatie van de laag of uitval.

20 Daarom is het minimaliseren van de migratie van vrije radicalen
wenselijk teneinde lichtechte en stabiele pigmenten voor gebruik als
laagbedekking te verschaffen. Een veel gebruikte benadering van het
probleem van het verschaffen van lichtechtheid omvat het bedekken van
 TiO_2 -deeltjes met een laag verdicht siliciumdioxide. De volgende oc-
25 trooireferenties beschrijven gebruikelijke siliciumdioxidelag-verdich-
tingstechnieken.

Werner, US-octrooischrift 3.437.502, beschrijft TiO_2 -pigment met
groot dekvermogen en dispergerend vermogen, dat verkregen wordt door het
aanbrengen van een dichte siliciumdioxidelag op TiO_2 gevolgd door een
30 toplag van aluminiumoxide. De siliciumdioxidelag wordt aangebracht
door het verhogen van de pH van een suspensie van TiO_2 -deeltjes tot
boven 7. Een vooraf bepaalde hoeveelheid natriumsilicaat wordt dan aan
de suspensie toegevoegd, hetgeen resulteert in een toename van de pH van
de suspensie tot boven 8, in het algemeen boven 11. De pH wordt vervol-
35 gens langzamerhand verlaagd gedurende een periode van enige uren door
toevoeging van verdund zuur en de resulterende met siliciumdioxide
bedekte deeltjes worden gehard bij pH 6,0 tot 7,5, bij 60° tot 100°C ,
gedurende 30 minuten tot verscheidene uren. Het resulterende produkt
wordt vervolgens bedekt met aluminiumoxide.

40 West, US-octrooischrift 4.125.412, beschrijft de bereiding van

O 245 984 B1

duurzame TiO_2 -pigmenten door het dispergeren van met siliciumdioxide bedekte TiO_2 -deeltjes bij een pH van 9 tot 10,5 waarbij de temperatuur van de dispersie op 80° tot 100°C gehouden wordt.

Europese octrooiaanvraag 73.340 beschrijft een dergelijke methode 5 voor het bedekken van TiO_2 -deeltjes met amorf dicht siliciumdioxide voorafgaande aan het bedekken met een toplaag van aluminiumoxide. Siliciumdioxide wordt aangebracht door toevoegen van een oplosbaar silicaat aan een TiO_2 -suspensie bij een temperatuur van ten minste 85°C en een pH van 9,8 tot 10,1. De suspensie wordt vervolgens geneutraliseerd in ten 10 minste drie neutralisatiestappen door toevoeging van zuur.

Gemeenschappelijk aan de openbaringen van de voorafgaande referenties is een vereiste van betrekkelijk hoge temperaturen en hoge alkaliteit gedurende de siliciumdioxide-verdichtingsstap. Een buitengewoon lichtecht wit pigment voor gebruik in verfsystemen kan gemaakt worden 15 door afzetting van 4 tot 6 gewichtsprocent amorf dicht siliciumdioxide op rutiel TiO_2 -pigment. Het bedekken van het basis- TiO_2 -pigment met deze hoeveelheid dicht siliciumdioxide vereist enige uren bij 85° - 90°C , gedurende hetwelk anorganische zuren gebruikt worden voor het neerslaan van siliciumdioxide uit Na_2SiO_3 . Deze bedekkingstechniek bij hoge tempe- 20 ratuur vereist het gebruik van stalen vaten, aangezien de minder kostbare glasvezeltanks niet berekend zijn op gebruik in het temperatuurtraject van 85° - 90°C . Werkwijzen voor het verschaffen van dichte deklagen van meer dan 4 gewichtsprocent siliciumdioxide bij lagere temperaturen, b.v. 65° - 80°C , voor het gebruik van glasvezeltanks zou van aanzienlijke 25 betekenis zijn voor de TiO_2 -pigmentindustrie.

Het is nu gevonden dat gezamenlijke afzetting van B_2O_3 met SiO_2 dichte siliciumdioxidelagen verschaft bij werkwijzetemperaturen die het gebruik van glasvezel-suspensietanks mogelijk maken. De boriumoxide bevattende pigmenten die het resultaat van deze werkwijze, zijn zijn 30 zeer lichtecht, en vertonen een uitstekende glans en disperseerbaarheid.

SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

De onderhavige uitvinding verschaft een pigment in hoofdzaak bestaande uit TiO_2 -deeltjes die deklagen hebben, bevattende SiO_2 en B_2O_3 . In een werkwijze-aspekt verschaft de onderhavige uitvinding een 35 werkwijze voor het bereiden van TiO_2 -deeltjes bevattende deklagen van met boriumoxide gemodificeerd siliciumdioxide, bevattende:

(a) het vormen van een waterige suspensie van rutiel TiO_2 bij een temperatuur van ongeveer 65°C tot ongeveer 90°C ;

(b) het instellen van de pH van de suspensie in het gebied van 7- 40 10,5;

EU O 245 984 B1

(c) het toevoegen van een vooraf bepaalde hoeveelheid van een oplossing bevattende Na_2SiO_3 en B_2O_3 , onder omstandigheden waarbij silicaat en boriumoxideionen in oplossing blijven;

(d) het geleidelijk verlagen van de pH van de suspensie tot ongeveer 7,5-8,5 door toevoeging van zuur, waarbij een deklaag van siliciumdioxide en boriumoxide wordt afgezet; en

(e) het conserveren van het resulterende bedekte pigment bij een temperatuur van ongeveer 65°C tot ongeveer 90°C gedurende een periode van ten minste 15 minuten.

10 GEDETAILLEERDE BESCHRIJVING VAN DE UITVINDING

In overeenstemming met de onderhavige uitvinding wordt B_2O_3 tezamen met SiO_2 op TiO_2 -deeltjes afgezet, waarbij lichtechte, duurzame pigmenten worden verschaft. De TiO_2 -deeltjes die de pigmenten uitmaken dragen dichte siliciumdioxidelagen, maar worden toch bereid bij temperaturen die belangrijk lager zijn dan die vereist worden bij andere verdichtingsprocessen van siliciumdioxide die in staat zijn dichte siliciumdioxidelagen te verschaffen van meer dan 4 gewichtsprocent.

In de praktijk worden siliciumdioxide/boriumoxidelagen tezamen afgezet uit een moederoplossing van Na_2SiO_3 en $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$. Met een standaardtest voor de oplosbaarheid in zuur kan de effectiviteit van de verdichting van de laag gemeten worden. Behalve de verbeterde verdichting van SiO_2 bij aanwezigheid van B_2O_3 wordt een verbetering van de pigmenthelderheid verschaft.

Het TiO_2 dat gebruikt wordt voor het bereiden van het pigment volgens de uitvinding kan de gebruikelijke rutielvorm zijn, bereid hetzij met het chloride- hetzij met het sulfaatproces.

De hoeveelheid siliciumdioxide of siliciumdioxide met een oppervlaktelaag van aluminiumoxide, die de deeltjes als deklagen bevatten, kan gevarieerd worden afhankelijk in de eerste plaats van het beoogde gebruik van het pigment. In het algemeen zullen de siliciumdioxidelagen 2-10% van het totale pigmentgewicht bedragen, en zal een aluminiumoxide-toplaag, indien aanwezig, 0,5-5% van het totale gewicht van de deeltjes bedragen. Bij voorkeur vormt de siliciumdioxidelaa 4-8% van het totale gewicht van de pigmentdeeltjes. Bij voorkeur bedraagt de aluminiumoxide-toplaag, indien aanwezig, 1-4% van het totale gewicht.

De hoeveelheid aluminiumoxide die de deeltjes dragen als lagen, uitgedrukt als gewichtspercentage, wordt berekend door eerst het aluminiumoxidegehalte te bepalen van het bedekte pigment door ionenplasma-spectroscopie. Het aluminiumoxidegehalte van het niet-bedekte rutiel TiO_2 wordt op dezelfde wijze bepaald en het aluminiumoxidegehalte, dat

EU O 245 984 B1

aan de deklaag is toe te schrijven, wordt bepaald door het berekenen van het verschil tussen bedekte en niet-bedekte aluminiumoxidegehalten.

Het pigment van de onderhavige uitvinding kan bereid worden uit een waterige suspensie die 200-450 gram per liter TiO_2 bevat. Deze 5 suspensie wordt op $65^\circ\text{-}90^\circ\text{C}$ gebracht en wordt op die temperatuur gedurende de bereidingswerkwijze gehouden. De suspensie wordt ingesteld op pH 7-10,5 en een voldoende hoeveelheid oplossing bevattende Na_2SiO_3 en $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ of gescheiden oplossingen van Na_2SiO_3 en $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ wordt toegevoegd voor het verschaffen van een deklaag van de gewenste samenstelling 10 en gewicht. Bij toevoeging van de Na_2SiO_3 en $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ oplossing(en) neemt de pH van de suspensie toe tot ongeveer 11. In het algemeen moet de pH van de suspensie boven ongeveer 10 gehandhaafd worden teneinde de silicaat- en boraationen in oplossing te houden.

In het algemeen zal het gewicht en de samenstelling van de deklagen, 15 gen, die afgezet moeten worden bepaald worden door de samenstelling van de moeder $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ -oplossing, de hoeveelheid toegevoegd aan de suspensie die TiO_2 bevat en de hoeveelheid TiO_2 in de suspensie. Voor TiO_2 -suspensies, die 400 g/l TiO_2 bevat, moet ongeveer 40-50 ml van een waterige moederoplossing, die 400 g SiO_2 -equivalent en 40 g B_2O_3 -equiva- 20 lent per liter bevat, per liter TiO_2 -suspensie toegevoegd worden voor het verschaffen van lagen van ongeveer 5% van het pigmentgewicht. De samenstellingen van de deklaagoplossingen kunnen gevarieerd worden zoals vereist voor het verschaffen van variaties in deklaaggewicht en samenstelling.

25 De deklagen die toegepast worden op TiO_2 -deeltjes in overeenstemming met de onderhavige uitvinding kunnen 60-95 gewichtsprocent SiO_2 en 0,5-30 gew.% B_2O_3 , gebaseerd op het deklaaggewicht, bevatten. Bij voorkeur zullen de deklagen 80-90 gewichtsprocent SiO_2 en 2-20 gewichtsprocent B_2O_3 bevatten.

30 Bij het toevoegen van de deklaagoplossingen, zal de pH van de TiO_2 -suspensie toenemen tot het traject van 10,5-11,5. Gedurende een periode van 2-4 uur wordt 15% zoutzuur of ander anorganisch zuur toegevoegd voor het geleidelijk doen afnemen van de pH van de suspensie tot ongeveer 8,0. Wanneer zuur wordt toegevoegd zal de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ afgezet 35 worden en verdicht op de oppervlakken van de TiO_2 -deeltjes. Nadat al het zuur is toegevoegd moet het pigment geconserveerd worden bij $65^\circ\text{-}90^\circ\text{C}$ gedurende 30 minuten.

Desgewenst kan aluminiumoxide neergeslagen worden op de met siliciumdioxide/boriumoxide bedekte TiO_2 -deeltjes door toevoegen van voldoende natriumaluminaat aan de suspensie bij een temperatuur van onge- 40

EU 0 245 984 B1

veer 50°-90°C voor het verschaffen van een concentratie van ongeveer 2-8 gew.% van het TiO_2 . Normaal wordt zwavelzuur of zoutzuur, tegelijkertijd toegevoegd voor het handhaven van de pH van de suspensie in het traject van 6-9 als het aluminiumoxide wordt neergeslagen. Nadat de toevoeging 5 van het aluminaat voltooid is laat men de suspensie harden, onder voortdurend roeren, gedurende 15-30 minuten.

Het resulterende pigment wordt dan van de vloeistof afgescheiden door filtratie of centrifugeren, gewassen met water, en gedroogd.

Deklaagsamenstellingen kunnen bereid worden met de pigmenten 10 volgens de uitvinding op gebruikelijke manieren, b.v. door mengen van het pigment met een film-vormende component en een vloeibare drager.

De volgende voorbeelden laten bijzondere aspecten van de onderhavige uitvinding zien. In de voorbeelden zijn alle delen en percentages op gewicht betrokken en alle graden graden Celsius tenzij anders is 15 aangegeven.

Voorbeeld 1

In een groot kunststofvat uitgerust met roerapparatuur en een pH-sonde worden 9.000 delen water gemengd met 3.000 delen rutiel TiO_2 .

De resulterende suspensie wordt verwarmd tot 75° en de pH wordt 20 ingesteld op ongeveer 7,5 door toevoeging van NaOH. 400 delen van een waterige oplossing die 400 delen SiO_2 -equivalent (als Na_2SiO_3) en 40 delen B_2O_3 -equivalent (als $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$) per 1.000 delen water bevat, wordt toegevoegd. De pH van het resulterende mengsel wordt vervolgens bepaald en voldoende 15%'s zoutzuur wordt toegevoegd gedurende een periode van 25 ongeveer 3 uur voor het reduceren van de pH van de suspensie tot ongeveer 8,0. Nadat al het zoutzuur is toegevoegd wordt de suspensie gedurende 30 minuten bij pH 8,0 en 75° gehard.

De resulterende deklaag, welke ongeveer 5,5 gew.% van het totale pigment vormt, bevat SiO_2 en B_2O_3 in een gewichtsverhouding van ongeveer 30 90:10.

Een deklaag van 2,5% water bevattend aluminiumoxide wordt vervolgens afgezet op het pigment door gelijktijdige geleidelijke toevoeging van 200 ml NaAlO_2 -oplossing (bevattende NaAlO_2 -equivalent van 400 g Al_2O_3 per liter oplossing) en HCl, zodanig dat de pH van de suspensie 35 continu gehandhaafd wordt op ongeveer 7,0 tot ongeveer 7,5.

Het resulterende beklede pigment wordt gehard door staan gedurende ongeveer 30 minuten op kamertemperatuur en pH 7,5. Het pigment wordt vervolgens gefiltreerd van de suspensie, zoutvrij gewassen met water en aan de lucht gedroogd. Het pigment wordt vervolgens gemalen in een 40 straalmolen onder gebruikmaking van 3 lbs oververhitte stoom per lb

EU O 245 984 B1

pigment. Het resulterende pigment is geschikt voor gebruik in verfsystemen waar lichtechtheid vereist is.

Voorbeeld 2

In deze serie proeven werden verschillende hoeveelheden pigment 5 bereid voor het evalueren van het effect van B_2O_3 -codepositie en verschillende werkwijzetemperaturen op de oplosbaarheid in zuur. In het algemeen is de oplosbaarheid in zuur omgekeerd gerelateerd aan weerstand tegen verdwijnen van de kleur voor TiO_2 -pigmenten.

De hieronder beschreven pigmenten werden bereid met werkwijzen die 10 praktisch gelijk zijn aan die beschreven in voorbeeld 1 hierboven, behalve dat de werkwijzetemperaturen gevarieerd werden als aangegeven in tabel 1 hieronder. De oplosbaarheden in zuur werden als volgt bepaald.

10 ml 66%'s zwavelzuur wordt toegevoegd aan een proefbuis die een magnetische roerstaaf bevat en de buis wordt geplaatst in een aluminium 15 verwarmingsblok en verwarmd tot 175° . Een 0,2000 g pigmentmonster wordt aan de buis toegevoegd en gedurende 1 uur onder roeren ontsloten. Aan het eind van de ontsluitingsperiode wordt de buis die het pigmentmonster bevat gekoeld door uitgieten van het zuurmengsel in een beker ijs en het residu in de buis en beker wordt gewassen met gedestilleerd water. Het 20 pigmentresidu in de buis en de beker wordt verzameld in een maatvat van 100 ml, het volume wordt aangevuld tot 100 ml door toevoeging van gedestilleerd water en de inhoud wordt grondig gemengd. De inhoud van het maatvat wordt vervolgens gefiltreerd en 10 ml van het resulterende filtraat wordt toegevoegd aan een maatvat van 25 ml waaraan 2 ml 20% 25 waterstofperoxide en voldoende 10% zwavelzuur wordt toegevoegd om 25 ml te verkrijgen. De resulterende oplossing laat men één uur staan. Absorptie van de oplossing wordt vervolgens afgelezen bij 400 nm onder gebruikmaking van een celpad van 10 mm. Oplosbaar TiO_2 wordt bepaald door referentie aan een vooraf vervaardigde spectrofotometrische curve ver- 30 kregen door het meten van monsters met bekende hoeveelheden opgelost TiO_2 .

EU 0 245 984 B1

Tabel 1

5 Werkwijze- temp. (°C)	Oplosbaarheid in zuur: (% opgelost TiO_2)	
	Laagsamenstelling	
	100% SiO_2	90% SiO_2 /10% B_2O_3
90	0,11	0,10
80	0,27	0,12
10 70	3,34	0,17
65	6,0	0,22

Voorbeeld 3

Een maaldispersie wordt gemaakt door het mengen van

15	pigment van voorbeeld 1	387 delen
	alkydhars (Syntex® 3145; Celanese Coatings Co.)	149,6 delen
20	n-butanol	9,4 delen
	xyleen	79 delen

Dit mengsel wordt met zand gemalen en vervolgens wordt het zand gefiltreerd van de maalsuspensie. Een verf wordt gemaakt door het mengen 25 van 100 delen van de maalsuspensie met het volgende:

	xyleen	1,4 delen
	alkydhars (Syntex® 3145; Celanese Coatings Co.)	71,8 delen
30	malamine-harsoplossing (Cymel R 248-8, 55% vaste stoffen, American Cyanamid Co.)	38,5 delen

EU 0 245 984 B1

CONCLUSIES

1. Pigment bevattende rutiel TiO_2 -deeltjes met lagen bevattende SiO_2 en B_2O_3 .

3. Pigment volgens conclusie 1, waarin de TiO_2 -deeltjes lagen 5 hebben bevattende 60-98 gewichtsprocent SiO_2 en 0,5-30 gewichtsprocent B_2O_3 gebaseerd op laaggewicht.

3. Pigment volgens conclusie 2, waarin de TiO_2 -deeltjes lagen hebben bevattende 80-90 gewichtsprocent SiO_2 en 2-20 gewichtsprocent B_2O_3 gebaseerd op laaggewicht.

10 4. Pigment volgens conclusie 3, waarin de TiO_2 -deeltjes $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -lagen hebben die 2-10% van het totale pigmentgewicht vormen.

5. Pigment volgens conclusie 4, waarin de TiO_2 -deeltjes $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -lagen hebben die 4-8% van het totale pigmentgewicht vormen.

6. Pigment volgens één van de voorafgaande conclusies, waarin de 15 TiO_2 -deeltjes buitenste lagen hebben van aluminiumoxide die 0,5-5% van het totale gewicht van de deeltjes vormen.

7. Pigment volgens conclusie 6, waarin de TiO_2 -deeltjes buitenste lagen hebben van aluminiumoxide die 1-4% van het totale gewicht van de deeltjes vormen.

20 8. Werkwijze voor het bereiden van TiO_2 -deeltjes met deklagen van met boriumoxide gemodificeerd siliciumdioxide, bevattende:

(a) het vormen van een waterige suspensie van rutiel TiO_2 bij een temperatuur van ongeveer 65°C tot ongeveer 90°C ;

(b) het instellen van de pH van de suspensie in het gebied van 7- 25 10,5;

(c) het toevoegen van een vooraf bepaalde hoeveelheid van een oplossing bevattende Na_2SiO_3 en B_2O_3 , onder omstandigheden waarbij silicaat en boraationen in oplossing blijven;

(d) het geleidelijk verlagen van de pH van de suspensie tot ongeveer 30 veer 7,5-8,5 door toevoeging van zuur, waarbij een deklaag van siliciumdioxide en boriumoxide wordt afgezet; en

(e) het harden van het resulterende bedekte pigment bij een temperatuur van ongeveer 65°C tot ongeveer 90°C gedurende een periode van ten minste 15 minuten.

35 9. Werkwijze volgens conclusie 8, waarin voldoende Na_2SiO_3 en B_2O_3 toegevoegd worden in stap (c) voor het verschaffen van een deklaag bevattende 60-98 gewichtsprocent SiO_2 en 0,5-30 gewichtsprocent B_2O_3 gebaseerd op het laaggewicht.

40 10. Werkwijze volgens conclusie 9, waarin voldoende Na_2SiO_3 en B_2O_3 toegevoegd worden in stap (c) voor het verschaffen van een deklaag

EU O 245 984 B1

bevattende 80-90 gewichtsprocent SiO_2 en 2-20 gewichtsprocent B_2O_3 , gebaseerd op het laaggewicht.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, waarin voldoende Na_2SiO_3 en B_2O_3 toegevoegd worden in stap (c) voor het verschaffen van een 5 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -deklaag welke 0,5-10% van het totale pigmentgewicht vormt.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, waarin voldoende Na_2SiO_3 en B_2O_3 toegevoegd worden in stap (c) voor het verschaffen van een $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -deklaag die 4-8% van het totale pigmentgewicht vormt.

13. Werkwijze volgens één van de conclusies 8 tot 12 bevattende de 10 volgende extra stap:

(f) toevoegen van voldoende NaAlO_2 aan de suspensie bij een temperatuur van ongeveer $50^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$. voor het verschaffen van een concentratie van ongeveer 2-8 gew.% van het TiO_2 , terwijl anorganisch zuur wordt toegevoegd voor het handhaven van de pH van de suspensie op 6-9.

15 14. Laagsamenstelling bevattende een pigment met een verdichte $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -laag volgens één van de conclusies 1 tot 7, een film-vormend materiaal en een vloeistofdrager.
