

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.

DONALD J. ATTFIELD, B.Sc., C.Chem., M.R.S.C. (BIRMINGHAM)
ASSISTED BY:
TIMOTHY M. A. RICHARD, B.Sc. Ph.D.
GRAHAM 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

MAR 20 1991

PATENT RECORDS
CENTER

OUR REF JR/CH1370

YOUR REF File CH-1370

298

8 March 1991

G
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

The Spanish Associates have attended to the validation of the above patent. A copy of the Spanish translation is enclosed for your records.

Our account in this matter is now enclosed.

Yours faithfully,



Miss Jill Routh
BROOKES & MARTIN

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.IMP. A.P.
JOHN F. SYMONDS, LL.B. (LOND.), SOLICITOR
JOHN H. BLAKE, B.Sc. (CHEM)
HUGH R. WRIGHT, M.A. (CHEM)
PETER C. SANDERS, B.Sc.

TELEX 957078
TELEPHONES TUNBRIDGE WELLS (0892) 510600
FACSIMILE (0892) 510666
DX 3950 TUNBRIDGE WELLS

1 BOYNE PARK
TUNBRIDGE WELLS
KENT TN4 8EL

C. J. De 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

8 March 1991
Our Ref: JR/ Your Ref: File CH 1370

INVOICE NO. 75710

European Patent Application No. 87 303 682.6

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

Tax Associates charges:-

Total

US\$ 345.00

US\$ 1553.00

US\$ 1998.00

VAT
Rate %

VAT
Total

Pff

APPROVAL COPY
KEEP IN CASE FILE FOLDER

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

N 30915.01

DUP050449302



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE EUROPEA CONCEDIDA QUE DESIGNA A ESPAÑA.

Publicada por la Oficina Europea de Patentes con el número 0 245 984
Título de la invención (en España):

"PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO REVESTIDO DE SÍLICE
MODIFICADO CON OXIDO DE BORO"

S O L I C I T U D

Que se presenta con el fin de que la patente indicada pueda producir efectos en España según lo dispuesto en el capítulo V del Real Decreto 2424/1986, de 10 de octubre. Se acompaña la traducción al español del fascículo de patente europea, así como la documentación complementaria que al pie se relaciona, - para su publicación por el Registro de la Propiedad Industrial.

TITULAR

Apellidos y nombre: E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(o denominación jurídica)
Domicilio o sede social: 1007 Market Street,
Ciudad: Wilmington, DELAWARE 19898
País: Estados Unidos

OTROS TITULARES (apellidos y nombre o denominación jurídica)

REPRESENTANTE(en España)

Apellidos y nombre: JULIO HERRERO ANTOLIN 314X
(o denominación jurídica)
Dirección postal: C/ Alcalá 21 - 28014 MADRID

OTROS REPRESENTANTES (apellidos y nombre o denominación jurídica)

RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN (indicar con el signo x):

- ☒ X Primera página del fascículo publicado por la Oficina Europea de Patentes.
- ☒ X Traducción del fascículo anterior.
- ☐ Dibujos (en su caso).
- ☒ X Autorización al representante (en su caso).
- ☒ X Justificante del pago de tasas.

LUGAR Y FECHA: MADRID, 25 FEB. 1991

FIRMA DE LOS TITULARES O DE SUS REPRESENTANTES:

Julio Herrero
P. P.

N 30915.02

DUP050449303

(10)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 245 984
B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication of patent specification: 16.01.91

(51) Int. Cl.⁵: C 09 C 1/36, C 09 C 3/06

(71) Application number: 87303682.6

(72) Date of filing: 27.04.87

(34) Titanium dioxide pigment coated with boria-modified silica.

(30) Priority: 30.04.86 US 857324

(4) Date of publication of application:
19.11.87 Bulletin 87/47

(45) Publication of the grant of the patent:
16.01.91 Bulletin 91/03

(64) Designated Contracting States:
BE DE ES FR GB NL

(56) References cited:
EP-A-0 073 340
DE-A-2 740 561

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 2, 9th
January 1978, page 85, abstract no. 8602k,
Columbus, Ohio, US; & FN-A-53 133 (KEMIRA
OY) 31-10-1977

(70) Proprietor: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND
COMPANY
1007 Market Street
Wilmington Delaware 19898 (US)

(72) Inventor: Jacobson, Howard Wayne
2009 Longcome Drive
Wilmington Delaware 19810 (US)

(74) Representative: Woodcraft, David Charles et al
BROOKES & MARTIN High Holborn House
52/54 High Holborn
London, WC1V 6SE (GB)

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European patent convention).

Courier Press, Leamington Spa, England.

EP 0 245 984 B1

N 30915.03

DUP050449304

(19)



OFICINA DE LA PATENTE EUROPEA

(11) No. Publicación: 0 245 984

B1

(12)

DESCRIPCION PATENTE EUROPEA

(45) Fecha Publicación Patente :
16.01.1991

(51) Clasificación
Internacional: C 09 C 1/36,
C 09 C 3/06

(21) No. Solicitud: 87 303 682.6

(22) Fecha de Solicitud: 27.04.87

(54) Título:

"PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO REVESTIDO DE SÍLICE MODIFICADO
CON OXIDO DE BORO"

(30) Prioridad:

30.04.86 US 857324

(43) Fecha Publicación solicitud:

19.11.87 Boletín: 87/47

(45) Fecha publicación fascículo

16.01.91 Boletín: 91/03

(84) Estados contratantes
designados:

BE DE ES FR GB NL

(56) Referencias citadas:

EP-A-0 073 340

DE-A-2 740 561

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 2, 9th
January 1978, page 85, abstract no. 8602k,
Columbus, Ohio, US; & FN-A-53 133 (KEMIRA
OY) 31-10-1977

(73) Titular: E.I.DU PONT DE NEMOURS
AND COMPANY
1007 Market Street, Wilmington
Delaware 19898 (US)

(72) Inventor: Jacobson, Howard Wayne
1009 Longcome Drive
Wilmington Delaware 19810 (US)

(74) Agente: Woodcraft, David Charles
et al BROOKES & MARTIN High
Holborn House 52/54 High Holborn
London WC1V 6SE (GB)

Nota: Dentro del plazo de 9 meses a contar desde la publicación de la decisión de
concesión de la patente europea, cualquier persona puede interponer, ante la Ofi
cina de la Patente Europea, una oposición contra la patente europea concedida.
El aviso de oposición se presentará mediante escrito razonado. No se considerará
presentada la oposición hasta que la tasa de oposición no haya sido satisfecha
(Art. 99 (1) de la Convención para la Patente Europea).

EP 0 245 984 B1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere en general a partículas de TiO_2 revestidas para uso como pigmentos y concretamente a partículas de TiO_2 con revestimientos de sílice densificada.

El TiO_2 tiene un elevado índice de refracción para su densidad, que hace de él un pigmento superior para uso en revestimientos, por ejemplo pinturas. Sin embargo, el TiO_2 es fotoactivo; la exposición a la radiación ultravioleta genera radicales libres sobre la superficie de las partículas de TiO_2 . Por lo tanto, cuando se emplea un pigmento de TiO_2 en una pintura expuesta a la luz del sol, se generan radicales libres que pueden migrar al componente formador de película de la pintura, produciendo la degradación o el fallo del revestimiento.

Por lo tanto, es conveniente reducir al mínimo la migración de radicales libres y es conveniente para obtener pigmentos estables y sólidos a la vez para utilizarlos como revestimientos. Una solución ampliamente aplicada al problema de comunicar solidez a la luz consiste en revestir las partículas de TiO_2 con una capa de sílice densificada. Las siguientes referencias de patentes describen técnicas convencionales de densificación de revestimientos de sílice.

Werner, Patente Estadounidense 3.437.502, describe un pigmento de TiO_2 de gran opacidad y dispersabilidad, que se obtiene por aplicación de un revestimiento denso de sílice a TiO_2 , seguido de una capa final de alúmina. El revestimiento de sílice se aplica aumentando el pH de una suspensión de partículas de TiO_2 hasta un valor superior a 7. Después se agrega a la suspensión una cantidad determinada de silicato sódico, produciéndose un aumento del pH de la suspensión hasta por encima de 8, generalmente por encima de 11. Después se reduce gradualmente el pH a lo largo de varias horas por adición de ácido diluido y las

1 partículas resultantes recubiertas de sílice se endurecen a pH 6,0-7,5, a 60-100°C, durante 30 minutos a varias horas. Después el producto resultante se recubre de alúmina.

5 West, Patente Estadounidense 4.125.412, describe la preparación de pigmentos duraderos de TiO_2 por suspensión de partículas de TiO_2 revestidas de sílice a pH 9-10,5 mientras se mantiene la temperatura de la suspensión entre 80 y 100°C.

10 En la Solicitud de Patente Europea 73.340 se describe un método similar para revestir partículas de TiO_2 con sílice densa amorfa antes de aplicar una capa final de alúmina. La sílice se aplica por adición de un silicato soluble a una suspensión de TiO_2 a una temperatura de 85°C como mínimo y a un pH de 9,8 a 10,1. Después la suspensión
15 se neutraliza en al menos tres etapas de neutralización por adición de ácido.

Común a las enseñanzas de las referencias anteriores es un requisito de temperaturas relativamente elevadas y gran alcalinidad durante la etapa de densificación de la sílice. Puede prepararse un pigmento blanco extraordinaria
20 mente sólido a la luz, para uso en sistemas de pintura, de positando de 4 a 6 % en peso de sílice densa amorfa sobre el pigmento de TiO_2 llamado rutilo. Para revestir el pigmento de TiO_2 de base con esta cantidad de sílice densa
25 son necesarias varias horas a 85-90°C, durante las cuales se utilizan ácidos minerales para precipitar sílice a partir de Na_2SiO_3 . Esta operación de revestimiento a temperatura elevada exige el uso de tanques de acero, ya que los tanques de fibra de vidrio más baratos no pueden ser utili-
30 zados a intervalos de temperatura de 85-90°C. Serían de gran interés para la industria de los pigmentos de TiO_2 métodos que proporcionaran revestimientos densos de más de un 4 % en peso de sílice a temperaturas más bajas, por ejemplo a 65-80°C, que permitieran el uso de tanques de
35 fibra de vidrio.

1 Ahora se ha hallado que la co-deposición de B_2O_3
con SiO_2 proporciona revestimientos densos de sílice a
temperaturas de procesamiento que permiten el uso de tanques
de suspensión de fibra de vidrio. Los pigmentos contienen
5 do óxido de boro resultantes de este procedimiento son
muy sólidos a la luz y presentan excelentes brillo y dis-
persabilidad.

COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

10 Esta invención proporciona un pigmento constituí-
do esencialmente por partículas de TiO_2 portadoras de un
revestimiento que comprende SiO_2 y B_2O_3 . En su aspecto de
procedimiento, esta invención proporciona un procedimien-
to para la preparación de partículas de TiO_2 dotadas de re-
15 vestimientos de sílice modificada con óxido de boro, que
consiste en:

- (a) preparar una suspensión acuosa de TiO_2 ruti-
lo a una temperatura de 65°C a 90°C aproximadamente;
- (b) ajustar el pH de la suspensión dentro de la
20 región de 7 a 10,5;
- (c) agregar una cantidad predeterminada de una so-
lución que contiene Na_2SiO_3 y B_2O_3 , bajo condiciones que
mantengan en solución los iones de silicato y boro;
- (d) reducir gradualmente el pH de la suspensión
25 hasta 7,5-8,5 aproximadamente mediante la adición de un
ácido, depositando con ello un revestimiento de sílice
y óxido de boro y
- (e) endurecer el pigmento revestido resultante a
una temperatura comprendida aproximadamente entre 65°C y
30 90°C, durante un periodo de tiempo de 15 minutos como mí-
nimo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con esta invención, se co-deposita
 B_2O_3 con SiO_2 sobre partículas de TiO_2 , proporcionando pig-
35 mentos duraderos y sólidos a la luz. Las partículas de

1 TiO_2 que constituyen los pigmentos están dotadas de reves
timientos densos de sílice pero son producidas a tempera
turas considerablemente más bajas que las requeridas por
5 otros procedimientos de densificación de sílice capaces
de producir revestimientos de sílice densa superiores al
4 % en peso.

En la práctica, las capas de sílice/óxido de bo-
ro se co-depositan a partir de una solución de Na_2SiO_3 y
 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$. Un ensayo estándar de la solubilidad en ácido
10 puede ser la medida de la eficacia de densificación del
revestimiento. Además de aumentar la densificación del
 SiO_2 en presencia de B_2O_3 , se consigue mejorar el brillo
del pigmento.

El TiO_2 utilizado para preparar el pigmento de es
15 ta invención puede ser de la variedad convencional llamada
rutilo, preparado por el proceso al cloruro o el proceso
al sulfato.

La cantidad de sílice o de sílice recubierta con
una capa final de alúmina que llevan las partículas como
20 revestimiento puede variar dependiendo fundamentalmente
de la aplicación a que se destina el pigmento. Generalmen-
te, los revestimientos de sílice constituyen del 2 al 10 %
del peso total del pigmento y la capa final de alúmina,
caso de estar presente, constituye del 0,5 al 5 % del peso
25 total de las partículas. Preferiblemente, el revestimien-
to de sílice constituye del 4 al 8 % del peso total de las
partículas de pigmento. Preferiblemente, la capa final de
alúmina, caso de hallarse presente, constituye del 1 al
4 % del peso total.

30 La cantidad de alúmina que llevan las partículas
como revestimiento, expresada como porcentaje en peso, se
calcula determinando primero el contenido de alúmina del
pigmento revestido por espectroscopía de plasma iónico.
El contenido de alúmina del TiO_2 rutilo no revestido se
35 determina de forma similar y el contenido de alúmina atri

1 buible al revestimiento se determina calculando la diferencia entre los contenidos de Al_2O_3 del pigmento revestido y no revestido.

5 El pigmento de esta invención puede ser preparado a partir de una suspensión acuosa que contiene 200-450 gramos por litro de TiO_2 . Esta suspensión se lleva a 65-90°C y se mantiene a esa temperatura durante todo el proceso de preparación. La suspensión se ajusta a pH 7-10,5 y se añade una cantidad de solución conteniendo Na_2SiO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$, o de soluciones separadas de Na_2SiO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$, suficiente para proporcionar un revestimiento de la composición y peso deseados. Por adición de la solución o soluciones de Na_2SiO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$, el pH de la suspensión asciende hasta 11 aproximadamente. Generalmente, el pH de la suspensión debe ser mantenido por encima de 10 aproximadamente para mantener en solución los iones de silicato y boro.

15 Generalmente, el peso y la composición del revestimiento que se va a depositar estarán determinados por la composición de la solución madre de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$, por la cantidad agregada a la suspensión que contiene TiO_2 y por la cantidad de TiO_2 en suspensión. Para suspensiones de TiO_2 que contienen 400 g/l de TiO_2 , deben agregarse alrededor de 40-50 ml de una solución acuosa madre que contenga 400 g de SiO_2 equivalente y 40 g de B_2O_3 equivalente por litro, por litro de suspensión de TiO_2 para proporcionar revestimientos que constituyan aproximadamente el 5 % del peso del pigmento. Las composiciones de las soluciones de revestimiento pueden ser modificadas según convenga para producir variaciones en el peso y la composición de revestimiento.

20 Los revestimientos aplicados a las partículas de TiO_2 de acuerdo con esta invención pueden contener de 60 a 95 % en peso de SiO_2 y de 0,5 a 30 % en peso de B_2O_3 , calculado sobre el peso del revestimiento. Preferiblemente

1 te, los revestimientos contienen de 80 a 90 % en peso de SiO_2 y de 2 a 20 % en peso de B_2O_3 .

5 Al agregar las soluciones de revestimiento, el pH de la suspensión de TiO_2 asciende hasta 10,5-11,5. Durante un periodo de 2 a 4 horas, se agrega una solución acuosa de HCl al 15 % u otro ácido mineral para reducir gradualmente el pH de la suspensión hasta 8,0 aproximadamente. A medida que se añade ácido, se depositan SiO_2 /-
10 B_2O_3 y se densifican sobre la superficie de las partículas de TiO_2 . Después de que se ha agregado todo el ácido, el pigmento debe ser endurecido a 65-90°C durante 30 minutos.

15 Si se desea, puede precipitarse alúmina sobre las partículas de TiO_2 recubiertas de sílice/óxido de boro por adición de aluminato sódico suficiente a la suspensión, a una temperatura de 50 a 90°C aproximadamente, para proporcionar una concentración de alrededor de 2 a 8 % del peso de TiO_2 . Se agrega ácido, normalmente sulfúrico o clorhídrico, al mismo tiempo para mantener el pH de la suspensión entre 6 y 9 a medida que precipita la alúmina. Una
20 vez terminada la adición del aluminato, la suspensión se deja endurecer, con agitación continua, durante 15-30 minutos.

25 Después se separa el pigmento resultante del líquido por filtración o centrifugación, se lava con agua y se seca.

30 Pueden prepararse composiciones de revestimiento con los pigmentos de esta invención por métodos convencionales, por ejemplo mezclando el pigmento con un componente formador de película y un portador líquido.

Los siguientes ejemplos ilustran aspectos particulares de esta invención. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los grados son Celsius salvo indicación en contrario.

1

EJEMPLO 1

En una vasija de plástico de gran tamaño, equipada con un aparato agitador y una sonda de pH, se mezclan 9000 partes de agua con 3000 partes de TiO_2 rutilo.

5

La suspensión resultante se calienta a 75°C y el pH se ajusta a 7,5 aproximadamente por adición de NaOH. Se añaden 400 partes de una solución acuosa que contiene 400 partes de equivalente de SiO_2 (como Na_2SiO_3) y 40 partes de equivalente de B_2O_3 (como $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$) por cada 100 partes de agua. Después se determina el pH de la mezcla resultante y se agrega una solución acuosa de HCl al 15 %, durante un periodo de unas 3 horas, en cantidad suficiente para reducir el pH de la suspensión a 8,0 aproximadamente. Cuando se ha agregado todo el HCl, la suspensión se endurece durante 30 minutos a pH 8,5 y 75° .

15

El revestimiento resultante, que constituye alrededor del 5,5 % del peso del pigmento total, contiene SiO_2 y B_2O_3 en una relación ponderal de 90:10 aproximadamente.

20

Después se deposita sobre el pigmento un revestimiento de 2,5 % de alúmina hidratada mediante la adición gradual simultánea de 200 ml de una solución de NaAlO_2 que contiene NaAlO_2 equivalente a 400 g de Al_2O_3 por litro de solución) y HCl, de manera que el pH de la suspensión se mantiene continuamente entre 7,0 y 7,5 aproximadamente.

25

30

El pigmento revestido resultante se endurece manteniéndolo durante unos 30 minutos a la temperatura ambiente y pH 7,5. Después el pigmento se separa de la suspensión por filtración, se lava con agua para liberarlo de las sales y se seca al aire. A continuación el pigmento se microniza, empleando 3 kg de vapor de agua sobrecalentado por kg de pigmento. El pigmento resultante puede ser utilizado en sistemas de pinturas donde se requiere solidez a la luz.

EJEMPLO 2

35

En esta serie de experimentos, se prepararon varios lotes de pigmentos para evaluar el efecto de la co-deposi-

1 ción de B_2O_3 y de las diversas temperaturas del proceso so
bre la solubilidad en ácido. Generalmente, la solubilidad
en ácido es inversamente proporcional a la resistencia al
5 empalidecimiento de los pigmentos de TiO_2 .

Los pigmentos descritos a continuación se prepara
ron por procedimientos sustancialmente similares a los des
critos en el Ejemplo 1 anterior, a excepción de que las tem
peraturas del proceso se variaron como se indica en la Ta
bla I dada a continuación. Las solubilidades en ácido se
10 determinaron como sigue.

En un tubo de ensayo provisto de un agitador magné
tico se introdujeron 10 ml de ácido sulfúrico al 66 % y el
tubo se colocó en un bloque calentador de aluminio y se ca
lentó a $175^\circ C$. Se agregó al tubo una muestra de 0,2000 g de
15 pigmento y se digirió durante una hora con agitación. Una
vez terminado el periodo de digestión, el tubo conteniendo
la muestra de pigmento se enfrió vertiendo la mezcla ácida
en un vaso de precipitados que contenía hielo y el residuo
del tubo y del vaso se lavó con agua destilada. El residuo
20 de pigmento en el tubo y en el vaso se recogió en un matraz
volumétrico de 100 ml, se llevó el volumen a 100 ml por adi
ción de agua destilada y se mezcló bien. Después se filtró
el contenido del matraz volumétrico y se agregaron 10 ml del
25 filtrado resultante a un matraz volumétrico de 25 ml al que
se añadieron 2 ml de peróxido de hidrógeno al 20 % y ácido
sulfúrico al 10 % suficiente para llevar el volumen a 25 ml.
La solución resultante se dejó en reposo durante una hora.
Después se leyó la absorbancia de la solución a 400 nm em
30 pleando un recorrido en la célula de 10 mm. El TiO_2 soluble
se determinó por referencia a una curva espectrofotométrica
previamente preparada, obtenida midiendo muestras que conte
nían cantidades conocidas de TiO_2 disuelto.

1

TABLA I
Solubilidad en ácido: (% de TiO_2 disuelto)

5	Temperatura de procesa- do ($^{\circ}\text{C}$)	Composición de revestimiento	
		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

EJEMPLO 3

Se prepara una base de molienda mezclando:

15	Pigmento del Ejemplo 1	387 partes
	Resina alquídica (Syntex ^(R) 3145, Celanese Coatings Co.)	149,6 partes
	n-Butanol	9,4 partes
	Xylol	79 partes

20 Esta mezcla se muele a arena y después se filtra la arena de la base de molienda. Se prepara una pintura mezclando 100 partes de la base de molienda con lo siguiente:

	Xylol	1,4 partes
25	Resina alquídica (Syntex ^(R) 3145, Celanese Coatings Co.)	71,8 partes
	Solución de resina de malamina (Cymel ^(R) 248-8, 55 % de sólidos, American Cyanamid Co.)	38,5 partes

30

35

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento constituido por partículas de TiO_2 rutilo dotadas de revestimientos que comprenden SiO_2 y B_2O_3 .
2. Un pigmento según la Reivindicación 1, donde las partículas de TiO_2 están provistas de revestimientos que comprenden de 60 a 98 % en peso de SiO_2 y de 0,5 a 30 % en peso de B_2O_3 , calculado sobre el peso del revestimiento.
3. Un pigmento según la Reivindicación 2, donde las partículas de TiO_2 están dotadas de revestimientos que comprenden de 80 a 90 % en peso de SiO_2 y de 2 a 20 % en peso de B_2O_3 , calculado sobre el peso del revestimiento.
4. Un pigmento según la Reivindicación 3, donde las partículas de TiO_2 llevan revestimientos de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ que constituyen de 2 a 10 % del peso total del pigmento.
5. Un pigmento según la Reivindicación 4, donde las partículas de TiO_2 llevan revestimientos de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ que constituyen del 4 al 8 % del peso total del pigmento.
6. Un pigmento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde las partículas de TiO_2 están dotadas de revestimientos externos de alúmina que constituyen de 0,5 a 5 % del peso total de las partículas.
7. Un pigmento según la Reivindicación 6, donde las partículas de TiO_2 están provistas de revestimientos externos de alúmina que constituyen de 1 a 4 % del peso total de las partículas.
8. Un procedimiento para la preparación de partículas de TiO_2 dotadas de revestimientos de sílice modificada con óxido de boro, que consiste en:
- formar una suspensión acuosa de TiO_2 rutilo a una temperatura de 65° a 90°C aproximadamente;
 - ajustar el pH de la suspensión a un valor comprendido entre 7 y 10,5;
 - agregar una cantidad determinada de una solución que

1 contiene Na_2SiO_3 y B_2O_3 , bajo condiciones que mantengan en solución los iones de silicato y boro;

- (d) reducir gradualmente el pH de la suspensión hasta 7,5-8,5 aproximadamente por adición de ácido, depositando con ello un revestimiento de sílice y óxido de boro y
- 5 (e) endurecer el pigmento revestido resultante a una temperatura de 65 a 90°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo de 15 minutos como mínimo.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde en la etapa (c) se agregan Na_2SiO_3 y B_2O_3 suficientes para proporcionar un revestimiento que comprende 60 a 98 % en peso de SiO_2 y de 0,5 a 30 % en peso de B_2O_3 , calculado sobre el peso del revestimiento.

10

10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde en la etapa (c) se agregan Na_2SiO_3 y B_2O_3 suficientes para proporcionar un revestimiento que comprende de 80 a 90 % en peso de SiO_2 y de 2 a 20 % en peso de B_2O_3 , calculado sobre el peso del revestimiento.

15

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde en la etapa (c) se agregan Na_2SiO_3 y B_2O_3 suficientes para proporcionar un revestimiento de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ que constituye de 0,5 a 10 % del peso total del pigmento.

20

12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde en la etapa (c) se agregan Na_2SiO_3 y B_2O_3 suficientes para proporcionar un revestimiento de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ que constituye de 4 a 8 % del peso total del pigmento.

25

13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 8 a 12, que comprende la siguiente etapa adicional:

30

- (f) agregar a la suspensión, a una temperatura de 50° a 90°C aproximadamente, una cantidad de NaAlO_2 suficiente para proporcionar una concentración de aproximadamente 2-8 % del peso del TiO_2 , mientras se agrega ácido mineral para mantener el pH de la suspensión entre 6 y 9.
- 35

1 14. Una composición de revestimiento que com-
prende un pigmento con un revestimiento de SiO_2 densifi-
cado/ B_2O_3 de acuerdo con cualquiera de las Reivindica-
5 ciones 1 a 7, un material formador de película y un ve-
hículo líquido.

 Esta es una traducción fiel y completa de
la descripción y reivindicaciones de la Patente Europea
Nº 0 245 984

10

Madrid, 25 FEB. 1991
JULIO HERRERO 314X

15

20

25

30

35