

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. RICKARD, 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
LBN 318

RECEIVED

OCT 17 1991

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

OUR REF JR

YOUR REFCH1371

8 October 1991

89/16
2P
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.87 303 681.8 ✓

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

Our account in this matter is enclosed.

Yours faithfully,



Miss Jill Routh
BROOKES & MARTIN

FILE CHECKED

OCT 29 1991

N 30944

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) 510666
OX 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 19398, U.S.A.

VAT REG. NO 232 2736 86
DATE & TAX POINT

8 October 1991
Our Ref: JR/ Your Ref: CH1371

INVOICE No.

77975

European Patent Application No. 87 303 681.8

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

US\$ 291.00

To: Spanish Associates charges:-

US\$1249.00

Total

US\$1540.00

VAT
Rate %

VAT
Total

D. B. Smith

APPROVAL COPY
KEEP IN CASE FILE FOLDER

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

N 30944.01

DUP050449478



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE EUROPEA CONCEDIDA QUE DESIGNA A ESPAÑA.

Publicada por la Oficina Europea de Patentes con el número 0 244 180
Titulo de la invención (en España):

"PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO RECUBIERTO CON CATIONES CERIO,
ARIONES DE ACIDOS SELECCIONADOS Y ALUMINA"

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):

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

LUGAR Y FECHA: MADRID, 23 SET. 1991

FIRMA DE LOS TITULARES O DE SUS REPRESENTANTES:

Julio Herrero
P.F.

N 30944.02

DUP050449479



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Publication number: **0 244 180 B1**

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

- (43) Date of publication of patent specification: 07.08.91 (51) Int. Cl.⁵ C09C 1/36, C09C 3/06,
C09C 3/08, C09D 7/12
(21) Application number: 87303681.8
(22) Date of filing: 27.04.87

(54) Titanium dioxide pigment coated with cerium cations, selected acid anions, and alumina.

(30) Priority: 30.04.86 US 857325

(43) Date of publication of application:
04.11.87 Bulletin 87/45

(43) Publication of the grant of the patent:
07.08.91 Bulletin 91/32

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

(56) References cited:
GB-A- 1 580 882
US-A- 2 512 079
US-A- 3 513 007

(73) 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)

EP 0 244 180 B1

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).

Rank Xerox (UK) Business Services

DUP050449480

(19)



OFICINA DE LA PATENTE EUROPEA

(11) No. Publicación: 0 244 180 B1

(12)

DESCRIPCION PATENTE EUROPEA

(45) Fecha Publicación Patente :

07.08.91

(51) Clasificación

Internacional: C09C 1/36, C09C 3/06,
C09C 3/08, C09D 7/12

(21) No. Solicitud: 87303681.8

(22) Fecha de Solicitud: 27.04.87

(54) Título:

"PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO RECUBIERTO CON CATIONES CERIO,
ARIONES DE ACIDOS SELECCIONADOS Y ALUMINA"

(30) Prioridad:

30.04.86 US 857325

(43) Fecha Publicación solicitud:

04.11.87 Boletín: 87/45

(45) Fecha publicación fascículo

07.08.91 Boletín: 91/32

(84) Estados contratantes
designados:

BE DE ES FR GB NL

(56) Referencias citadas:

GB-A- 1 580 882

US-A- 2 512 079

US-A- 3 513 007

(73) Titular: 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) 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 Oficina 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

1 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere, en general, a pigmentos compuestos de partículas de TiO_2 recubiertas y particularmente a pigmentos de TiO_2 que tienen recubrimientos
5 que comprenden cationes cerio, aniones de ácidos seleccionados y un recubrimiento exterior de alúmina.

El TiO_2 tiene un índice de refracción alto debido a su densidad lo cual lo califica como un pigmento superior para uso en recubrimientos, p.ej. en pinturas. Sin embargo
10 el TiO_2 es activo a la luz; la exposición a radiación ultravioleta produce la generación de radicales libres en la superficie de las partículas de TiO_2 . Así, cuando un pigmento de TiO_2 se usa en una pintura expuesta a la luz del sol se generan radicales libres que pueden migrar al componente for
15 mador de la película de la pintura, produciéndose como resultado una degradación o caída del recubrimiento.

Por consiguiente, minimizar la migración de radicales libres es deseable para proporcionar pigmentos estables y sólidos a la luz para usar como recubrimiento. Hasta ahora
20 la mayoría de los pigmentos de TiO_2 comerciales han sido recubiertos con sílica densa o alúmina densificada para conseguir solidez a la luz. Sin embargo, algunas referencias de patentes han descrito el uso de cerio asociado con pigmentos de TiO_2 para aumentar la solidez a la luz.

25 La Patente norteamericana 3.513.007 de Lederer describe partículas de TiO_2 que tienen recubrimientos formados a partir de dispersiones que contienen compuestos solubles en agua e hidrolizables de silicio, titanio, circonio o fósforo, a los cuales se añaden compuestos solubles en agua e hidrolizables de aluminio, cerio y o calcio y alcalinos.
30

La Patente norteamericana 4.239.548 de Barnard describe pigmentos que tienen recubrimientos internos que comprenden radicales de cerio y fosfato y recubrimientos externos que comprenden radicales de aluminio y fosfato y opcionalmente
35 alúmina hidratada.

1 La Patente norteamericana 4.460.655 de Jacobson describe pigmentos de partículas de TiO_2 asociadas con compuestos seleccionados del grupo formado por $Na_7Ce_6F_{31}$, $K_7Ce_6F_{31}$, $Li_7Ce_6F_{31}$ y $(NH_4)_7Ce_6F_{31}$.

5 La Patente norteamericana 4.461.810 de Jacobson describe pigmentos de partículas de TiO_2 cuyas superficies están asociadas con cationes cerio y aniones sulfato, fosfato o silicato. Las partículas están a su vez provistas de un recubrimiento exterior de alúmina.

10 La Patente norteamericana 4.022.632 de Newland et al. describe pigmentos de TiO_2 tratados con sales de carboxilato de cobalto, cerio o manganeso.

15 La Patente norteamericana 3.506.466 de Bramekamp describe partículas de pigmento de TiO_2 recubiertas con óxidos inorgánicos donde el óxido inorgánico lleva en su superficie una sal de amonio de un ácido hidroxicarboxílico seleccionado entre un grupo formado por los ácidos láctico, cítrico, málico, tartárico y glicólico.

20 La Patente británica A-1580882 describe un método para hacer un pigmento inorgánico recubierto que se ajusta adecuadamente a los requerimientos en términos de brillo y dispersabilidad en medios tanto orgánicos como acuosos. Las partículas de pigmento inorgánico, que son preferentemente TiO_2 , son recubiertas con alúmina y después puestas en contacto con uno o más hidroxiaácidos o hidroxisales orgánicos, 25 o con un producto de reacción, soluble en agua, de uno o más alcoholes di- ó polihidratados y uno o más hidroxiaácidos orgánicos di- ó polibásicos.

30 Se ha visto que los pigmentos de partículas de TiO_2 tratados con cationes cerio asociados con ciertos aniones de ácidos polifuncionales solubles en agua o con iones borato y cubiertas por encima con alúmina presentan excelentes características de solidez a la luz, brillo y dispersión.

1 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un pigmento que, esencialmente, consiste en partículas de TiO_2 , rutilo, que llevan recubrimientos de alúmina o alúmina-sílica. Las superficies de las partículas tienen además asociadas 0,05-2% en peso del TiO_2 de cationes cerio y una cantidad asociada de aniones borato o aniones de ácidos orgánicos polifuncionales que tengan una solubilidad en el agua de al menos 10 gramos por litro a 25°C.

10 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los pigmentos de la presente invención están compuestos de partículas de TiO_2 , rutilo, tratadas con cationes cerio asociados con aniones de ácidos orgánicos polifuncionales seleccionados, tales como aniones citrato, y después recubiertas por encima con alúmina o alúmina-sílica. Opcionalmente los aniones de ácido pueden ser borato. En condiciones muy severas de exposición a la luz los pigmentos de esta invención proporcionan resultados equivalentes a los de TiO_2 recubierto con 6% en peso de sílica y 2% en peso de alúmina. Se cree que el citrato de cerio asociado con las superficies de las partículas de TiO_2 proporciona centros de recombinación para los electrón/par huecos producidos cuando los pigmentos que contienen dichas partículas son expuestos a radiación actínica. El intercambio entre pares electrón/par hueco elimina la producción de radicales libres que de otro modo podrían degradar una capa de pintura u otros materiales orgánicos próximos a las partículas del pigmento.

30 El TiO_2 usado para preparar el pigmento de la invención puede ser de la variedad de rutilo convencional, preparado por el proceso de cloruro o por el de sulfato.

Con las superficies de las partículas de TiO_2 están asociados cationes cerio y aniones de ácidos seleccionados.

35 "Asociados con las superficies de las partículas" significa

1 enlazados a las partículas de TiO_2 por una atracción química o física.

5 Los aniones de ácido asociados con los cationes cerio son aniones borato o aniones de ácido orgánico polifuncional que tengan solubilidades superiores a 10 gramos por litro a 25°C. Ejemplo de tales aniones de ácido orgánico son los iones citrato, succinato, fumarato, adipato, tartrato y maleato. De los mencionados, los iones citrato son preferidos.

10 Los cationes cerio pueden ser aportados por cualquier sal de cerio soluble en agua, p.ej. sulfato cérico o nitrato cérico, que son añadidos a los lodos de rutilo a pH 2-7. Los aniones de ácidos orgánicos polifuncionales se aportan añadiendo el correspondiente ácido. Los aniones borato se
15 aportan por adición de $Na_2B_2O_4$. El contenido del ion cerio del pigmento puede ser determinado por cromatografía de plasma iónico. El contenido de anión de ácido orgánico polifuncional puede ser determinado usando un Leco u otro analizador de carbono total.

20 La cantidad de alúmina o alúmina-silica que las partículas llevan como recubrimiento puede variarse dependiendo principalmente del uso que se pretenda dar a la pintura. Normalmente el recubrimiento de alúmina constituirá el 0,5-10% del peso total de las partículas. Preferentemente el recubrimiento de alúmina constituye el 1-6% y lo más preferible
25 es el 2-4% del peso total de partículas de pigmento. La cantidad de alúmina que las partículas llevan como recubrimiento, expresada en tanto por ciento en peso, se calcula primero determinando, por espectroscopía de plasma iónico, el
30 contenido de alúmina del pigmento recubierto. El contenido de alúmina del TiO_2 rutilo se determina de semejante modo y el contenido de alúmina atribuible al recubrimiento se determina mediante la diferencia entre los contenidos de alúmina del pigmento recubierto y del pigmento sin cubrir.

35 El pigmento de la presente invención puede ser prepa-

1 rado a partir de un lodo que contenga 200-450 gramos por li-
tro de TiO_2 . Este lodo se lleva a 45°-70° y se mantiene a esa
temperatura durante todo el proceso de preparación. El pH del
lodo se ajusta de modo que los iones cerio añadidos permanez-
5 can en solución, mediante adición de ácido mineral, p.ej. HCl,
y entonces se añade sal de cerio suficiente para proporcionar
una concentración de ion cerio, en el lodo, de 0,5-2% en peso
del TiO_2 . Por ejemplo, si los iones cerio son aportados aña-
diendo nitrato cérico, el pH debería ser ajustado entre 2-4;
10 si los iones cerio son aportados en forma de sulfato cérico
el pH debería ser ajustado en el intervalo de 2-7.

En este punto, se añade al lodo una cantidad suficiente
de una especie aniónica seleccionada (p.ej. ácido orgánico o
borato) para proporcionar una concentración del anión aña-
15 do comprendida en el intervalo de 100 al 300% de la concentra-
ción del ion cerio. Como resultado el cerio precipitará sobre
las superficies de las partículas de TiO_2 asociado con el a-
nion añadido.

La alúmina es entonces precipitada sobre las partículas
20 de TiO_2 mediante lenta adición al lodo de aluminato sódico su-
ficiente para proporcionar una concentración de aproximadamen-
te el 2-8% en peso del TiO_2 . El ácido, normalmente sulfúrico
o clorhídrico, se añade al mismo tiempo para mantener el pH
del lodo en el intervalo de 6-9 durante la etapa de precipi-
25 tación. Después de que la adición de aluminato se ha comple-
tado el lodo se deja estar durante 15-30 minutos agitando con-
tinuamente.

El pigmento resultante se separa entonces del líquido
por filtración o centrifugación, se lava con agua y se seca.

30 Las composiciones para recubrimientos se pueden prepa-
rar con los pigmentos de la invención de un modo convencional,
p.ej. mezclando el pigmento con un componente formador de pe-
lícula y un vehículo líquido.

Los siguientes ejemplos ilustran aspectos particulares
35 de la presente invención. En los ejemplos todas las partes y

1 porcentajes son en peso y todos los grados Celsius a menos
que esté de otro modo indicado.

EJEMPLO 1

5 En un vaso de plástico grande, provisto de un aparato
de agitación y un medidor de pH, 11.000 partes de agua se
mezclan con 5.000 partes de TiO_2 rutilo.

10 El lodo resultante se calienta a 60° y el pH se ajusta
a alrededor de 3,0 añadiendo HCl. Se añaden entonces 42
partes de disolución 1,5 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ seguidos de 40 partes
de ácido cítrico. La mezcla resultante se agita entonces
durante un período de unos 5 minutos y entonces el pH
se aumenta a alrededor de 7,5 añadiendo NaOH.

15 Un recubrimiento de 2% de alúmina hidratada es depositado
entonces sobre el pigmento añadiendo simultáneamente
250 ml. de disolución de NaAlO_2 (que contenga el equivalente
a 400 g de Al_2O_3 por litro de disolución) y HCl, de forma
que el lodo se mantiene continuamente a un pH de alrededor
de 7,0 a alrededor de 7,5.

20 El pigmento recubierto resultante se cura manteniéndolo
durante unos 30 minutos a 60° y pH 7,5. Entonces se filtra
el pigmento del lodo, se lava con agua desionizada hasta
quitar las sales y se seca al aire. El pigmento se microniza
entonces usando 3 Kg de vapor de agua sobrecalentado por
Kg de pigmento. El pigmento resultante, que contiene alrededor
del 2% de CeO_2 en forma de $\text{Ce}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4$ y un 2% de recubrimiento
de alúmina, es apropiado para el uso en sistemas de pinturas.

EJEMPLO 2

30 Una base para moler se hace mezclando: pigmento del
ejemplo 1, 387 partes; resina alquílica (Marca Syntex 3145
de la Celanese Coatings Co.), 149,6 partes; n-butanol, 9,4
partes; y Xilol, 79 partes.

35 Esta mezcla se muele con arena y entonces se filtra
la arena de la base para moler. Una pintura se hace mezclando
100 partes de la base para moler con lo siguiente: xilol,

- 1 1,4 partes; resina alquiflica (Marca Syntex 3145 de la Celanese Coatings Co.), 71,8 partes; disolución de resina de melamina (Marca Cymel 248-8, 55% de sólidos, de la American Cyanamid Co.), 38,5 partes.

1 REIVINDICACIONES

- 5 1. Un pigmento que consiste esencialmente en partículas de TiO_2 rutilo que llevan un recubrimiento de alúmina o alúmina-sílica, las superficies de las partículas de TiO_2 tienen enlazadas con ellas el 0,05-2% en peso del TiO_2 de cationes cerio y una cantidad asociada de aniones borato o aniones de ácido orgánico polifuncional que tengan una solubilidad en agua de al menos 10 gramos por litro a 25°C, estando dicho recubrimiento de alúmina o alúmina-sílica formando un recubrimiento por encima sobre las partículas de TiO_2 .
- 15 2. Un pigmento conforme a la reivindicación 1, en donde el recubrimiento de alúmina o alúmina-sílica constituye el 0,5-10% del peso total de las partículas de TiO_2 .
- 15 3. Un pigmento conforme a la reivindicación 2, en donde el recubrimiento de alúmina o alúmina-sílica constituye el 1-6% del peso total de las partículas de TiO_2 .
- 20 4. Un pigmento conforme a la reivindicación 3, en donde el recubrimiento de alúmina o alúmina-sílica constituye el 2-4% del peso total de las partículas de TiO_2 .
5. Un pigmento conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde los aniones asociados son iones borato.
- 25 6. Un pigmento conforme a la reivindicación 1, en donde de los aniones asociados son aniones de ácido orgánico polifuncional que tienen una solubilidad en agua de al menos 10 gramos por litro a 25°C.
- 30 7. Un pigmento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los aniones asociados son iones citrato, succinato, fumarato, adipato, tartrato o maleato.
8. Una composición para recubrimientos que comprenda un pigmento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, un material formador de película y un vehículo líquido.
- 35 9. Un método para producir partículas de pigmento de

- 1 TiO_2 recubierto que comprende a) formar un lodo acuoso que
contiene de 200 a 450 gramos por litro de TiO_2 y que tiene
un pH al cual los iones cerio se mantendrán en disolución,
b) añadir suficiente sal de cerio para proporcionar una con-
5 centración de cerio en el lodo del 0,05 al 2% en peso de
 TiO_2 , c) añadir una cantidad suficiente de una fuente de a-
niones borato o aniones de ácido orgánico polifuncional pa-
ra proporcionar una concentración de dichos aniones del 100
al 300% de la concentración de iones cerio, causando así la
10 precipitación de los iones cerio sobre las superficies de
las partículas de TiO_2 asociados con los mencionados aniones
borato o de ácido orgánico polifuncional y d) depositar un
recubrimiento de alúmina o sílica-alúmina sobre las partícu-
las de TiO_2 tratadas.
- 15 10. Un método conforme a la reivindicación 9 en don-
de en el paso d) la alúmina es precipitada sobre las partí-
culas de TiO_2 tratadas añadiendo suficiente aluminato só-
dico al lodo para proporcionar una concentración de alrede-
dor del 2 al 8% en peso del TiO_2 y ajustando el pH dentro
20 del intervalo de 6 a 9 durante el paso de precipitación.

Esta es una traducción fiel y completa de la descrip-
ción y reivindicaciones de la Patente Europea Nº 0 244 180.

Madrid, **23 SET. 1991**

JULIO HERRERO 314X

P.P.