

## C. DIRECTOR GENERAL DE INVENCIONES, MARCAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO.

Con el propósito de obtener un(a) **PATENTE DE INVENCION** por lo que en seguida se refiere, acompaño a esta solicitud los documentos prescritos por el Reglamento de la Ley de la materia y que al calce se especifican, autorizados con mi firma, suministrando además los siguientes datos:

**TITULO: " PIGMENTO CONSTITUIDO DE PARTICULAS DE  $TiO_2$ , PROCEDIMIENTO DE PREPARACION Y COMPOSICION DE REVESTIMIENTO QUE CONTIENE AL PIGMENTO "**

**NOMBRE, NACIONALIDAD Y DOMICILIO DEL(OS) INVENTOR(ES): HOWARD WAYNE JACOBSON, ciudadano de los Estados Unidos de América, domiciliado en 2009 Longcome Drive, Wilmington, Delaware 19810, E.U.A.**

**NOMBRE DEL CAUSAHABIENTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, corporación del Estado de Delaware, E.U.A., domiciliada en 10th & Market Street, Wilmington, Delaware 19898, E.U.A.**

**RECLAMACION DE PRIORIDAD: En los términos de la Convención Internacional se reclama el reconocimiento de la fecha de prioridad de 30 de abril de 1986, correspondiente a la solicitud de patente presentada en los Estados Unidos de América bajo el No. de Serie 857,324 según se acreditará con la copia certificada de la misma que se presentará posteriormente.**

**NOMBRE DE LOS APODERADOS: Lic. BERNARDO GOMEZ VEGA, Lic. ALEJANDRO UHTHOFF, Lic. BJORN B. VADILLO, Lic. MANUEL M. SOTO y Lic. ROBERTO YOUNG M.**

**NOTIFICACIONES: HAMBURGO 260 - 06600 MEXICO, D.F.**

México, D.F., 29 de abril 1987.

**Lic. Bernardo Gómez Vega**  
Apoderado

**ANEXOS:**

Una descripción por triplicado.  
~~NO SE ADECUA A LA LEY DE PATENTES~~  
Una carta-poder. (fotocopia)  
Documento de cesión.  
Una declaración bajo protesta de decir verdad.

**Traducción al español certificada por perito autorizado de las partes en inglés de la carta-poder.**

**NOTA:—El original de la carta-poder legalizada cuya copia fotostática se acompaña, se encuentra agregado al Exp. 185703 de Patente.**

DF\*1hh\*jng\*

DECLARATION OF TRUTH  
MADE UNDER PROTEST  
(AFFIDAVIT)

The undersigned who is (are) interested in filing an application for patent or for a certificate of invention in respect of an invention related to

declare(s) under protest to tell the truth that, with relation to the date of its first filing seeking protection, or on this date, the best method known by him (them) for practicing said invention is

☒ that conventionally used for manufacturing the goods covered by said invention;

☐ that mentioned in the specification of such invention that is prepared to form part of a Mexican application for a patent or for a certificate of invention;

☐ particularly the method described in example No. or in claim No.

This declaration is filed in order to be considered as an integral part of the said specification, in accordance with the provisions of Articles 17 and 79 of the Law of Inventions and Trademarks that is in force in México since February 11, 1976.

Signed by applicant(s) on

in the city of Wilmington, State of Delaware, United States of America

Applicant(s)  
Solicitante(s)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Secretary - Patent Board

DECLARACION BAJO PROTESTA  
DE DECIR VERDAD

El (los) suscrito(s) interesado(s) en solicitar en México una patente de invención con respecto a una invención relativa a

declara(n) bajo protesta de decir verdad que con relación a la fecha de su primer depósito buscando protección, o a esta fecha, el mejor método conocido por el (ellos) para llevar a la práctica la citada invención es

☐ el convencional para la manufactura de los objetos a que la misma se refiere;

☐ el mencionado en la descripción de tal invención que está preparada para formar parte de la solicitud mexicana de patente o certificado de invención;

☐ particularmente el método descrito en el ejemplo No. o en la cláusula No.

Esta declaración se presenta para ser considerada parte íntegra de la citada descripción de la invención, de acuerdo con lo dispuesto en los Artículos 17 y 79 de la Ley de Invenciones y Marcas vigente en México desde el 11 de febrero de 1976.

Firmado por el (los) solicitante(s) el día en la ciudad de

Attest:

(Witness)

Asst. Secretary of the Company

FILE COPY

N 30899.01

DUP050449194

INSTRUCTIONS FOR COMPLETING  
THIS FORM, SELECTING THE  
CORRECT ALTERNATIVE.

1. Where it is impossible or irrelevant to identify the best method for putting an invention into practice (for example, in inventions involving an apparatus, design, model or form of an article), the applicant should place "X" in box No. 1.

2. Where it is possible to identify the best method of putting an invention into practice, and the specification sets forth that single method or process, the applicant should place "X" in box No. 2.

3. Where the description, specification or claims of an invention set forth two or more methods of putting the invention into practice, the applicant must designate which method is best. He should place an "X" in box No. 3 and should write in the number of the example or claim describing that best method.

INSTRUCCIONES PARA LLENAR ESTA  
FORMA, ELIGIENDO LA ALTERNATIVA  
CORRECTA.

1. Donde no es posible o es irrelevante referirse al mejor método para llevar a la práctica la invención (por ejemplo, en invenciones referentes a un aparato, diseño, modelo o forma de un artículo), se deberá poner una "X" en el cajón No. 1.

2. Donde sí es posible referirse al mejor método para llevar a la práctica la invención porque la descripción solo hace referencia a un método o proceso, se deberá poner una "X" en el cajón No. 2.

3. Donde la descripción de la invención describe dos o más métodos de llevar a la práctica la invención, se deberá poner una "X" en el cajón No. 3 y además indicar el número del ejemplo o de la cláusula reivindicatoria que describe el método preferido.

**ASSIGNMENT**

In the City of Deepwater,  
State of New Jersey,  
 on February 10 19 87,  
 by these presents  
Howard Wayne JACOBSON, citizen of  
the United States of America,  
domiciled at 2009 Longcome Drive,  
Wilmington, Delaware 19810,  
United States of America,  
 assigns, sells and transfers to E. I. DU PONT  
DE NEMOURS AND COMPANY  
 a corporation legally organized and existing under  
 the laws of the State of Delaware  
 domiciled in the City of Wilmington  
 all right, title and interest in and to his (their)  
 invention for \_\_\_\_\_

The consideration for this assignment is the  
 sum of \$50.00 Mexican pesos, receipt of which is  
 acknowledged hereby.

The assignor by these presents authorizes the  
 Department of Industrial Property of the Mexican  
 government to register the assignment in favor  
 of the assignee.

The assignee hereby accepts the assignment  
 from the assignor, and authorizes its attorney in  
 the City of Mexico Federal District, to register  
 the present assignment.

**CESION**

En la Ciudad de \_\_\_\_\_  
 el día \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 19 \_\_\_\_\_,  
 conste que \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 con domicilio en \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 ced \_\_\_\_\_, ven y traspas \_\_\_\_\_ a la \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 una sociedad legalmente organizada y constituida  
 según las leyes del Estado de \_\_\_\_\_  
 con domicilio en la Ciudad de \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 todos los derechos, intereses y privilegios por \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

El precio de esta cesión es de cincuenta pesos  
 plata mexicana, de cuya cantidad por la presente  
 el cedente otorga el más amplio recibo.

Por lo tanto, el cedente autoriza al Departamento  
 de la Propiedad Industrial de la República Mex-  
 icana para registrar la presente cesión en favor  
 de la cesionaria.

La cesionaria acepta la transferencia que le hace  
 el cedente, y autoriza a su apoderado en la Ciudad  
 de México, Distrito Federal, República Mexicana,  
 para registrar la cesión a que se refiere el presente  
 convenio.

Howard Wayne Jacobson  
 Assignor (Cedente)  
 Howard Wayne Jacobson

Assignor (Cedente)

Assignor (Cedente)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

BY Donald C. Dyer  
 Asst. Secretary of the Patent Board

Attest: Donald C. Dyer  
 Witness (Testigo)  
 Asst. Secretary of the Company

**FILE COPY**

**N 30899.02**

TEXT FOR FOREIGN FILING

Our Reference: CH-1370 JACOBSON

Applicant's Name: **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**

Title: TITANIUM DIOXIDE PIGMENT COATED WITH  
BORIA-MODIFIED SILICA

Convention Priority:

| <u>U.S. Serial No.</u> | <u>Filed</u>   | <u>Inventors</u> | <u>Our Reference</u> |
|------------------------|----------------|------------------|----------------------|
| 857,324                | April 30, 1986 | Jacobson         | CH-1370              |

Inventor Details

Howard Wayne JACOBSON

2009 Longcome Drive  
Wilmington, Delaware 19810

USA Citizen  
Research Fellow for Du Pont Company

Miscellaneous

(Abstract, Prior Art, Related Cases, Commercial Significance, if needed.)

TITLE

Titanium Dioxide Pigment  
Coated with Boria-Modified Silica

5

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates generally to coated  $\text{TiO}_2$  particles for use as pigments, and particularly to  $\text{TiO}_2$  particles having densified silica coatings.

10

$\text{TiO}_2$  has a high refractive index for its density, which renders it a superior pigment for use in coatings, e.g., paints. However,  $\text{TiO}_2$  is photoactive; exposure to ultraviolet radiation results in generation of free radicals on the surface of  $\text{TiO}_2$  particles.

15

Thus, where a  $\text{TiO}_2$  pigment is employed in a paint exposed to sunlight, free radicals are generated which can migrate to the film-forming component of the paint, resulting in coating degradation or failure.

20

Therefore, minimizing free radical migration is desirable in order to provide lightfast and stable pigments for coating use. A widely-used approach to the problem of providing lightfastness involves coating  $\text{TiO}_2$  particles with a layer of densified silica. The following patent references disclose conventional silica coating densification techniques.

25

30

Werner, U. S. Patent 3,437,502, discloses  $\text{TiO}_2$  pigment having high opacity and dispersibility, which is obtained by applying a dense silica coating to  $\text{TiO}_2$  followed by topcoating with alumina. The silica coating is applied by increasing the pH of a slurry of  $\text{TiO}_2$  particles to above 7. A predetermined quantity of sodium silicate is then added to the slurry, resulting in a rise in pH of the slurry to above 8, generally above 11. The pH is then gradually reduced over a period of several hours by addition of dilute acid, and

35

the resulting silica-coated particles are cured at pH 6.0 to 7.5, at 60° to 100°C, for 30 minutes to several hours. The resulting product is then coated with alumina.

5 West, U. S. Patent 4,125,412, discloses preparation of durable TiO<sub>2</sub> pigments by slurring silica-coated TiO<sub>2</sub> particles at pH 9 to 10.5 while maintaining slurry temperature at 80° to 100°C.

10 European Patent Application 73,340 describes a similar method for coating TiO<sub>2</sub> particles with amorphous dense silica prior to topcoating with alumina. Silica is applied by adding a soluble silicate to a TiO<sub>2</sub> slurry at a temperature of at least 85°C and at a pH of from 9.8 to 10.1. The slurry is then neutralized in at least  
15 three neutralization steps by addition of acid.

Common to the teachings of the foregoing references is a requirement for relatively high temperatures and high alkalinity during the silica densification step. An extremely lightfast white  
20 pigment for use in paint systems can be made by depositing 4-6 weight percent amorphous dense silica on rutile TiO<sub>2</sub> pigment. To coat the base TiO<sub>2</sub> pigment with this quantity of dense silica requires several hours at 85°-90°C, during which mineral acids are used to  
25 precipitate silica from Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. This high temperature coating operation requires use of steel tanks, since less costly fiberglass tanks are not rated for use in the 85°-90°C temperature range. Methods for providing dense coatings of more than 4 weight percent silica at  
30 lower temperatures, e.g., 65°-80°C, to allow use of fiberglass tanks, would be of significant interest to the TiO<sub>2</sub> pigment industry.

It has now been found that codeposition of  
35 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with SiO<sub>2</sub> provides dense silica coatings at process temperatures which permit use of fiberglass slurry tanks. The boria-containing pigments resulting from

this process are highly lightfast, and exhibit excellent gloss and dispersibility.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

5           The present invention provides a pigment consisting essentially of  $\text{TiO}_2$  particles bearing coatings comprising  $\text{SiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ . In a process aspect, the present invention provides a process for preparing  $\text{TiO}_2$  particles bearing coatings of boria-modified silica, comprising:

10           (a) forming an aqueous slurry of rutile  $\text{TiO}_2$  at a temperature from about  $65^\circ\text{C}$  to about  $90^\circ\text{C}$ ;

          (b) adjusting pH of the slurry to the range 7-10.5;

15           (c) adding a predetermined quantity of a solution comprising  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ , under conditions which maintain silicate and boria ions in solution;

20           (d) gradually lowering pH of the slurry to about 7.5-8.5 by addition of acid, thereby depositing a coating of silica and boria; and

          (e) curing the resulting coated pigment at a temperature from about  $65^\circ\text{C}$  to about  $90^\circ\text{C}$  for a period of at least 15 minutes.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

25           In accordance with the present invention,  $\text{B}_2\text{O}_3$  is codeposited with  $\text{SiO}_2$  on  $\text{TiO}_2$  particles, providing lightfast, durable pigments. The  $\text{TiO}_2$  particles making up the pigments bear dense silica coatings, yet are produced at temperatures significantly lower than those required by other silica densification processes capable of providing dense silica coatings at greater than 4 weight percent.

30           In practice, silica/boria layers are codeposited from a master solution of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and

$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ . A standard acid solubility test can be to measure effectiveness of coating densification. In addition to enhanced densification of  $\text{SiO}_2$  in the presence of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , an improvement in pigment brightness is provided.

The  $\text{TiO}_2$  used to prepare the pigment of the invention can be of the conventional rutile variety, prepared by either the chloride or sulfate process.

The amount of silica or silica topcoated with alumina which the particles bear as coatings can be varied depending primarily upon the pigment's intended use. Generally, the silica coatings will constitute from 2-10% of the total pigment weight, and an alumina topcoat, if present, will constitute 0.5-5% of the total weight of the particles. Preferably, the silica coating constitutes 4-8% of the total weight of the pigment particles. Preferably, the alumina topcoat, if present, constitutes 1-4% of the total weight.

The amount of alumina the particles bear as coatings, expressed as percent by weight, is calculated by first determining the alumina content of the coated pigment by ion plasma spectroscopy. The alumina content of the uncoated rutile  $\text{TiO}_2$  is similarly determined, and the alumina content attributable to the coating is determined by computing the difference between coated and uncoated alumina contents.

The pigment of the present invention can be prepared from an aqueous slurry containing 200-450 grams per liter  $\text{TiO}_2$ . This slurry is brought to  $65^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$  and is held at that temperature throughout the preparation procedure. The slurry is adjusted to pH 7-10.5, and a sufficient quantity of solution containing  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ , or separate solutions of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ , is added to provide a coating of the desired composition and weight. Upon addition of the  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  solution(s), pH of the slurry increases to about 11.

Generally, slurry pH must be maintained above about 10 to maintain silicate and boria ions in solution.

Generally, the weight and composition of the coatings to be deposited will be determined by the composition of the master  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  solution, the quantity added to the slurry containing  $\text{TiO}_2$ , and quantity of  $\text{TiO}_2$  in the slurry. For  $\text{TiO}_2$  slurries containing 400 g/L  $\text{TiO}_2$ , about 40-50 mL of a master aqueous solution, containing 400 g  $\text{SiO}_2$  equivalent and 40 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  equivalent per liter, should be added per liter  $\text{TiO}_2$  slurry to provide coatings approximating 5% of pigment weight. The compositions of the coating solutions can be varied as required to provide variations in coating weight and composition.

The coatings applied to  $\text{TiO}_2$  particles in accordance with the present invention can contain from 60-95 percent by weight  $\text{SiO}_2$  and 0.5-30% by weight  $\text{B}_2\text{O}_3$ , based upon coating weight. Preferably, coatings will contain 80-90 percent by weight  $\text{SiO}_2$  and 2-20 percent by weight  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Upon addition of the coating solutions, the pH of the  $\text{TiO}_2$  slurry will rise to the range 10.5-11.5. Over a period of 2-4 hours, 15% aqueous HCl or other mineral acid is added to gradually decrease slurry pH to about 8.0. As acid is added,  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  will be deposited and densified on the surfaces of the  $\text{TiO}_2$  particles. After all acid is added, the pigment should be cured at 65°-90°C for 30 minutes.

If desired, alumina can be precipitated on silica/boria coated  $\text{TiO}_2$  particles by adding enough sodium aluminate to the slurry, at a temperature from about 50°-90°C, to provide a concentration of about 2-8% by weight of the  $\text{TiO}_2$ . Acid, normally sulfuric or hydrochloric, is added at the same time to maintain the pH of the slurry within the range 6-9 as the alumina is precipitated. After addition of aluminate is complete,

the slurry is allowed to cure, with continuous stirring, for 15-30 minutes.

The resulting pigment is then separated from the liquid by filtration or centrifugation, washed with water, and dried.

Coating compositions can be prepared with the pigments of the invention in conventional ways, e.g., by blending the pigment with a film-forming component and a liquid carrier.

The following examples illustrate particular aspects of the present invention. In the examples, all parts and percentages are by weight and all degrees are Celsius unless otherwise indicated.

Example 1

In a large plastic vessel equipped with stirring apparatus and a pH probe, 9000 parts water are mixed with 3000 parts rutile  $\text{TiO}_2$ .

The resulting slurry is heated to  $75^\circ$ , and the pH is adjusted to about 7.5 by addition of NaOH. 400 parts of an aqueous solution containing 400 parts  $\text{SiO}_2$  equivalent (as  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) and 40 parts  $\text{B}_2\text{O}_3$  equivalent (as  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ) per 1000 parts water are added. The pH of the resulting mixture is then determined, and sufficient 15% aqueous HCl is added, over a period of about 3 hours, to reduce the slurry pH to about 8.0. After all HCl has been added, the slurry is cured for 30 minutes at pH 8.0 and  $75^\circ$ .

The resulting coating, which constitutes about 5.5% by weight of the total pigment, contains  $\text{SiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  in a ratio by weight of about 90:10.

A coating of 2.5% hydrous alumina is then deposited on the pigment by simultaneous gradual addition of 200 mL  $\text{NaAlO}_2$  solution (containing  $\text{NaAlO}_2$  equivalent to 400 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  per liter solution) and HCl, such that the pH of the slurry is continuously maintained from about 7.0 to about 7.5.

The resulting coated pigment is cured by holding for about 30 minutes at ambient temperature and pH 7.5. The pigment is then filtered from the slurry, washed free of salts with water, and air-dried. The pigment is then micronized, using 3 lbs. superheated steam per lb. pigment. The resulting pigment is suitable for use in paint systems where lightfastness is required.

#### Example 2

In this series of experiments, several batches of pigment were prepared to evaluate the effect of  $B_2O_3$  codeposition and various processing temperatures upon acid solubility. Generally, acid solubility is inversely related to chalk-fade resistance for  $TiO_2$  pigments.

The pigments described below were prepared by procedures substantially similar to that described in Example 1, above, except that processing temperatures were varied as indicated in Table 1, below. Acid solubilities were determined as follows.

10 mL 66% sulfuric acid is added to a test tube containing a magnetic stirring bar, and the tube is placed in an aluminum heating block and heated to  $175^\circ$ . A 0.2000 g pigment sample is added to the tube, and digested for 1 hour with stirring. At the conclusion of the digestion period, the tube containing the pigment sample is cooled by pouring the acid mixture into a beaker of ice, and the residue in the tube and beaker is washed with distilled water. The pigment residue in the tube and beaker is collected in a 100 mL volumetric flask, the volume made up to 100 mL by addition of distilled water, and the contents mixed thoroughly. The contents of the volumetric flask are then filtered, and 10 mL of the resulting filtrate are added to a 25 mL volumetric flask, to which 2 mL 20% hydrogen peroxide, and sufficient 10% sulfuric acid to make 25 mL, are

added. The resulting solution is allowed to stand one hour. Absorbance of the solution is then read at 400 nm using a 10 mm cell path. Soluble  $\text{TiO}_2$  is determined by reference to a previously prepared spectrophotometric curve obtained by measurement of samples containing known quantities of dissolved  $\text{TiO}_2$ .

Table 1

Acid Solubility: (% dissolved  $\text{TiO}_2$ )

| Processing<br>Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Coating Composition: |                                                |
|--------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------|
|                                            | 100% $\text{SiO}_2$  | 90% $\text{SiO}_2$ /10% $\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 90                                         | 0.11                 | 0.10                                           |
| 80                                         | 0.27                 | 0.12                                           |
| 70                                         | 3.34                 | 0.17                                           |
| 65                                         | 6.0                  | 0.22                                           |

Example 3

A mill base is made by mixing

|                                        |       |        |
|----------------------------------------|-------|--------|
| Pigment of Example 1                   | 387   | parts  |
| alkyd resin                            |       |        |
| (Syntex $\text{\textcircled{R}}$ 3145; |       |        |
| Celanese Coatings Co.)                 | 149.6 | parts  |
| n-butanol                              | 9.4   | parts  |
| xylol                                  | 79    | parts. |

This mixture is sand ground, and then the sand is filtered from the mill base. A paint is made by mixing 100 parts of the mill base with the following:

|    |                         |             |
|----|-------------------------|-------------|
|    | xylol                   | 1.4 parts   |
|    | alkyd resin             |             |
|    | (Syntex ® 3145;         |             |
| 5  | Celanese Coatings Co.)  | 71.8 parts  |
|    | melamine resin solution |             |
|    | (Cymel ® 248-8, 55%     |             |
|    | solids, American        |             |
|    | Cyanamid Co.)           | 38.5 parts. |
| 10 |                         |             |
| 15 |                         |             |
| 20 |                         |             |
| 25 |                         |             |
| 30 |                         |             |
| 35 |                         |             |

CLAIMS

What is claimed is:

5           1. A pigment consisting essentially of rutile  
TiO<sub>2</sub> particles bearing coatings comprising SiO<sub>2</sub> and  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10           2. A pigment according to Claim 1, wherein  
the TiO<sub>2</sub> particles have coatings consisting essentially  
of from 60-98 percent by weight SiO<sub>2</sub> and 0.5-30 percent  
by weight B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, based on coating weight.

15           3. A pigment according to Claim 2, wherein  
the TiO<sub>2</sub> particles have coatings consisting essentially  
of from 80-90 percent by weight SiO<sub>2</sub> and 2-20 percent by  
weight B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, based on coating weight.

20           4. A pigment according to Claim 3, wherein  
the TiO<sub>2</sub> particles have SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings constituting  
2-10% of the total pigment weight.

25           5. A pigment according to Claim 4, wherein  
the TiO<sub>2</sub> particles have SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings constituting  
4-8% of the total pigment weight.

30           6. A pigment according to Claim 5, wherein  
the TiO<sub>2</sub> particles have outer coatings of alumina  
constituting 0.5-5% of the total weight of the  
particles.

35           7. A pigment according to Claim 6, wherein  
the TiO<sub>2</sub> particles have outer coatings of alumina  
constituting 1-4% of the total weight of the particles.

8. A process for preparing TiO<sub>2</sub> particles  
bearing coatings of boria-modified silica, comprising:

(a) forming an aqueous slurry of rutile  $\text{TiO}_2$  at a temperature from about  $65^\circ\text{C}$  to about  $90^\circ\text{C}$ ;

(b) adjusting pH of the slurry to the range 7-10.5;

5 (c) adding a predetermined quantity of a solution comprising  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ , under conditions which maintain silicate and boria ions in solution;

10 (d) gradually lowering pH of the slurry to about 7.5-8.5 by addition of acid, thereby depositing a coating of silica and boria; and

(e) curing the resulting coated pigment at a temperature from about  $65^\circ\text{C}$  to about  $90^\circ\text{C}$  for a period of at least 15 minutes.

15 9. A process according to Claim 8, wherein sufficient  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  are added in step (c) to provide a coating consisting essentially of from 60-98 percent by weight  $\text{SiO}_2$  and 0.5-30 percent by weight  $\text{B}_2\text{O}_3$ , based on coating weight.

20 10. A process according to Claim 9, wherein sufficient  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  are added in step (c) to provide a coating consisting essentially of from 80-90 percent by weight  $\text{SiO}_2$  and 2-20 percent by weight  $\text{B}_2\text{O}_3$ , based on coating weight.

25 11. A process according to Claim 10, wherein sufficient  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  are added in step (c) to provide a  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  coating constituting 0.5-10% of the total pigment weight.

30 12. A process according to Claim 11, wherein sufficient  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  are added in step (c) to provide a  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  coating constituting 4-8% of the total pigment weight.

13. A process according to Claim 12,  
comprising the following additional step:

5 (f) adding sufficient  $\text{NaAlO}_2$  to the slurry, at  
a temperature from about  $50^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$ , to provide a  
concentration of about 2-8% by weight of the  $\text{TiO}_2$ ,  
while adding mineral acid to maintain the pH of the  
slurry from 6-9.

10 14. A coating composition comprising a pigment  
according to Claim 1, a film-forming material, and a  
liquid carrier.

15 15. A coating composition comprising a pigment  
according to Claim 2, a film-forming material, and a  
liquid carrier.

20 16. A coating composition comprising a pigment  
according to Claim 3, a film-forming material, and a  
liquid carrier.

25 17. A coating composition comprising a pigment  
according to Claim 4, a film-forming material, and a  
liquid carrier.

30 18. A coating composition comprising a pigment  
according to Claim 5, a film-forming material, and a  
liquid carrier.

35 19. A coating composition comprising a pigment  
according to Claim 6, a film-forming material, and a  
liquid carrier.

20. A coating composition comprising a pigment  
according to Claim 7, a film-forming material, and a  
liquid carrier.

TITLE

Titanium Dioxide Pigment  
Coated with Boria-Modified Silica

5

ABSTRACT

Pigments are disclosed which consist essentially of rutile  $\text{TiO}_2$  particles bearing coatings comprising  $\text{SiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

10

15

20

25

30

35

**DIRECCION GENERAL DE DESARROLLO TECNOLOGICO**TITULO DE PATENTE DE INVENCION NUMERO 168143

TITULAR(ES): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO(S): 10TH & MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898,  
E.U.A.

DENOMINACION DEL INVENTO: "PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO REVESTIDO Y  
PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACION"

CLASE INT: C09C-001/036

INVENTOR(ES): HOWARD WAYNE JACOBSON

**SOLICITUD**

NUMERO: 006288      FECHA DE PRESENTACION: 29 DE ABRIL DE 1987      HORA: 13:52

DIVISIONAL DEL EX- [REDACTED] DE

**PRIORIDAD**

PAIS      FECHA      NUMERO

US      30 DE ABRIL DE 1986      857324

EN NOMBRE DEL C. PRESIDENTE DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS, ESTA PATENTE  
CONCEDE A SU TITULAR EL PRIVILEGIO EXCLUSIVO DE EXPLOTACION DEL INVENTO  
RECLAMADO EN EL CAPITULO REIVINDICATORIO Y TIENE UNA VIGENCIA DE VEINTE AÑOS  
CONTADOS A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACION DE LA SOLICITUD.

**FECHA DE EXPEDICION**

6 DE MAYO DE 1993

POR ACUERDO DEL SECRETARIO DE COMERCIO Y FOMENTO INDUSTRIAL

EL DIRECTOR GENERAL DE DESARROLLO TECNOLOGICO

LIC. JORGE AMIGO CASTAÑEDA

MNM/ecc.

310-002

N 30899.04

DUP050449211

D160692 CH-1370 MEXI  
LAW & TECHNICAL OFFICES

ESTABLISHED IN 1905

**UHTHOFF, GOMEZ VEGA & UHTHOFF, S.C.**



Telephones:  
(5)533-50-60  
(5)207-13-64  
(5)207-01-56  
(5)208-74-70  
(5)208-78-87  
(5)208-79-75

APARTADO POSTAL (P.O. BOX) M-2059  
06000 MEXICO, D.F.

3-69-203-36

March 22, 1994

RECEIVED

MAR 29 P.M.

HAMBURGO No. 260  
06600 MEXICO, D.F.

Patents Trademarks  
Copyrights Licensing  
Franchising & Related  
Litigation

RECEIVED

MAR 28 1994

E.I. DU PONT DE NEMOURS  
AND COMPANY, INC.  
Legal Department  
Patent Records Center  
1007 Market Street  
Wilmington, Delaware 19898  
U.S.A.

PATENT RECORDS

CENTER

RE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.-  
Mex. Pat. appln. No. 6288 - Your Re: CH-  
1370 - Our Re: JU0/rchc

**Of Counsel:**  
JAVIER UHTHOFF

**Legal:**  
BERNARDÓ GOMEZ VEGA  
ALEJANDRO UHTHOFF  
ROBERTO YOUNG  
MANUEL M. SOTO  
MARIO PONCE W.  
HORACIO RANGEL ORTIZ  
HERIBERTO PEDRAZA  
JAVIER UHTHOFF ORIVE  
CONSUELO GONZALEZ  
CARLOS UHTHOFF ORIVE  
HECTOR VELASCO  
JOSE MANUEL HINOJOSA  
ADRIANA CONTRERAS  
ERYCK CASTILLO

**Paralegal:**  
CRISTINA SOTO  
ESTHER GAMBOA  
ALEJANDRO MARINES  
ALEJANDRA RAMIREZ

**Technical:**  
ISMAEL BAUTISTA  
FERNANDO AHEDO  
PORFIRIO GARCIA  
MARISELA ARCHUNDIA  
GUILLERMO GONZALEZ  
PEDRO HERRERA

**Administration:**  
MARIO MONTAÑEZ  
ALFREDO SANCHEZ  
RAUL RODRIGUEZ  
GUILLERMO MARTINEZ  
PEDRO VICENCIO

Attention: Mr. D.J. Gould.

Dear Mr. Gould:

Referring to the above case, we take pleasure in sending you the original Letters Patent document, whose most significant data are as follows:

Patent Number:

168143

Duration:

20 years (unextendible) from  
the Legal (filing) dated  
of the application.

Legal (filing) date:

April 29, 1987

Date of grant:

May 6, 1993

Annuity tax already paid:

2nd

Next tax payable:

3rd annuity, payable during  
January 1995

Late payment grace period:

Six months following annuity's  
regular due date: i.e. July  
31, 1995

CABLES: UHTHOFF MEXICO

Checked CH 3-28-94 237

FACSIMILES:  
(525) 208-83-87  
(525) 208-85-07

TELEXES:  
17-74-554 UTOFME  
17-73-380 UTOFME

DUP050449212

100-322

Working requirements:

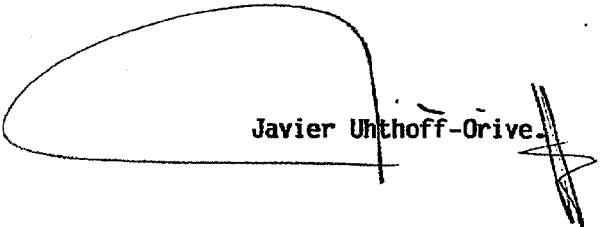
The relevant comments regarding working under the new Law for the Development and Protection of Industrial Property, will be submitted by a separate letter.

Marking requirements indispensable to warn infringers:

"Patente No. 168143 "

Very truly yours,

UHTHOFF, GOMEZ VEGA & UHTHOFF, S.C.



Javier Unthoff-Orive.

JUO/rchc

168142

"PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO REVESTIDO Y  
PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACION"

Inventor: HOWARD WAYNE JACOBSON, ciudadano de los Estados Unidos de América, domiciliado en 2009 Longcome Drive, Wilmington, Delaware 19810, E.U.A.

Causahabiente: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, corporación del Estado de Delaware, E.U.A., domiciliada en 10th & Market Street, Wilmington, Delaware 19898, E.U.A.

EXTRACTO DE LA INVENCION

Se describen pigmentos que consisten esencialmente de partículas de  $TiO_2$  rutilo que llevan revestimientos que comprenden  $SiO_2$  y  $B_2O_3$ .

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere generalmente a partículas de  $TiO_2$  revestidas para emplearse como pigmentos y particularmente a partículas de  $TiO_2$  que tienen revestimientos de sílice densificada.

$TiO_2$  tiene un alto índice de refracción por su densidad, que lo hace un pigmento superior para emplearse en revestimientos, por ejemplo pinturas. Sin embargo  $TiO_2$  es fotoactivo; la exposición a radiación ultravioleta resulta en la generación de radicales libres en las superficies de las partículas de  $TiO_2$ . De ésta manera, cuando se emplea un

pigmento de  $\text{TiO}_2$  en una pintura dispuesta a la luz de sol, se generan radicales libres que pueden migrar al componente formador de película de la pintura, resultando en degradación de revestimiento o falla.

Por lo tanto, es deseable la reducción de migración de radicales libres, a fin de proporcionar pigmentos estables y fotoresistentes para uso de revestimientos. Un enfoque ampliamente empleado al problema de proporcionar resistencia a la luz involucra revestir partículas de  $\text{TiO}_2$  con una capa de sílice densificada. Las siguientes referencias de patentes describen técnicas de densificación para revestimientos de sílice convencionales.

Werner, en la Patente de los E.U.A. No. 3,437,502, describe pigmento de  $\text{TiO}_2$  que tiene elevada opacidad y dispersibilidad, que se obtiene al aplicar un revestimiento de sílice densa a  $\text{TiO}_2$ , seguido por un solo revestimiento con alúmina. El revestimiento de sílice se aplica al incrementar el pH de una suspensión de partículas de  $\text{TiO}_2$  a un valor superior a 7. Una cantidad predeterminada de silicato de sodio luego se agrega al lodo, resultando en un aumento en el pH de lodo a un valor superior a 8, generalmente superior a 11. El pH luego se reduce gradualmente durante un período de varias horas por la adición de ácido diluido y las partículas revestidas con sílice resultantes se curan a pH 6.0 a 7.5, a 60-100°C, durante 30 minutos hasta varias horas. El producto resultan-

luego se reviste con alúmina.

West, en la Patente de los E.U.A. No. 4,125,412, describe la preparación de pigmentos de  $\text{TiO}_2$  durables al formar lodos con partículas de  $\text{TiO}_2$  revestidas con sílice a pH 9 a 10.5, mientras que se mantiene la temperatura de lodo a 80-100°C.

La Solicitud de Patente Europea No. 73,340, describe un método semejante para revestir partículas de  $\text{TiO}_2$ , con sílice densa y amorfa antes de sobrerrevestir con alúmina. Se aplica sílice agregando un silicato soluble al lodo de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de cuando menos 85°C y a un pH desde 9.8 a 10.1. Luego se neutraliza el lodo cuando menos en tres etapas de neutralización, agregando ácido.

Común en las enseñanzas de las anteriores referencias es un requerimiento de temperaturas relativamente elevadas y alta alcalinidad durante la etapa de densificación de sílice. Puede elaborarse un pigmento blanco extremadamente resistente a la luz, para emplearse en sistemas de pintura, al depositar 4 a 6% en peso de sílice densa y amorfa en pigmento de  $\text{TiO}_2$  rutilo. Para revestir el pigmento base de  $\text{TiO}_2$ , con esta cantidad de sílice densa, se requieren varias horas a 85-90°C, durante lo cual se emplean ácidos minerales para precipitar sílice a partir de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Esta operación de revestimiento a alta temperatura requiere el uso de tanques de acero, ya que los tanques menos costosos de fibra de

vidrio no son para emplearse en el rango de temperatura de 859-909C. Métodos para proporcionar revestimientos densos de más de 4% en peso de sílice a menores temperaturas, por ejemplo 659-809C, para permitir el uso de tanques de fibra de vidrio, serían de interés significativo para la industria de pigmentos con  $\text{TiO}_2$ .

Ahora se ha encontrado que la codeposición de  $\text{B}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$ , proporciona revestimientos de sílice densa a temperaturas de proceso que permitan el uso de tanques para lodos, de fibra de vidrio. Los pigmentos que contienen óxido de boro resultantes de este procedimiento son altamente resistentes a la luz y exhiben excelente brillo y dispersibilidad.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un pigmento que consiste esencialmente de partículas de  $\text{TiO}_2$  que llevan revestimientos los cuales comprenden  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ . En un aspecto de procedimiento, la presente invención proporciona un proceso para preparar partículas de  $\text{TiO}_2$  que llevan revestimientos de sílice modificada con óxido de boro, que comprende:

- (a) formar un lodo acuoso de  $\text{TiO}_2$  rutilo a una temperatura de aproximadamente 659C a aproximadamente 909C;
- (b) ajustar el pH de lodo al rango de 7-10.5;
- (c) agregar una cantidad predeterminada de una solución que comprende  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ , bajo condiciones que

...iones de silicato y boro en solución;  
...ducir gradualmente el pH del lodo a aproxi-  
...a 7.5-8.5 por adición de ácido, posteriormente depo-  
... un revestimiento de sílice y óxido de boro; y  
... (e) curar el pigmento revestido resultante a una  
... desde aproximadamente 65°C hasta aproximadante  
... durante un período de cuando menos 15 minutos.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con la presente invención, se codeposi-  
tan  $B_2O_3$  con  $SiO_2$  en partículas de  $TiO_2$ , proporcionando pig-  
mentos fotoresistentes y durables. Las partículas de  $TiO_2$   
que constituyen los pigmentos, contienen densos revestimientos  
de sílice, sin embargo se producen a temperaturas significa-  
tivamente menores que aquéllas requeridas por otros procedi-  
mientos de densificación con sílice, capaces de proporcionar  
revestimientos de sílice densa a un valor mayor que 4% en  
peso.

En la práctica, las capas de sílice/óxido de boro,  
se codepositan a partir de una solución maestra o principal  
de  $Na_2SiO_3$  y  $Na_2B_2O_4$ . Una prueba de solubilidad de ácido  
estandar puede hacerse para medir la efectividad de la den-  
sificación de revestimiento. Además de la densificación me-  
jorada de  $SiO_2$  en la presencia de  $B_2O_3$ , se proporciona una  
mejora en la brillantez del pigmento.

El  $TiO_2$  empleado para preparar el pigmento de la

Invención puede ser de la variedad rutilo convencional, preparado ya sea por el proceso cloruro o sulfato.

La cantidad de sílice o sílice sobre-revestida con alúmina que llevan las partículas como revestimiento, pueden variar dependiendo primordialmente del uso pretendido del pigmento. En general, los revestimientos de sílice constituida entre 2 a 10% del peso total de pigmento y un solo revestimiento de alúmina, en caso de estar presente, constituirá 0.5-5% del peso total de las partículas. De preferencia, el revestimiento de sílice constituye de 4 a 8% en peso total de las partículas de pigmento. De preferencia, el sobre-revestimiento de alúmina, en caso de estar presente constituye de 1 a 4% en peso total.

La cantidad de alúmina que las partículas llevan como revestimiento, expresada como porcentaje en peso, se calcula primero al determinar el contenido de alúmina del pigmento revestido por espectroscopía de plasma iónico. El contenido de alúmina de  $\text{TiO}_2$  rutilo sin revestir, se determina de manera semejante y el contenido de alúmina atribuible al revestimiento se determina al calcular la diferencia entre los contenidos de alúmina revestidos y sin revestir.

El pigmento de la presente invención puede prepararse a partir de un lodo acuoso que contiene de 200 a 450 gramos por litro de  $\text{TiO}_2$ . Este lodo se lleva a 65-90°C y se mantiene a dicha temperatura durante el procedimiento de

paración. El lodo se ajusta a pH 7-10.5 y una cantidad suficiente de solución que contiene  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ , o soluciones separadas de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ , se agrega para proporcionar un revestimiento de la composición y peso deseado. Al agregar la(s) solución(es) de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ , el pH de lodo se incrementa aproximadamente a 11. En general, el pH del lodo debe mantenerse por encima de aproximadamente 10 para mantener los iones de silicato y boro en solución.

En general, el peso y la composición de los revestimientos a depositarse, se determinaran por la composición de la solución maestra  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ , la cantidad agregada al lodo que contiene  $\text{TiO}_2$  y la cantidad de  $\text{TiO}_2$  en el lodo. Para lodos de  $\text{TiO}_2$  que contienen 400 g/L  $\text{TiO}_2$ , aproximadamente 40 a 50 mL de una solución acuosa maestra, que contiene 400 g de  $\text{SiO}_2$  equivalente y 40 g de  $\text{B}_2\text{O}_3$  equivalente por litro, deberán agregarse por litro de lodo de  $\text{TiO}_2$ , para proporcionar revestimientos con aproximadamente 5% del peso del pigmento. Las composiciones de las soluciones de revestimiento pueden variarse según se requiera para proporcionar variaciones en el peso y composición del revestimiento.

Los revestimientos aplicados a las partículas de  $\text{TiO}_2$  de acuerdo con la presente invención pueden contener de 60 a 95% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 0.5-30% en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , con base en el peso del revestimiento. De preferencia, los revestimientos contendrán de 80-90% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 2-20% en peso

de  $B_2O_3$ .

Al agregar las soluciones de revestimiento, el pH de lodo de  $TiO_2$  aumentará al rango de 10.5-11.5. Durante un período de 2 a 4 horas, se agrega ácido clorhídrico acuoso al 15% u otro ácido mineral, para disminuir gradualmente el pH de lodo a aproximadamente 8.0. Conforme se agrega el ácido, se depositará  $SiO_2/B_2O_3$  y densificará en las superficies de las partículas de  $TiO_2$ . Después que se ha agregado todo el ácido, el pigmento deberá curarse a 652-902C durante 30 minutos.

Si se desea, puede precipitarse alúmina en partículas de  $TiO_2$  revestidas con sílice/boro, agregando suficiente aluminato de sodio al lodo a una temperatura de aproximadamente 502-902C, para proporcionar una concentración aproximada de 2 a 8% en peso del  $TiO_2$ . Se agrega ácido, normalmente sulfúrico o clorhídrico, al mismo tiempo, para mantener el pH del lodo en el rango de 6 a 9 conforme se precipita la alúmina. Después de agregar el aluminato, el lodo se deja curar con agitación continua durante 15 a 30 minutos.

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

Las composiciones de revestimiento pueden prepararse con los pigmentos de la invención en formas convencionales, por ejemplo al mezclar el pigmento con un componente formador de película y un portador líquido.

Los siguiente ejemplos ilustran aspectos particulares de la presente invención. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes se dan en peso y todos los grados son Celsius a menos de que de otra forma se indique.

Ejemplo 1

En un recipiente de plástico grande equipado con aparato para agitación y una sonda para pH, se mezclaron 9000 partes de agua con 3000 partes de  $\text{TiO}_2$  rutilo.

El lodo resultante se calienta a 75º y el pH se ajusta a aproximadamente 7.5 por adición de NaOH. Se agregan 400 partes de una solución acuosa que contiene 400 partes de  $\text{SiO}_2$  equivalente (como  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y 40 partes de  $\text{B}_2\text{O}_3$  equivalente (como  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ) por 1000 partes de agua. El pH de la mezcla resultante luego se determina y suficiente HCl acuoso al 15% se agrega, durante un período de 3 horas aproximadas, para reducir el pH del lodo a 8.0 aproximadamente. Después de que se ha agregado todo el HCl, el lodo se cura durante 30 minutos a pH 8.0 y 75º.

El revestimiento resultante, que constituye aproximadamente 5.5% en peso del pigmento total, contiene  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  en una proporción en peso aproximado de 90:10.

Luego se deposita un revestimiento de 2.5% de alúmina hidratada, en el pigmento por la adición gradual simultánea de 200 mL de solución de  $\text{NaAlO}_2$  (que contienen  $\text{NaAlO}_2$  equivalente a 400 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por litro de solución) y HCl,

de manera tal que el pH de lodo se mantiene continuamente de aproximadamente 7.0 a aproximadamente 7.5.

El pigmento revestido resultante se cura al mantener durante 30 minutos aproximados a temperatura ambiente el pH 7.5. Luego se filtra el pigmento del lodo, se lava libre de sales con agua y seca al aire. El pigmento luego se microniza, empleando de 0.362 kg/3 lbs. de vapor sobrecalentado por .454 kg/lb. de pigmento. El pigmento resultante es adecuado para emplearse en sistemas de pinturas en donde se requiere resistencia a la luz.

#### Ejemplo 2

En ésta serie de experimentos, se prepararon varios lotes de pigmento para evaluar el efecto de la codeposición de  $B_2O_3$  y varias temperaturas de procesamiento ante solubilidad ácida. En general, la solubilidad ácida ésta inversamente relacionada a la resistencia al desvanecimiento de creta o tiza para pigmentos de  $TiO_2$ .

Los pigmentos descritos a continuación se preparan por procedimientos substancialmente semejantes a los descritos en el Ejemplo 1, anterior, excepto porque se variaron las temperaturas de procesamiento como se indica en la Tabla I, a continuación. Se determinaron las solubilidades de ácido como sigue:

10 ml. de ácido sulfúrico al 66%, se agregan a un tubo de ensayo que contiene una barra agitadora magnética y

El tubo se coloca en un bloque de calentamiento de aluminio que se calienta a 175°C. Se agrega una muestra de pigmento de 0.2000 g al tubo y digiere durante 1 hora con agitación. Al final del período de digestión, el tubo que contiene la muestra de pigmentos se enfría al verter la mezcla de ácido en un matraz con hielo y el residuo en el tubo y el matraz se lavan con agua destilada. El residuo de pigmento en el tubo y el matraz se recolecta en un matraz volumétrico de 100 mL, el volumen se completa a 100 mL por adición de agua destilada y los contenidos se mezclan completamente. Los contenidos del matraz volumétrico luego se filtran y 10 mL del filtrado resultante se agregan a un matraz volumétrico de 25 mL, al cual se añaden 2 mL de peróxido de hidrógeno al 20% y suficiente ácido sulfúrico al 10% para constituir 25 mL. La solución resultante se permite que repose durante 1 hora. Luego se lee la absorbancia de la solución a 400 nm empleando una trayectoria de celda con 10 mm.  $\text{TiO}_2$  soluble se determina por referencia a una curva espectrofotométrica previamente preparada, obtenida por la medida de muestras que contienen cantidades conocidas de  $\text{TiO}_2$  disuelto.

Tabla 1

Solubilidad de Acido: (% de  $\text{TiO}_2$  disuelto)

| <u>Temp. de Procesamiento</u> | <u>Composición de Revestimiento:</u>  |                                                                            |
|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <u>(°C)</u>                   | <u>100% <math>\text{SiO}_2</math></u> | <u>90% <math>\text{SiO}_2</math>/10% <math>\text{B}_2\text{O}_3</math></u> |
| 90                            | 0.11                                  | 0.10                                                                       |

Tabla 1 (continúa)

|    |      |      |
|----|------|------|
| 80 | 0.27 | 0.12 |
| 70 | 3.34 | 0.17 |
| 65 | 6.0  | 0.22 |

Ejemplo 3

Una base de molienda se constituye al mezclar:

Pigmento del Ejemplo 1                      387 partes

resina alquidálica

(Syntex<sup>®</sup> 3145;

Celanese Coatings Co.)              149.6 partes

n-butanol                                      9.4 partes

xileno                                          79 partes.

Esta mezcla se muele en arena y luego se filtra de la base de molienda. Se constituye una pintura al mezclar 100 partes de la base de molienda con lo siguiente:

xileno                                          1.4 partes

resina alquidálica

(Syntex<sup>®</sup> 3145;

Celanese Coatings Co.)              71.8 partes

solución de resina melamina

(Cymel<sup>®</sup> 248-8. 55%

de sólidos, American

Cyanamid Co.)                          38.5 partes.

Habiéndose descrito la invención como antecede, se

como propiedad lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento que consiste esencialmente de partículas de  $\text{TiO}_2$  de rutilo que contienen revestimientos que comprenden  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ .
2. Un pigmento como se describe en la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de  $\text{TiO}_2$  tienen revestimientos que consisten esencialmente desde 60 a 98% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 0.5 a 30% en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , con base en el peso de revestimiento.
3. Un pigmento como se describe en la reivindicación 2, caracterizado porque las partículas de  $\text{TiO}_2$  tienen revestimientos que consisten esencialmente de 80 a 90% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 2 a 20% en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , con base en el peso de revestimiento.
4. Pigmento como se describe en la reivindicación 3, caracterizado porque las partículas de  $\text{TiO}_2$  tienen revestimientos de  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  que constituyen 2 a 10% en peso del pigmento total.
5. Pigmento como se describe en la reivindicación 4, caracterizado porque las partículas de  $\text{TiO}_2$  tienen revestimientos de  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ , que constituyen 4 a 8% del peso total de pigmento.
6. Pigmento como se describe en la reivindicación 5, caracterizado porque las partículas de  $\text{TiO}_2$  tienen reves-

SECRETARÍA DE COMERCIO  
Y FOMENTO INDUSTRIAL  
DIRECCIÓN GENERAL DE  
DESARROLLO TECNOLÓGICO  
AZAFRAN No. 11  
MEXICO D. F.

mentos exteriores de alúmina que constituyen 0.5 a 5% del

total de las partículas.

7. Pigmento como se describe en la reivindicación 6, caracterizado porque las partículas de  $TiO_2$  tienen revestimientos exteriores de alúmina que constituyen de 1 a 4% del peso total de las partículas.

8. Procedimiento para preparar partículas de  $TiO_2$  que llevan revestimientos de sílice modificada con boro, que comprende: (a) formar un lodo acuoso de  $TiO_2$  rutilo a una temperatura aproximada desde 65°C a 90°C; (b) ajustar el pH del lodo al rango 7-10.5; (c) agregar una cantidad determinada de una solución que comprende  $Na_2SiO_3$  y  $B_2O_3$ , bajo condiciones que mantienen iones silicato y boro en solución; (d) reducir gradualmente el pH del lodo a aproximadamente 7.5-8.5, por la adición de ácido, depositando de esa manera un revestimiento de sílice y boro; y (e) curar el pigmento revestido resultante a una temperatura aproximada de 65°C a 90°C durante un período de cuando menos 15 minutos.

9. Procedimiento como se describe en la reivindicación 8, caracterizado porque se agregan suficiente  $Na_2SiO_3$  y  $B_2O_3$  en la etapa (c) para proporcionar un revestimiento que consiste esencialmente desde 60 a 98% en peso de  $SiO_2$  y 0.5 a 30% en peso de  $B_2O_3$ , con base en el peso de revestimiento.

10. Procedimiento como se describe en la reivindi-

en 9, caracterizado porque se agrega suficiente  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la etapa (C) para proporcionar un revestimiento consistente esencialmente desde 80 a 90% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 2 a 10% en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , con base en peso del revestimiento.

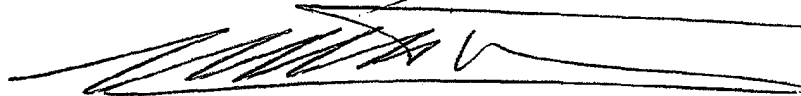
11. Procedimiento como se describe en la reivindicación 10, caracterizado porque se agregan suficiente  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la etapa (c) para proporcionar un revestimiento de  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  que constituye 0.5 a 10% del peso total del pigmento.

12. Procedimiento como se describe en la reivindicación 11, caracterizado porque se agrega suficiente  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la etapa (c) para proporcionar un revestimiento de  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  que constituye de 4 a 8% del peso total de pigmento.

13. Procedimiento como se describe en la reivindicación 12, caracterizado porque comprende la siguiente etapa adicional: (f) agregar suficiente  $\text{NaAlO}_2$  al lodo a una temperatura desde aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  a  $90^\circ\text{C}$ , para proporcionar una concentración aproximada de 2-8% en peso del  $\text{TiO}_2$ , mientras que se agrega ácido mineral para mantener el pH del lodo desde 6 a 9.

En testimonio de lo cual firmo la presente en esta Ciudad de México, D.F., el 29 de Abril de 1987.

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



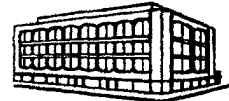
Lic. Bernardo Gómez Vega

Apoderado

LAW & TECHNICAL OFFICES  
**UHTHOFF, GOMEZ VEGA & UHTHOFF, S. C.**

APARTADO POSTAL (P.O BOX) M-2059  
 06000 MEXICO, D.F.

ESTABLISHED IN 1905



HAMBURGO No.260  
 06600 MEXICO, D.F.

MESSRS: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC.  
 U.S.A.

ON ACCOUNT OF:

S A M E

RECEIVED  
 JUN 7 1993  
 DJG

DEBIT NOTE

3 2 1 5 7 8  
 Page 2

DATE

31 05 93  
 DAY MONTH YEAR

We beg to inform you that we have this day debited your account as follows:

From page 1 . . . . .

RE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.- Mex. Pat.  
 appln. No. 5210 - Your Re: CH-1377 - Our Re:  
 JUO/rgr *E. J. Horta*

Official granting fees in the amount of \$ 445.00 U.S. Cy.  
 (less \$ 54.00 of official final fees already charged when  
 the application was filed) . . . . .

GOVERNMENT TAXES PROFESSIONAL SERVICES

456.50 74.00

10% I.V.A. 5.90  
 391.00

Official fees for the first annuity tax *65 MEXI 66 MEXI*

Our fees for the annuity payment *8,410.00 18,121.50*

96.50 40.00

Airmail postages . . . . .

Cost of our facsimile dated April 15, 1993 . . . . .

4.00 15.00  
 Less 10% of Prof fees  
 552.40  
 - 5.90  
 546.50

RE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.- Mex. Pat.  
 appln. No. 6288 - Your Re: CH-1370 - Our Re:  
 JUO/rgr *E. J. Horta*

Official granting fees in the amount of \$ 445.00 U.S. Cy.  
 (less \$ 64.00 of official final fees already charged when  
 the application was filed) . . . . .

381.00

Official fees for the first annuity tax . . . . .

Our fees for the annuity payment . . . . .

96.50 40.00

10% I.V.A. (VALUE ADDED TAX)

FILE CHECKED

IMPORTANT REMARKS

SUB-TOTALS

~~1,421.50~~ ~~179.00~~

\* When remittances are made, please indicate number of debit and name to whom it was drafted.

TOTAL AMOUNT TO PAY

CONTINUES PAGE 3

U.S.Cy

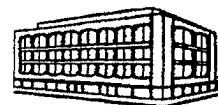
DUP050449230

N 30899.05

LAW & TECHNICAL OFFICES  
**UHTHOFF, GOMEZ VEGA & UHTHOFF, S.C.**

APARTADO POSTAL (P.O BOX) M-2059  
 06000 MEXICO, D.F.

ESTABLISHED IN 1905



HAMBURGO No. 260  
 06600 MEXICO, D.F.

MESSRS: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC.  
 U.S.A.

ON ACCOUNT OF:

S A M E

DEBIT NOTE

3 2 1 5 7 8  
 Page 3

DATE

31 05 93  
 DAY MONTH YEAR

We beg to inform you that we have this day debited your account as follows:

GOVERNMENT  
 TAXES

PROFESSIONAL  
 SERVICES

From page 2 . . . . .  
 Airmail postages . . . . . \$ 400.00  
 Cost of our facsimile dated April 15, 1993 . . . . .  
*or m. l. h.*

65 MEXI \* 66 MEXI  
 \$ 136.50

~~1,424.58~~  
 1070 I.V.A.  
 Less 1070  
 of Prof. Fee

~~173.00~~  
 5.90  
 4.00  
 15.00  
 542.40  
 - 5.90  
 536.50

APPROVAL COPY  
 KEEP IN CASE FILE FOLDER