

28014 MADRID
ALCALA, 21
TELEF. 522 74 20

TELEX: 47014 HYAL E
TELEFAX: 522 62 49

HERRERO & ASOCIADOS

AGENCIA OFICIAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

INTERNATIONAL PATENT AND
TRADEMARK CONSULTANTS

JOSE A. HERNANDEZ
AGUSTIN R. CATARINEU
GERHARD KOCH
JULIO HERRERO
INOCENTE MOLINA
JOSE LUIS FLORES
ALBERTO BARCENILLA
MANUEL GONZALEZ
GABRIEL CAMACHO
FRANCISCO CARPINTERO

RECEIVED

FEB 03 1993

DJG

Could/mch

RECEIVED

FEB 02 1993

PATENT RECORDS
CENTER

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Legal Department
Patent Records Center
1007 Market Street
WILMINGTON, DELAWARE 19898
Estados Unidos

Attn: ~~Ms Marilyn W. Lang~~

DJ Could

O/Ref. ARC/pl

Madrid, 25th January 1993

Dear Sirs:

Re: Application for validation in Spain of European Patent No.
0 244 180 (European Patent Application No. 87303681.8)
in the name of E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
Your ref: CH 1371

Further to our letter of April 1, 1992 advising your British Agent, Brrokes & Martin, of the publication in the Spanish Patent Bulletin of a notice indicating that the Spanish translation of the above mentioned European Patent was duly filed, we are pleased to enclose herewith a copy of the Spanish translation of same. This requirements ends all the formalities in the validation in Spain of this European Patent.

Very truly yours,


Agustín R. Catarineu

P.S. We are sending this letter to your attention since this was one of the earliest European cases handled by our firm and we do not know the name of the Du Pont attorney in charge of same.

HERRERO & ASOCIADOS

AGENCIA OFICIAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

INTERNATIONAL PATENT AND
TRADEMARK CONSULTANTS

N 30940.01

DUP050449454



REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 024 507

⑤1 Int. Cl.⁵: C09C 1/36

C09C 3/06

C09C 3/08

C09D 7/12

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

B3

⑧ Número de solicitud europea: 87303681.8

86 Fecha de presentación : 27.04.87

(87) Número de publicación de la solicitud: **0 244 180**

87 Fecha de publicación de la solicitud: 04.11.87

E EUROPEA
 303681.8
 7
 titud: 0 244 180
 id: 04.11.87
 OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
 Dpto. INFO. TECNOLOGIA
 REPROGRAFIA
 Panama, 1 - Madrid 28071

54) Título: Pigmento de dióxido de titanio recubierta con cationes cerio, aniones de ácidos seleccionados y alumina.

③ Prioridad: 30.04.86 US 857325

73 Titular/es: E.I. Du Pont de Nemours and
Company
1007 Market Street
Wilmington Delaware 19898, US

④5 Fecha de la publicación de la mención BOP!:
01.03.92

⑦2 Inventor/es: Jacobson. Howard Wayne

④⁵ Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.03.92

⑦④ Agente: Herrero Antolín, Julio

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Registro de la Propiedad Industrial. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

DESCRIPCION

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 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 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 formador de la película de la pintura, produciéndose como resultado una degradación o caída de recubrimientos.

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 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.

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.

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 alúmina hidratada.

La Patente norteamericana 4.460.655 de Jacobson describe pigmentos de partículas de TiO_2 asociadas con compuestos seleccionados del grupo formado por $\text{Na}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$, $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$, $\text{Li}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ y $(\text{NH}_4)_7\text{-Ce}_6\text{F}_{31}$.

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.

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.

La Patente norteamericana 3.506.466 de Braemekamp 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.

La Patente británica A-1580882 describe un método para hacer un pigmento inorgánico re-

cubierto que se ajusta adecuadamente a los requerimientos en términos de brillo y dispersabilidad en medios 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 hidroxiácidos o hidroxisales orgánicos, o con un producto de reacción, soluble en agua, de uno o más alcoholes di- o polihidratados y uno o más hidroxiácidos orgánicos di- o polibásicos.

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.

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.

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.

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 sulfato.

Con las superficies y aniones de ácidos seleccionados. "Asociados con las superficies de las partículas" significa enlazados a las partículas de TiO_2 por una atracción química o física.

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.

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 aportan por adición de $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$. 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.

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 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 espectroscopia de plasma iónico, el 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.

El pigmento de la presente invención puede ser preparado a partir de un lodo que contenga 200-450 gramos por litro 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 añadidos permanezcan 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 añadiendo nitrato cérico, el pH debería ser ajustado entre 2-4; 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 añadido comprendida en el intervalo de 100 al 300% de la concentración del ion cerio. Como resultado el cerio precipitará sobre las superficies de las partículas de TiO_2 asociado con el anión añadido.

La alúmina es entonces precipitada sobre las partículas de TiO_2 mediante lenta adición al lodo de aluminato sódico suficiente para proporcionar una concentración de aproximadamente 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 precipitación. Después de que la adición de aluminato se ha completado el lodo se deja estar durante 15-30 minutos agitando

continuamente.

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

Las composiciones para recubrimientos se pueden preparar con los pigmentos de la invención de un modo convencional, p.ej. mezclando el pigmento con un componente formador de película y un vehículo líquido.

Los siguientes ejemplos ilustran aspectos particulares de la presente invención. En los ejemplos todas las partes y porcentajes son en peso y todos los grados Celsius a menos que esté de otro modo indicado.

Ejemplo 1

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.

El lodo resultante se calienta a 60°C 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 .

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.

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 de 2% de CeO_2 en forma de $\text{Ce}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4$ y un 2% de recubrimiento de alúmina, es apropiado para el uso en sistemas de pinturas.

Ejemplo 2

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

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 los siguientes: xilol, 1,4 partes; resina alquímica (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.

REIVINDICACIONES

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 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 .

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 .

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 .

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.

6. Un pigmento conforme a la reivindicación 1, en donde 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 .

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.

9. Un método para producir partículas de pigmento de 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 concentración de cerio en el lodo del 0,05 al 2% en peso de TiO_2 , c) añadir una cantidad suficiente de una fuente de aniones borato o aniones de ácido orgánico polifuncional para proporcionar una concentración de dichos aniones del 100 al 300% de la concentración de iones cerio, causando así la 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 partículas de TiO_2 tratadas.

10. Un método conforme a la reivindicación 9 en donde en el paso de la alúmina es precipitada sobre las partículas de TiO_2 tratadas añadiendo suficiente aluminato sódico al lodo al 8% en peso del TiO_2 y ajustando el pH dentro del intervalo de 6 a 9 durante el paso de precipitación.

PATENTS

CH-1371

ASSIGNMENT OF PRIORITY RIGHTS

EPO

(Inventor's consent for filing by Assignee under Convention)

I hereby consent to the filing of an application for a Patent in EPO
in the name of E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(hereinafter referred to as the Assignees), a corporation organized and existing under
the laws of the State of Delaware located at Wilmington, Delaware 19898,
United States of America
on the subject matter of an invention entitled _____

which is the basis of an application filed in my name in the United States of America
under Serial Number 857,325 dated April 30, 1986, and I
authorize and request the proper authorities to grant the patent in EPO
to the said Assignees, and I do hereby give them the full right to claim for said
application the benefits of the International Convention as fully and entirely as I
could have done if the application had been filed in my own name, all interest in the
EPO patent being, by virtue of my signature to this present docu-
ment, hereby assigned to the said Assignees.

Signed, sealed and delivered by Howard Wayne JACOBSON
this 10th day of February, 1987

Howard Wayne Jacobson
Howard Wayne Jacobson

United States of America

State of New Jersey

County of Salem

ss:

On this 10th day of February, 1987,
personally appeared before me Howard Wayne Jacobson

to me known and known to me to be the individual described in and who executed
the foregoing instrument, and who acknowledged to me that he executed the
same.

Carol M. Louell
Carol M. Louell Notary Public
Notary Public, State of New Jersey
My Commission Expires 12/31/92

N 30940.02

DUP050449459