

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-507968
(P2005-507968A)

(43) 公表日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int.Cl.⁷

C09C 1/36

C01G 23/04

C09C 3/06

F 1

C09C 1/36

C01G 23/04

C09C 3/06

テーマコード(参考)

4 G 04 7

4 J 03 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2003-540262 (P2003-540262)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成14年11月1日 (2002.11.1)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月26日 (2004.4.26)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/036362		
(87) 國際公開番号	W02003/037995		
(87) 國際公開日	平成15年5月8日 (2003.5.8)		
(31) 優先権主張番号	60/319,004		
(32) 優先日	平成13年11月1日 (2001.11.1)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	10/282,461		
(32) 優先日	平成14年10月29日 (2002.10.29)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 容易に分散する高耐久性のTiO₂顔料およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、湿式処理プロセスにおいて、クエン酸の存在下で、含水シリカと含水アルミナの両方を用いて連続的に被覆されたTiO₂顔料に関する。得られる顔料は、処理前のTiO₂の重量を基準にして1~4%の非晶質アルミナ、処理前のTiO₂の重量を基準にして3~6%のシリカガラスで被覆される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

容易に分散する高耐久性の二酸化チタン顔料を製造する方法であって、

A . (1) 二酸化チタン粒子のスラリーを 85 ~ 100 の温度に加熱する工程と、

(2) 前記スラリーに、水溶液としてクエン酸を加えて、混合物を形成する工程と、

(3) 前記混合物の pH を 10 以上に調整する工程と、

(4) 前記混合物に、水溶液として十分なケイ酸ナトリウムを加えて、前記スラリー中の前記二酸化チタン粒子の重量を基準にして 1 ~ 3 % のシリカを、前記粒子の表面に堆積させる工程と、

(5) 無機酸を 1 時間かけて加えることによって、前記スラリーを中和し、それによってシリカ被覆二酸化チタン粒子のスラリーを形成する工程、ならびに

B . (1) 前記シリカ被覆二酸化チタン粒子のスラリーの温度を 55 ~ 90 の温度に調整する工程と、

(2) 工程 B (1) の前記スラリーに、水溶液としての十分なアルミニン酸ナトリウムを加え、形成された混合物の pH を、無機強酸を加えることによって 5 ~ 9 に調整し、工程 A (1) の前記スラリー中に存在する二酸化チタン粒子の重量を基準にして 1 ~ 4 % の、 Al_2O_3 としてのアルミナを、前記シリカ被覆粒子の表面に堆積させ、得られた混合物を 15 ~ 30 分間温浸させる工程

を順次含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記方法を、バッチプロセスまたは連続プロセスとして使用することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 A (1) において、前記スラリーを、90 ~ 95 の温度に加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記クエン酸を、前記二酸化チタン粒子の重量を基準にして 0 . 1 ~ 2 % の濃度で前記スラリーに添加することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記クエン酸を、0 . 3 ~ 0 . 5 % の濃度で添加することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記無機強酸が、硝酸、塩酸、および硫酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

工程 B (2) において、アルミニン酸ナトリウム溶液の添加と、無機酸の添加による pH 調整とを、同時にを行うことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

二酸化チタン粒子を製造する改良された方法であって、水スラリー中の前記粒子を、ケイ酸ナトリウムおよびアルミニン酸ナトリウムの水溶液を用いて湿式処理し、シリカの第 1 のコーティング、それに続くアルミナの第 2 のコーティングを有する二酸化チタンを形成し、前記改良が、ケイ酸ナトリウム溶液の添加の前に、前記二酸化チタンスラリーにクエン酸を加える工程を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】**【背景技術】****【0001】**

表面処理における、特定の条件下での、ある種の化学物質の添加は、塗装における顔料のいくつかの性能特性を著しく向上させる。これらの特性には、耐久性および分散されやすさが含まれる。顔料の最終用途性能を向上させる、表面処理中に加えられる化学物質としては、金属酸化物、具体的には酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素が挙げられる。さら

10

20

30

40

50

に、これらの酸化物の厳密な性質は、それが形成される条件および沈殿プロセス中の他の試薬の存在によって影響され得る。本発明は、容易に分散する高耐久性のTiO₂顔料、およびこの顔料を製造する方法を提供する。光沢保持率(耐久性)および分散性(容易に分散すること)が改良されたこうした超耐久性のTiO₂顔料は、それだけには限らないが粉末、コイル、自動車を含めて、様々な外装用途に有用である。

【0002】

市販されているグレードのいくつかの多目的用TiO₂顔料は、非晶質アルミナのコーティングを用いて処理される。こうした製品では、表面処理としてシリカは存在しない。こうした製品は、建築用外装コーティングとしては耐久性が十分であるが、超耐久性ではない。こうした製品では、非晶質アルミナを安定化させるために、ジルコニアやスズなどの材料が使用される。ジルコニアやスズを使用することによって、これらのグレード品が、製造および使用するのに費用がかかるようになる。本発明は、非晶質アルミナを安定化させるために、クエン酸を使用する。顔料に対する、非晶質アルミナを安定化させるシリカとクエン酸の組み合わせは、性能およびコストの効率化を提供する新たな手法であると思われる。

【0003】

米国特許公報(特許文献1)は、多価アルコールおよび/またはカルボン酸の存在下で、1種または複数の含水酸化物で被覆された二酸化チタン顔料を製造するためのプロセスを教示している。このプロセスでは、前記アルコールまたは酸は、コーティングの堆積の完了前であればプロセス中のどの時点で加えてもよい。米国特許公報(特許文献1)の教示により、保管中の顔料の凝集の問題が解決した。この所望の結果を実現するために、この特許では、広範囲の一連の有機添加剤が教示されている。重大な教示は、このプロセス中でアルコールおよび/または酸が加えられる時点が、顔料生成物において得られる結果にまったく影響しないことである。

【0004】

米国特許公報(特許文献2)は、高密度非晶質シリカのコーティングを有する非凝集性の水に不溶性の無機粒子を製造する方法を教示している。クエン酸は、このプロセスにおいて粒子の凝集を予防するために、このプロセスで使用することが可能な任意の電荷安定化分散酸(charge stabilization dispersing acid)であると確認されている。この特許は、非晶質アルミナの堆積に関して、あるいはクエン酸の使用に起因する、教示された他の分散剤より優れた特別な性質に関しては、何も教示していない。

【0005】

米国特許公報(特許文献3)は、酸化セリウムのコーティング、高密度非晶質シリカのコーティング、および好ましくは結晶性(含水)アルミナの外側のコーティングを有する耐久性のある顔料を製造するためのプロセスを教示している。この明細書は、顔料の特性向上させるための、シリカまたはアルミナの堆積の際のクエン酸の使用に関しては教示や提案を行っていない。

【0006】

米国特許公報(特許文献4)は、ベーマイト・アルミナの第1のコーティング、非晶質アルミナの第2のコーティング、およびベーマイト・アルミナの第3のコーティングを有するアルミナ被覆無機顔料を教示する。結晶性の非晶質アルミナコーティングを生じるための手段として、沈殿のpHの調整が教示されている。このプロセスでは、クエン酸の使用に関する教示や提案は行われていない。

【0007】

米国特許公報(特許文献5)は、分散性を向上させるための、水溶性のアルコールアミンおよび容易に水に溶解するオキシカルボン酸の塩の使用を教示している。この塩は、湿式処理後、顔料の粉碎前に加えられる。

【0008】

米国特許公報(特許文献6)は、三塩化アルミニウムの存在下で、四塩化チタンの気相酸

10

20

30

40

50

化において、非晶質アルミナ生成物を用いた二酸化チタン顔料を教示している。この顔料は、クエン酸分散剤を使用してスラリー化される。

【0009】

米国特許公報（特許文献7）は、2つの成分のスラリーを混合し、この混合されたスラリーに、分散剤としてクエン酸を使用することによって形成される、二酸化チタン顔料のスラリーと非晶質水酸化アルミナのスラリーの混合物を教示している。この特許には、湿式処理プロセスは存在しない。

【0010】

米国特許公報（特許文献8）および米国特許公報（特許文献9）は、非晶質シリカのコーティング、それに続く混合された結晶性アルミナのコーティングを有する、耐久性のある二酸化チタン顔料を製造するための基本的な教示を提供している。これらの特許はどちらも、顔料表面にこれらの処理物質を堆積させるために使用される、湿式処理プロセス中のクエン酸の使用を教示していない。

【0011】

【特許文献1】

米国特許第3,825,438号明細書

【特許文献2】

米国特許第5,340,393号明細書

【特許文献3】

米国特許第5,730,796号明細書

【特許文献4】

米国特許第5,700,318号明細書

【特許文献5】

米国特許第3,506,466号明細書

【特許文献6】

米国特許第5,824,146号明細書

【特許文献7】

米国特許第5,824,145号明細書

【特許文献8】

米国特許第2,885,366号明細書

【特許文献9】

米国特許第3,437,502号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、容易に分散する高耐久性の二酸化チタン顔料を製造するための方法であって、A. (1) 二酸化チタン粒子のスラリーを85～100の温度に加熱する工程と、(2) このスラリーに、水溶液としてクエン酸を加えて、混合物を形成する工程と、(3) この混合物のpHを10以上に調整する工程と、

(4) この混合物に、水溶液として十分なケイ酸ナトリウムを加えて、スラリー中の二酸化チタン粒子の重量を基準にして1～3%のシリカを、粒子の表面に堆積させる工程と、(5) 無機酸を1時間かけて加えることによって、このスラリーを中和し、それによってシリカ被覆二酸化チタン粒子のスラリーを形成する工程、ならびに

B. (1) シリカ被覆二酸化チタン粒子のスラリーの温度を55～90の温度に調整する工程と、

(2) 工程B(1)のスラリーに、水溶液としての十分なアルミニ酸ナトリウムを加え、形成された混合物のpHを、無機強酸を加えることによって5～9に調整し、工程A(1)のスラリー中に存在する二酸化チタン粒子の重量を基準にして1～4%の、 Al_2O_3 としてのアルミナを、シリカ被覆粒子の表面に堆積させ、得られた混合物を15～30分間温浸させる工程

10

20

30

40

50

を順次含む方法に関する。

【0013】

本発明の方法を、バッチプロセスまたは連続プロセスとして使用することができる。この方法の実施の際には、工程A(1)において、スラリーを、90~95の温度に加熱することが好ましい。また、クエン酸を、二酸化チタン粒子の重量を基準にして0.1~2%の濃度でスラリーに添加することが好ましく、クエン酸を、0.3~0.5%の濃度で添加することがさらに好ましい。

【0014】

本発明で使用される無機強酸は、硝酸、塩酸、および硫酸からなる群から選択される。塩化物プロセスによって製造される顔料の処理の場合に使用するのに最も好ましい酸は、塩酸であり、硫酸塩プロセスによって製造される顔料の処理の場合に使用するのに最も好ましい酸は、硫酸である。

【0015】

本発明の方法では、工程B(2)において、アルミン酸ナトリウム溶液の添加と、無機酸の添加によるpH調整とを同時に行なうことが好ましい。

【0016】

本発明のプロセスは、二酸化チタン粒子を製造する改良された方法であって、水スラリー中の粒子を、ケイ酸ナトリウムおよびアルミン酸ナトリウムの水溶液を用いて湿式処理し、シリカの第1のコーティング、それに続くアルミナの第2のコーティングを有する二酸化チタンを形成し、その改良が、ケイ酸ナトリウム溶液の添加の前に、二酸化チタンスラリーにクエン酸を添加する工程を含む方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明は、堆積プロセス中にクエン酸を添加すること以外は、一般に用いられている手順と同様の手順に従って、湿式処理プロセスにおいて、TiO₂が、非晶質シリカと非晶質アルミナで連続的に被覆された生成物、およびこの生成物を製造するための方法を提供する。

【0018】

この発明の典型的な適用例では、TiO₂のスラリーを、所定の温度に加熱し、クエン酸を添加する。次いでこのスラリーのpHを目標値に調整し、ケイ酸ナトリウムを添加する。酸を添加することによってpHをゆっくりと低下させて中性にし、その後、このスラリーをある期間温浸させると、最後に、顔料粒子が、シリカの連続的な層で十分に被覆される。その後、所望される場合は、このスラリーの温度を変化させ、その後アルミン酸ナトリウムと酸を同時に添加して、試薬添加後の最終pHが、所定の値に調節されるようにする。このスラリーを、ある期間温浸させ、その後、十分に確立された方法によって、完成素材に加工する。

【0019】

実施の制限および本発明のプロセスの範囲を、以下で概説する。工程1は、シリカ堆積である。クエン酸の濃度は通常、処理前のTiO₂の重量を基準にして0.5%である。

【0020】

スラリー中のTiO₂の濃度は、1リットルあたり200~450グラムの範囲であるが、より低い濃度も可能である。その温度は、最適には85~100であるが、より低い温度も有効であり得る。

【0021】

シリカ堆積前のpHは、使用される装置によって変わるが、通常、10.0より上である（連続湿式処理ではより低いpHが可能である）。最適なシリカ堆積重量は、処理前のTiO₂の重量を基準にしてSiO₂として3~6%である。しかし、どんなシリカレベルについても、本発明による改良が見られる可能性が高い。

【0022】

HCl、HNO₃、およびH₂SO₄を含めて任意の無機強酸が、中和のために使用できる

10

20

30

40

50

。バッチプロセスでの酸の最適な添加時間は、添加される TiO_2 1 % につき 30 分である。それより長い時間の場合、速度が犠牲となるが、より優れた生成物がもたらされる。温浸時間は通常、シリカ 1 % につき 15 分である。それより短い時間の場合、より高速で製造される若干質の悪い生成物がもたらされる。

【0023】

工程 2 アルミナ堆積：最初の温度は、最適には 55 ~ 90 であるが、より低い温度も有効であり得る（あるいは、より有効であるが、この場合、スラリーの冷却が必要となり、エネルギーと時間を使う）。アルミニン酸塩の量は、処理前の TiO_2 の重量を基準にして、 Al_2O_3 として 1 ~ 4 % が最適である。より低いレベルでは、顔料の性能特性（分散されやすさ；分散安定性；光沢）が低下し始めることとなり、より高いレベルでも同様である（着色力、隠蔽力、光沢）。 HCl 、 HNO_3 、および H_2SO_4 を含めて、任意の無機強酸を使用することができる。10

【0024】

添加後の pH：最適値は、5 と 9 の間である。より高い値では、望ましくないアルミナ相がもたらされ、より低い値では、堆積が不完全となる可能性がある。温浸時間は通常、15 ~ 30 分である。短時間では、成分の混合 / 反応が不完全となり、長時間では、このプロセス全体の速度が不必要に低下する可能性がある。

【0025】

本発明の顔料組成物は、処理前の TiO_2 の重量を基準にして 1 ~ 4 % の非晶質アルミナ；処理前の TiO_2 の重量を基準にして 3 ~ 6 % の、シリカガラスの形のシリカを含む。20

【0026】

本発明の顔料は、本願特許出願人の R - 960 グレードの耐久性に匹敵する耐久性だけでなく、R - 960 のような耐久グレードのものよりもかなり向上した光沢保持率と合わせて、建築用顔料グレードよりも優れた分散性も提供する。特性のこの組み合わせは、顔料のタイプの説明としての用語「超耐久性」で示される。

【0027】

(試験方法)

(酸溶解度試験)

磁気攪拌子を入れた試験管に、66 % 硫酸 10 mL を添加し、この試験管を、アルミニウム加熱ブロック（heating block）に入れ、175 °C に加熱する。この試験管に顔料サンプル 0.2000 g を添加し、攪拌しながら 1 時間温浸させる。温浸期間の最後に、顔料サンプルを含む試験管を、この酸混合物を氷冷したビーカーに注ぐことによって冷却し、試験管とビーカー内の残留物を、蒸留水で洗浄する。試験管とビーカー内の顔料残留物を、100 mL メスフラスコに収集し、蒸留水を添加して体積を 100 mL とし、内容物を完全に混合する。次いで、メスフラスコの内容物を濾過し、得られた濾液 10 mL を、25 mL メスフラスコに添加し、これに 20 % 過酸化水素 2 mL、25 mL とするのに十分な 10 % 硫酸を添加する。得られた溶液を、1 時間静置する。その後、10 mm のセルパス（cell path）を使用して、この溶液の吸光度を 400 nm で読み取る。既知の量の TiO_2 を溶解したサンプルを測定することによって得られた、あらかじめ作成された分光光度曲線を参照して、溶解した TiO_2 を求める。3040

【0028】

(分散性試験)

実施例 2 に従って製造された TiO_2 顔料の分散性を求め、市販の TiO_2 顔料と比較した。一般に、この測定は、広範囲の分散エネルギーにまたがる異なる 2 つの条件下で、顔料をアルキドビヒクルに分散させることによって行った。次いで、得られた分散体を、追加のビヒクルで溶かし、ヘグマンゲージ（Hegman gauge）を使用して、清澄性（分散されていない粒子の数）について試験した。この数は、最小であることが望ましく、このような低い値は、最も穏やかな粉碎条件下で得られた。この手順のより厳密な説明は、実施例 2 の本文中で提供する。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0029】

(実施例1)

水5.5リットルに TiO_2 粒子2000グラムを入れた、高速で攪拌されたスラリーを、90に加熱し、その後、そのpHを、水酸化ナトリウム水溶液を用いて10.0に調整した。クエン酸(10グラム)を添加し、スラリーのpHを、10.5に調整した。ケイ酸ナトリウムの溶液(125ml、 SiO_2 400g/リットルに相当する濃度)を添加し、次いで、5モルの塩酸の入念に制御された添加によって、2時間かけてpHを7.0に下げた。この中和されたスラリーを、pHおよび温度をそれぞれ7.0および90に保ちながら、攪拌しながら45分間熟成させた。熟成後、 Al_2O_3 420g/リットルに相当する濃度のアルミニン酸ナトリウム175mlを添加した。この添加の間に塩酸も添加し、pHが終始6.0と8.0の間に保たれるようにした。スラリーのpHを7.0に調整し、スラリーを攪拌しながら20分間熟成させた。この顔料を濾過し、洗浄し、終夜105で乾燥させた。乾いた顔料を12メッシュのふるいにかけ、次いで8インチ超微粉碎機で粉碎した。

10

【0030】

(比較例1A)

クエン酸の代わりに酒石酸を使用すること以外は、実施例1と同じであった。

【0031】

(比較例1B)

クエン酸の代わりにエチレングリコールを使用すること以外は、実施例1と同じであった。

【0032】

(比較例1C)

クエン酸の代わりにトリカルボン酸を使用すること以外は、実施例1と同じであった。

【0033】

(比較例1D)

クエン酸を省略すること以外は、実施例1と同じであった。

【0034】

(結果の概要)

顔料を、酸溶解度試験にかけて顔料耐久性を測定し、表1に示される結果を得た。

30

【0035】

【表1】

表1：顔料の酸溶解度に対する
カルボン酸選択の効果の比較

実施例	酸溶解度
1	10.2
1A	17.5
1B	19.0
1C	18.2
1D	16.1

40

【0036】

表1に示されたデータは、顔料の湿式処理におけるクエン酸の使用によって、酸溶解度試験によって測定される通りの、明らかに驚くべき結果であるかなり向上された耐久性をもつ顔料がもたらされたことを示す。

50

【0037】

(実施例2)

この実施例では、本発明の顔料の分散性の向上が示される。このプロセスで使用される溶液はすべて、水溶液であった。

【0038】

未処理の TiO_2 2800 ポンド（任意の湿式処理プロセスの前に収集された塩化物プロセスの顔料）を、水で希釈して TiO_2 の最終濃度を 240 グラム / リットルとし、蒸気注入によって 95 に加熱した。50 重量 % のクエン酸溶液（17 ポンド； TiO_2 の重量を基準にして 0.3 % のクエン酸）を添加した。得られた混合物の pH を、濃水酸化ナトリウム溶液（50 重量 % 水溶液）を用いて、10.0 より上の pH に調整した。

10

【0039】

ケイ酸ナトリウム（27.2 ガロン； TiO_2 の重量を基準にして 3.0 % の SiO_2 ）の溶液を添加し、蒸気を用いて温度を約 95 に保ちながら、得られたスラリーの pH を、20 % 塩酸の溶液を用いて 1 時間かけて 7.0 に下げた。酸の添加が完了したら、蒸気を止め、スラリーを 1 時間温浸させた。その後、アルミニン酸ナトリウム（28.3 ガロン； TiO_2 の重量を基準にして 2.6 % の Al_2O_3 ）と塩酸を、20 分かけて、スラリーの pH を中性近くに保つように、同時に添加した。この添加の終わりに、スラリーを 30 分間温浸させ、その後、pH を 5.0 と 5.5 の間に調整した。得られたスラリーを濾過し、十分に洗浄し、最終的な顔料の抵抗値 8 キロオーム超を得た。濾過された顔料を乾燥させ、流体エネルギー ミル（超微粉碎機）を使用して粉碎した。粉碎する前に、顔料に、トリメチロールプロパン（ TiO_2 の重量を基準にして 0.18 % の C）を添加した。顔料分散は以下の通りに試験された：

20

【0040】

ベッコソール（Beckosol）10-060 ロングオイルソヤ（soy a）アルキド樹脂（固体分 65 %）278 グラムと、 TiO_2 顔料 362 グラムの混合物を、1000 mL のポリエチレン製三ツ口ビーカーに添加した。6 インチのスパチュラを用いて、顔料を、液体の樹脂と、完全に含浸されるまでブレンドした。次いでこの三ツ口ビーカーを、実験用ホックメイヤー分散機（laboratory Hockmeyer Disperser）内に置かれたステンレス鋼製の水ジャケット（water-jacketed）ポットに入れた。3 インチのコールズブレード（Cowles blade）を、ビーカーの底から 1/4 インチ以内に下げ、顔料 / 樹脂混合物を、650 RPM で 1 分間粉碎した。粉碎の後、この粉碎ベース 106 g と、ベッコソール（Beckosol）10-060 樹脂 119 g を金属の塗料缶に添加し、塗料分散機（paint shaker）で 10 分間振盪させた。その後、塗料が減少したところで、ヘグマンゲージ（Hegmann gauge）を用いて、分散の程度を測定し、ヘグマン（Hegmann）値が 7 と 4 の間の分散されていない粒子の数を数えた。あまり分散されていないサンプルについては、この数が 40 に到達したところで計数を中断し、単に 40+ と記録した。各サンプルを、複数回測定し、平均カウントを記録した。この測定の結果により、低い分散エネルギーを用いた場合の顔料の樹脂への分散されやすさが示された。より小さいカウントは、分散がより容易であることを示す。

30

【0041】

顔料 / 樹脂混合物を 650 RPM で 3 分間、続いて 1750 RPM で 5 分、続いて 3000 RPM で 5 分粉碎すること以外は上に述べたのと同様に、すべての顔料について、第 2 の分散測定を行った。この第 2 の手順の結果によって、非常に強いエネルギーの粉碎の後に期待され得る最終性能が示された。

40

【0042】

実施例 2 に従って顔料についての結果を得、いくつかの市販の顔料を、その分散されやすさについて比較した。これらの試験の結果を、表 2 に示す。この表では、市販グレード品 A から C まではシリカとアルミナの表面処理を含み、市販グレード品 D および E は、第一にアルミナとジルコニアの表面処理を含む。市販グレード品 B から E までは、その表面に

50

有機分散補助剤（実施例2で顔料に添加したトリメチロールプロパンを参照のこと）を含む。この表のデータは、十分なエネルギーを用いると、ほとんどの顔料は、最終的には樹脂に十分に分散するであろう（例えばカウント数が15未満である）ことを実証する。しかし、本発明者らの発明に従って製造される顔料に限り、低い粉碎エネルギーで十分に分散する。すなわち、本発明に従って製造される顔料は、上で述べた市販グレード品には存在しない分散されやすさを示す。

【0043】

【表2】

表2

10

分散されやすさの比較：本発明の顔料と、市販の一般的または耐久グレードの製品

TiO ₂ 顔料	低エネルギー、カウント	高エネルギー、カウント
実施例2	3.2	2.7
市販A	40+	5.7
市販B	40+	5.0
市販C	40+	3.0
市販D	40+	8.7
市販E	40+	25.2

20

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
8 May 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/037995 A1(51) International Patent Classification⁵: C09C 1/36

(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, IIR, IIU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/36362

(22) International Filing Date:
1 November 2002 (01.11.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/319,004 1 November 2001 (01.11.2001) US
10/282,461 29 October 2002 (29.10.2002) US

(71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventors: BETTLER, Charles, Robert; 58 East Millstation, Newark, DE 19711 (US). DEIBOLD, Michael, Patrick; 405 Maple, Wilmington, DE 19805 (US).

(74) Agent: TULLOCH, Rebecca, W.; E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY, LEGAL PATENT RECORDS CENTER, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,

KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

European patent (AT, BL, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EL,

ES, FI, FR, GR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK,

TR), OAPI patent (BJ, BJ, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



A1

WO 03/037995

(54) Title: EASY TO DISPERSE, HIGH DURABILITY TiO₂ PIGMENT AND METHOD OF MAKING SAME(57) Abstract: The present invention relates to a TiO₂ pigment coated sequentially in a wet treatment process with hydrous silica and hydrous alumina both in the presence of citric acid wherein the resulting pigment is coated with from 1 to 4% amorphous alumina based on the weight of the untreated TiO₂ from 3 to 6% silica glass based on the weight of the untreated TiO₂.

WO 03/037995

PCT/US02/36362

TITLE OF INVENTION**EASY TO DISPERSE, HIGH DURABILITY TiO₂ PIGMENT AND
METHOD OF MAKING SAME****5 BACKGROUND OF THE INVENTION**

Addition, during TiO₂ surface treatment, of certain chemicals under specific conditions significantly enhance a number of pigment performance properties in paints. These properties include durability and ease-of dispersion. The chemicals added during surface treatment that improve 10 pigment end-use performance include metal oxides, particularly aluminum oxides and silicon dioxide. The exact nature of these oxides may in turn be influenced by the conditions under which they are formed and the presence of other reagents during the precipitation process. The present invention provides an easy dispersing, high durability TiO₂ pigment and 15 method of making that pigment. Such super-durable TiO₂ pigment with improved gloss retention (durability) and dispersibility (easy dispersing) is useful in a variety of exterior applications, including but not limited to powder, coil, automotive.

Some multi-purpose TiO₂ pigment grades that are commercially 20 available are treated with a coating of amorphous alumina. In these products there is no silica present as a surface treatment. Although these products have durability that is sufficient for architectural exterior coatings, they are not super-durable. In these products materials such as zirconia and tin are used to stabilize the amorphous alumina. The use of zirconia 25 and tin makes these grades more expensive to manufacture and to use. The present invention uses citric acid to stabilize the amorphous alumina. The combination of silica and citric acid stabilized amorphous alumina on a pigment seems to be a new approach that provides performance and cost efficiencies.

30 U.S. Patent No. 3,825,438 teaches a process to make a coated titanium dioxide pigment with one or more hydroxides in the presence of a polyhydric alcohol and/or a carboxylic acid. In this process, the alcohol or acid may be added at any time in the process prior to the completion of the deposition of the coating. The teachings in U.S. 35 3,825,438 solve the problem of pigment agglomeration on storage. A

- broad series of organic additives are taught in this patent to accomplish this desired result. A critical teaching is that the point at which the alcohol and/or acid are added in the process has no influence on the results
- 5 achieved in the pigment product.
- U.S. Patent No. 5,340,393 teaches a method of making a non-agglomerated water insoluble inorganic particle having a dense, amorphous silica coating. Citric acid is identified as a possible optional charge stabilization dispersing acid that may be used in the process to
- 10 prevent agglomeration of particles in the process. This patent offers no teaching as to the deposit of amorphous alumina or special properties resulting from the use of citric acid over other dispersants taught.
- U.S. Patent No. 5,730,796 teaches a process to make a durable pigment having a coating of cerium oxide, a coating of dense, amorphous
- 15 silica and preferably an outer coating of crystalline (hydrous) alumina. It makes no teaching or suggestion with respect to the use of citric acid in deposition of silica or alumina to enhance pigment properties
- U.S. Patent No. 5,700,318 teaches an alumina coated inorganic pigment having a first coating of boehmite alumina, a second coating of
- 20 amorphous alumina and a third coating of boehmite alumina. Adjustment of precipitation pH is taught as a means to produce the crystalline and amorphous alumina coatings. No teaching or suggestion is made with respect to the use of citric acid in this process.
- U.S. Patent No. 3,506,466 teaches the use of a salt of a water
- 25 soluble alcohol amine and an easily water soluble oxycarboxylic acid to enhance dispersibility. The salt is added after wet treatment and before grinding the pigment.
- U.S. Patent No. 5,824,146 teaches a titanium dioxide pigment with amorphous alumina product in vapor phase oxidation of titanium
- 30 tetrachloride in the presence of aluminum trichloride. The pigment is slurried using a citric acid dispersant.
- U.S. Patent No. 5,824,145 teaches mixtures of titanium dioxide pigment slurry and slurry of amorphous alumina hydroxide formed from mixing the two component slurries and using citric acid as a dispersing

agent for the mixed slurries. There is no wet treatment process disclosed in this patent.

U.S. Patents 2,885,366 and 3,437,502 provide the basic teachings
5 for making a durable titanium dioxide pigment having an amorphous silica coating followed by a coating of mixed crystalline alumina. Neither of these patents teach the use of citric acid during the wet treatment process used to deposit these treatments on the pigment surface.

10 **BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION**

The present invention relates to a method for making an easy-dispersing, high durability titanium dioxide pigment comprising the steps in sequence:

A. (1) heating a slurry of titanium dioxide particles to a
15 temperature of from 85 to 100°C,
(2) adding citric acid as a solution in water to the slurry to form
a mixture,
(3) adjusting the pH of the mixture to 10 or more,
(4) adding sufficient sodium silicate as a water solution to the
20 mixture to deposit silica on the surface of the particles of from 1 to
3% based on the weight of the titanium dioxide particles in the
slurry,
(5) neutralizing the slurry by addition of a mineral acid over the
course of one hour, thereby forming a slurry of silica coated titanium
25 dioxide particles; and

B. (1) adjusting the temperature of the slurry of silica coated
titanium dioxide particles to a temperature of from 55 to 90°C,
(2) adding sufficient sodium aluminate as a water solution to
the slurry in step B(1) and adjusting the pH of the mixture formed to from
30 5 to 9 by addition of a strong mineral acid to deposit alumina as Al_2O_3 of
from 1 to 4% by weight based on the weight of titanium dioxide particles
present in the slurry of step A(1) on the surface of the silica coated
particles, and digesting the resulting mixture for from 15 to 30 minutes.

- The method of the present invention may be used as a batch or a continuous process. In practicing the method it is preferred that in step A (1) the slurry is heated to a temperature of from 90 to 95°C.
- 5 It is also preferred that citric acid be added to the slurry to a concentration based on the weight of the titanium dioxide particles of from 0.1 to 2%, and even more preferred that citric acid is added to a concentration of 0.3 to 0.5%.

The strong mineral acid used in the present invention is selected
10 from the group consisting of nitric, hydrochloric and sulfuric acids. The most preferred acid to use when treating pigment made by the chloride process is hydrochloric acid, and the most preferred acid to use when treating pigment made by the sulfate process is sulfuric acid.

In the method of the present invention it is preferred in step B(2)
15 that the addition of sodium aluminate solution and the pH adjustment by addition of mineral acid is done simultaneously.

The present process offers an improved method of making a titanium dioxide particles wherein the particles in a water slurry are wet treated with water solution of sodium silicate and sodium aluminate to form
20 titanium dioxide having a first coating of silica followed by a second coating of alumina wherein the improvement comprises adding citric acid to the titanium dioxide slurry before the addition of sodium silicate solution.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

- 25 The present invention provides a product and a process for making that product in which TiO₂ is coated sequentially in a wet treatment process with amorphous silica and amorphous alumina following procedures similar to those currently employed except that citric acid is added during the deposition process.
- 30 In a typical application of this invention, slurry of TiO₂ is heated to a predetermined temperature and citric acid is added. The slurry is then pH adjusted to a target and sodium silicate is added. The pH is slowly decreased to neutral by addition of acid, after which the slurry is allowed to digest for a period of time, at the end of which the pigment particles are

well coated with a contiguous layer of silica. The temperature of the slurry is then changed, if desired, and sodium aluminate and acid are then added together in such a way that the final pH after reagent addition is controlled to a predetermined value. The slurry is allowed to digest for a certain amount of time, then processed into a finished material by well-established methods.

- The following outlines the operation limits and ranges of the present process. Step 1 is the silica deposition. Level of citric acid is typically 0.5% citric acid based on weight of untreated TiO₂.

The concentration of TiO₂ in the slurry ranges from 200 to 450 grams per liter, although lower levels are also possible. The temperature is optimally from 85 to 100 °C, although lower temperatures might also be effective.

15 The pre-silica deposition pH is typically above 10.0 although this may depend on the equipment used (lower pH is possible for continuous wet treatment). The optimal silica deposition weight is between 3 and 6% as SiO₂ based on weight of untreated TiO₂. However, improvements due to the invention are likely to be seen at any silica level.

20 Any strong mineral acid, including HCl, HNO₃ and H₂SO₄ may be used for neutralization. The optimal acid addition time for batch process is 30 minutes per 1% SiO₂ added. Longer times lead to better product at the expense of rate. Digestion time is typically 15 minutes per 1% silica. Shorter times lead to slightly worse product made at higher rate.

25 Step 2 alumina deposition: The initial temperature is optimally 55 to 90 °C, although lower temperatures might also be effective (or even more effective. However, this requires chilling of the slurry at the expense of energy and time). Aluminate amount is Optimal between 1 and 4% as Al₂O₃ based on weight of untreated TiO₂. Lower levels will begin to

30 degrade pigment performance properties (ease of dispersion; dispersion stability; gloss), as will higher levels (tint strength, hiding power, gloss). Any strong mineral acid, including HCl, HNO₃, and H₂SO₄ may be used.

Post addition pH: Optimal is between 5 and 9. Higher values might lead to undesired alumina phase; lower values to incomplete deposition.

Digestion time is typically 15 to 30 minutes. Short times might lead to incomplete mixing / reacting of ingredients; long times needlessly decrease rate through the process.

5 Pigment compositions of the present invention include from 1 to 4% amorphous alumina based on the weight of the untreated TiO₂; from 3 to 6% silica based on the weight of the untreated TiO₂ where the silica is in the form of a silica glass.

10 Pigments of the present invention provide durability equal to that of DuPont's R-960 grade, but with dispersion qualities superior to an architectural pigment grade combined with gloss retention much improved over that of such durable grades as R-960. This combination of properties is reflected by the term super-durable as a description of pigment type.

15 **TEST METHODS**

Acid Solubility Test:

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
20 and heated to 175°. 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
25 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
30 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 TiO₂ is determined by reference to a previously prepared spectrophotometric curve obtained by measurement of samples containing known quantities of dissolved TiO₂.

Dispersibility Testing:

- The dispersibility of the TiO₂ pigment made according to Example 2 was determined and compared to commercially available TiO₂ pigments.
- 5 Generally speaking, this determination was made by dispersing the pigments in an alkyd vehicle under two different controlled conditions that spanned a wide range of dispersion energies. The resulting dispersions were then let down with additional vehicle and tested for cleanliness (number of undispersed particles) using a Hegman gauge. It is desirable
- 10 that this number is minimal, and that low value is achieved under the mildest grind conditions. A more exact description of this procedure is provided in the text of Example 2.

EXAMPLES**Example 1**

- A rapidly stirred slurry of 2000 grams of TiO₂ particles in 5.5 liters of water was heated to 90°C, after which the pH was adjusted to 10.0 using a solution of sodium hydroxide in water. Citric acid (10 grams) was added and the pH of the slurry adjusted to 10.5. A solution of sodium silicate (125 ml, concentration equivalent to 400 g SiO₂ per liter) was added and the pH then lowered to 7.0 over the course of two hours by carefully controlled addition of 5 molar hydrochloric acid. The neutralized slurry was aged with stirring for 45 minutes while pH and temperature were maintained at 7.0 and 90°C, respectively. After aging, 175 ml of sodium aluminate, of concentration equivalent to 420 g Al₂O₃ per liter, was added. During this addition hydrochloric acid was also added such that the pH remained between 6.0 and 8.0 throughout. Slurry pH was adjusted to 7.0 and the slurry aged with stirring for 20 minutes. The pigment was filtered, washed, and dried overnight at 105 °C. The dry pigment was screened
- 25 through a 12 mesh sieve, then ground in an 8 inch micronizer.
- 30

Comparative Example 1A

Like example 1, except tartaric acid was used in place of citric acid.

Comparative Example 1B

Like example 1, except ethylene glycol was used in place of citric acid.

5

Comparative Example 1C

Like example 1, except tricarboxylic acid was used in place of citric acid.

10 **Comparative Example 1D**

Like example 1, except citric acid was omitted.

Summary of Results :

Pigment was subjected to the acid solubility test, which measures 15 pigment durability, with the following results shown in Table 1.

TABLE 1: Comparison of the Effect of Carboxylic Acid Selection on Acid Solubility of the Pigment

	Example	Acid Solubility
20	1	10.2
	1A	17.5
	1B	19.0
	1C	18.2
	1D	16.1

25 Data shown in Table 1 show that the use of citric acid in the pigment wet treatment resulted in a pigment having a substantially enhanced durability as measured by the acid solubility test - clearly a surprising result.

30 **Example 2**

This Example illustrates the improved dispersion quality of the pigment of the present invention. All solution used in the process were solutions in water.

- 2800 pounds raw TiO₂ (chloride process pigment collected before any wet treatment processing) was diluted with water to give a final TiO₂ concentration of 240 grams per liter and heated to 95 °C via steam injection. A 50 wt% solution of citric acid (17 pounds; 0.3% citric acid based on weight of TiO₂) was added. The pH of the resulting mixture was adjusted to pH greater than 10.0 using concentrated sodium hydroxide solution (50% by weight in water).
- A solution of sodium silicate was added (27.2 gallons; 3.0% SiO₂ based on weight of TiO₂) and the pH of the resulting slurry was lowered to 7.0 over the course of 1 hour using a solution of 20% hydrochloric acid while maintaining the temperature at ca. 95 °C using steam. Once the addition of the acid was complete, the steam was turned off and the slurry was allowed to digest for one hour. Then, sodium aluminate (28.3 gallons; 15 2.6% Al₂O₃ based on weight of TiO₂) and hydrochloric acid were added together over a 20 minute period in a way that kept the pH of the slurry close to neutral. The slurry was allowed to digest for 30 minutes at the end of this addition, then the pH was adjusted to between 5.0 and 5.5. The resulting slurry was filtered and washed sufficiently to give a final 20 pigment resistance of greater than 8 k-ohm. The filtered pigment was dried and ground using a fluid energy mill (micronizer). Trimethylolpropane (0.18% C based on weight of TiO₂) was added to the pigment prior to grinding.
- Pigment dispersion was tested as follows:
- 25 A mixture of 278 grams Beckosol 10-060 long oil soya alkyd resin (65% solids) and 362 grams TiO₂ pigment were added to a 1000-mL polyethylene tri-pour beaker. Using a 6" spatula, the pigment was blended with the liquid resin until it was fully wet in. The tri-pour beaker was then placed in a stainless steel, water-jacketed pot that was positioned within a 30 laboratory Hockmeyer Disperser. A 3" Cowles blade was lowered to within ¼" of the bottom of the beaker and the pigment/resin mixture was ground at 650 RPM for one minute. After grinding, 106 g of this grind base and 119 g of Beckosol 10-060 resin were added to a metal paint can and shaken on a paint shaker for 10 minutes. Degree of dispersion was

WO 03/037995

PCT/US02/36362

10

then measured using a Hegman gauge, where the paint was drawn down and the number of undispersed particles between Hegman value 7 and 4 for counted. For poorly dispersed samples, counting was discontinued
5 once this number reached 40 and was simply reported as 40+. Each sample was measured multiple times and the average count reported. The results of this measurement indicated the ease with which the pigment dispersed into the resin using low dispersion energy. Lower counts indicate a greater ease of dispersion.

10 A second dispersion measurement was made for all pigments in a manner similar to that described above except the pigment/resin mixture was ground for three minutes at 650 RPM followed by five minutes at 1750 RPM followed by five minutes at 3000 RPM. The results of this second procedure indicated the ultimate performance that could be expected after
15 a very energy intensive grind.

Results for pigment made according to Example 2 and several commercially available pigments were compared for their ease of dispersion. Results of these tests are given in Table 2. In this Table, commercial grades A through C contain surface treatments of silica and
20 alumina; Commercial Grades D and E contain surface treatments of primarily alumina and zirconia. Commercial Grades B through E contain on their surfaces an organic dispersion aid (c. f. the Trimethylolpropane added to pigment Example 2). The data in this Table demonstrates that with enough energy most pigments will ultimately disperse well into the
25 resin (e. g., have count numbers below 15). However, only the pigment made according to our invention disperses well at low grind energies. That is, pigment made according to the present invention displays an ease-of-dispersion that is not present in the commercial grades described above.

30

Table 2

Ease of Dispersion Comparison: Pigment of the Invention and Commercially Available Universal or Durable Grade Products

5

	<u>TiO₂ Pigment</u>	<u>Low Energy, Count</u>	<u>High Energy, Count</u>
	Example 2	3.2	2.7
	Commercial A	40+	5.7
	Commercial B	40+	5.0
10	Commercial C	40+	3.0
	Commercial D	40+	8.7
	Commercial E	40+	25.2

WO 03/037995

PCT/US02/36362

12
CLAIM(S)

What is claimed is :

1. A method for making an easy-dispersing, high durability titanium dioxide pigment comprising the steps in sequence:
 - 5 A. (1) heating a slurry of titanium dioxide particles to a temperature of from 85 to 100°C,
 - (2) adding citric acid as a solution in water to the slurry to form a mixture,
 - (3) adjusting the pH of the mixture to 10 or more,
 - (4) adding sufficient sodium silicate as a water solution to the mixture to deposit silica on the surface of the particles of from 1 to 3% based on the weight of the titanium dioxide particles in the slurry,
 - 10 B. (1) neutralizing the slurry by addition of a mineral acid over the course of one hour, thereby forming a slurry of silica coated titanium dioxide particles; and
 - 15 C. (1) adjusting the temperature of the slurry of silica coated titanium dioxide particles to a temperature of from 55 to 90°C,
 - 20 (2) adding sufficient sodium aluminate as a water solution to the slurry in step B(1) and adjusting the pH of the mixture formed to from 5 to 9 by addition of a strong mineral acid to deposit alumina as Al₂O₃ of from 1 to 4% by weight based on the weight of titanium dioxide particles present in the slurry of step A(1) on the surface of the silica coated particles, and digesting the resulting mixture for from 15 to 30 minutes.
 - 25
2. The method of claim 1 where the method is used as a batch or a continuous process.
- 30 3. The method of claim 1 wherein step A (1) the slurry is heated to a temperature of from 90 to 95°C.

4. The method of claim 1 wherein the citric acid is added to the slurry to a concentration based on the weight of the titanium dioxide particles of from 0.1 to 2%.

5

5. The method of claim 4 wherein the citric acid is added to a concentration of 0.3 to 0.5%.

6. The method of claim 1 wherein the strong mineral acid is selected from the group consisting of nitric, hydrochloric and sulfuric acids.

7. The method of claim 1 wherein step B(2) the addition of sodium aluminate solution and the pH adjustment by addition of mineral acid is done simultaneously.

15

8. An improved method of making a titanium dioxide particles wherein the particles in a water slurry are wet treated with water solution of sodium silicate and sodium aluminate to form titanium dioxide having a first coating of silica followed by a second coating of alumina wherein the improvement comprises adding citric acid to the titanium dioxide slurry before the addition of sodium silicate solution.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/36362
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(7) : C09C 1/36 US CL : 106/436, 446		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 106/436, 446		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPAT, DERWENT, EPO, JPO		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,824,145 A (MARGANSKI et al) 20 October 1998 (20.10.1998), entire document	1-8
A	US 4,125,412 A (WEST) 14 November 1978 (14.11.1978), entire document	1-8
A	US 3,437,502 A (WERNER) 08 April 1969 (08.04.1969) entire document	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 17 December 2002 (17.12.2002)	Date of mailing of the international search report 31 JAN 2003	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer  Shalie Mmlowe Telephone No. (703) 308-8275	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 チャールズ ロバート ベトラー

アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク イースト ミルステーション 58

(72)発明者 マイケル パトリック ディーボルド

アメリカ合衆国 19809 デラウェア州 ウィルミントン メープル 405

F ターム(参考) 4G047 CB08 CB09 CC01

4J037 AA22 CA12 CA24 DD27 EE03 EE16 EE25 EE43 EE46 FF15