

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 581**

51 Int. Cl.:
C09C 1/36 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09742337 .0**
96 Fecha de presentación: **01.05.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2285912**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **Dióxido de titanio recubierto**

30 Prioridad:
07.05.2008 GB 0808239
08.08.2008 GB 0814515

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2012

73 Titular/es:
Tioxide Europe Limited
Haverton Hill Road Billingham
Stockton-on-Tees TS23 1PS, GB

72 Inventor/es:
ROBB, John;
EDWARDS, John, Lalande;
TEMPERLY, John;
BIRD, Robert;
BRADLEY, Paul, Christopher y
JONES, Anthony, G.

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 379 581 T3

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 (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dióxido de titanio recubierto.

5 Las formas de realización de la presente invención se relacionan en general con el dióxido de titanio recubierto y más específicamente con los materiales particulados de dióxido de titanio recubierto y sus composiciones.

En algunas formas de realización, el material particulado de dióxido de titanio o de dióxido de titanio dopado dispersa radiación infrarroja de manera eficiente en la región infrarroja cercana (NIR) del espectro. En una forma de realización de una composición, el material particulado recubierto se combina con un colorante no blanco con baja absorción en la región NIR del espectro.

10 Específicamente, en la invención, el material particulado de dióxido de titanio o de dióxido de titanio dopado se recubre y tiene actividad fotocatalítica sumamente baja. Entonces, los productos que contienen este material pueden haber mejorado la fotoestabilidad relativa a los productos similares que contienen dióxido de titanio convencional.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 La región NIR del espectro electromagnético oscila entre 700 y 2500 nm. Los materiales que tienen alta reflectancia y baja absorción en este rango pueden resultar ventajosos para muchas aplicaciones. Por ejemplo, los productos elaborados a partir de dichos materiales tienden a permanecer más fríos bajo la iluminación solar y las temperaturas bajas ocasionan menor degradación térmica, durabilidad mejorada, mayor comodidad y costos menores de acondicionamiento de aire y reducción en el impacto ambiental.

20 Un enfoque ambiental actual (y factor de costos) reduce la cantidad de aire acondicionado necesario para enfriar los edificios. Una forma de reducir los costos de aire acondicionado es utilizar productos de techado que reflejen la energía solar. La Iniciativa Energy Star de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA, por sus siglas en inglés) requiere que los techos residenciales inclinados tengan un mínimo de Reflectancia Solar Total (TSR) del 25%. Los productos de colores más claros pueden cumplir con el mínimo, pero por su naturaleza, es posible que los productos de colores oscuros o intensos no cumplan y tienden a tener una TSR mucho menor que el 25%, por ejemplo, del 10% o menor. Esto puede ocasionar un problema para las personas que prefieren estéticamente los colores oscuros o intensos, pero que desean las ventajas de una TSR más elevada.

25 La reflectancia solar elevada se puede lograr de diferentes maneras. Por ejemplo, los artículos que tienen superficies exteriores blancas pueden tener reflectancia solar elevada, pero si se desea un color, este enfoque no es satisfactorio. De manera alternativa, la reflectancia solar elevada se puede lograr al combinar los pigmentos convencionales de TiO_2 con pigmentos y colorantes de color que no absorben la luz en NIR. Este enfoque también está limitado porque los niveles de pigmento convencional de TiO_2 requerido para proporcionar los niveles deseados de reflexión solar necesariamente dan como resultado colores relativamente pálidos. Por lo tanto, los colores más oscuros o más intensos no son posibles en dicha formulación reflectiva. En otra alternativa, se puede aplicar una capa blanca con reflectancia solar elevada a un artículo, con una siguiente que contenga pigmentos coloreados NIR-transparentes. La capa pigmentada superior no refleja ni absorbe la radiación NIR. Este sistema tampoco es ideal porque la aplicación de dos capas diferentes toma más tiempo y si no se aplican correctamente, se puede obtener una apariencia de "parches" que muestran la capa inferior blanca en algunas porciones de la capa superior. Además, el color se puede ir aclarando con el tiempo, conforme la capa superior se gasta, exponiendo más la capa inferior.

30 Entonces, existe la necesidad de un material de elevada reflectancia solar total que esté disponible en una amplia gama de colores más oscuros o más intensos, que se pueda utilizar para lograr de otra manera determinada reflectancia solar. Dichos colores incluyen los tonos medios y aún los colores pastel más oscuros y más intensos. Además, existe la necesidad de un sistema de aplicación de una sola capa de los materiales de colores de reflectancia solar, que puedan utilizarse en una gama de aplicaciones, incluyendo las superficies de techos, artículos plásticos, superficies y pinturas de carreteras. De esta manera, los consumidores podrían tener los artículos que desean tanto con la apariencia del color deseado, como con buena reflexión solar total. Dichos artículos podrían entonces, contribuir con una vida en un ambiente más fresco y/o la reducción de la energía utilizada para aire acondicionado, la degradación térmica, la reducción de las huellas ambientales y/o la reducción en la contribución al calentamiento global.

35 Además, los artículos expuestos al sol pueden no ser fotoestables y pueden deteriorarse prematuramente. Dichos artículos, incluyendo pinturas, productos plásticos, productos para techado y productos para recubrimiento de suelos, pueden contener dióxido de titanio. A pesar de que el dióxido de titanio en sí no se degrada, la medida en que se degrade un artículo que contenga dióxido de titanio puede depender de la actividad fotocatalítica del pigmento de dióxido de titanio que se utilizó para el artículo.

40 Por ejemplo, sin vincularse a la teoría, si un cristal de dióxido de titanio absorbe la luz ultravioleta, se piensa que se promueve un electrón a un nivel más alto de energía (la banda de conductancia) y se desplaza a través de la

red. El vacío o "agujero" resultante en la banda de valencias también se `mueve' de manera eficaz. Si estas cargas móviles alcanzan la superficie del cristal, se pueden transferir al medio del artículo que contiene dióxido de titanio (por ejemplo, al medio resinoso de la pintura) y producir radicales libres que degraden el medio.

5 Entonces, las partículas de dióxido de titanio de actividad fotocatalítica sumamente baja son necesarias. Luego, las partículas de dióxido de titanio se pueden usar para prolongar la vida de los artículos que se exponen al sol. Por ejemplo, las partículas de dióxido de titanio se pueden usar en combinación con resinas de alta fotoestabilidad, ligantes de pinturas y similares para prolongar la vida útil general de un artículo que se exponga al sol.

RESUMEN DE LA INVENCION

10 En la primera parte de la invención, la presente invención proporciona, en un primer aspecto, una composición coloreada que comprende:

• material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, teniendo el material cristales de un tamaño promedio mayor de 0.40 μm y tal distribución del tamaño de las partículas que un 30% o más de las partículas sean menores de 1 μm , donde el material particulado que dispersa NIR está recubierto con dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa y

15 • uno o más colorantes no blancos:

donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.

20 El material particulado con los cristales de tamaño grande presenta una reflexión inusualmente alta de la radiación de NIR y simultáneamente presenta una reducción en la reflectancia de la luz visible, en comparación con los pigmentos convencionales. Este sorprendente efecto indica que un contenido más bajo del material que irradia NIR todavía puede lograr un buen nivel de reflexión de NIR. Una ventaja adicional es que se necesita un nivel más bajo de colorante no blanco para lograr cualquier color más oscuro o más intenso.

25 Sorprendentemente, el material particulado que es un cristal grande de dióxido de titanio o de dióxido de titanio dopado se mezcla en una composición con un colorante más oscuro o de color más intenso sin afectar indebidamente el color de la composición. En contraste, el pigmento convencional de TiO_2 refleja mucho la luz visible y afecta notoriamente el color de una composición, volviéndola notablemente más pálida. Entonces, el material particulado utilizado en la presente invención, que es un cristal grande de dióxido de titanio o de dióxido de titanio dopado, se mezcla en una composición con un colorante de color más oscuro o más intenso sin afectar el color tanto como lo afectaría un pigmento convencional de TiO_2 .

30 En la primera parte de la invención, la presente invención también proporciona, en un segundo aspecto, el uso de una composición de conformidad con el primer aspecto para proporcionar un recubrimiento de una sola capa con reflectividad solar y un color no blanco o para producir un artículo que tenga reflectividad solar y un color no blanco.

35 En la primera parte de la invención, la presente invención también proporciona, en un tercer aspecto, el uso de un material particulado que irradia NIR, seleccionado de dióxido de titanio, dióxido de titanio o combinaciones de los mismos, con cristales de un tamaño promedio mayor de 0.40 μm y con una distribución del tamaño de 30% o más de las partículas menores de 1 μm , recubierto con dos o más materiales de óxido, donde uno de estos materiales de óxido es un material de sílice densa, para aumentar el nivel de reflexión solar de una composición de color oscuro o intenso, para obtener una Reflectancia Solar Total del 20% o mayor para la composición oscura o de color intenso, de preferencia, mientras también se reduce el nivel de reflexión visible.

40 En la primera parte de la invención, la presente invención también proporciona, en un cuarto aspecto, un artículo que comprende una composición de conformidad con el primer aspecto.

45 En la segunda parte de la invención, la presente invención proporciona, en un primer aspecto, un material particulado recubierto, donde:

(i) el material se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos:

(ii) el material tiene un tamaño promedio del cristal mayor de 0.40 μm y

50 (iii) el recubrimiento comprende dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa y donde uno de los materiales de óxido es un óxido de uno o más elementos, que son:

(a) grupo 4 (IVB) y 12 (IIB) metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn y/o

(b) grupo 13 a 15 (IIIA-VA) elementos del bloque p seleccionados entre Al, P y Sn

y/o

(c) lantánidos.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que al combinar los cristales grandes de dióxido de titanio o cristales grandes de dióxido de titanio dopado con tecnologías de molienda y revestimiento convencionales, se pueden obtener partículas de dióxido de titanio mejoradas que contienen los productos, con niveles bajos de actividad fotocatalítica, que antes eran inalcanzables.

El material particulado revestido es sustancialmente blanco. De preferencia, el producto tiene un valor de luminosidad L* (CIE L*a*b* espacio de color) de más de 95, con un valor de a* menor de 5 y un valor de b* menor de 5.

10 En la segunda parte de la invención, la presente invención también proporciona, en un segundo aspecto, el uso de

(i) un tamaño promedio del cristal mayor de 0.40 μm y

15 (ii) un recubrimiento que comprende dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa y donde uno de los materiales de óxido es un óxido de uno o más elementos, que pueden ser:

(a) grupo 4 (IVB) y 12 (IIB) metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn

y/o

(b) grupo 13 a 15 (IIIA-VA) elementos del bloque p seleccionados entre Al, P y Sn

y/o

20 (c) lantánidos

para reducir la actividad fotocatalítica de un material seleccionado entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos.

25 En la segunda parte de la invención, la presente invención también proporciona, en un tercer aspecto, el uso de un material de conformidad con el primer aspecto de la segunda parte para mejorar la durabilidad y/o la vida útil de un producto que se expone al sol durante su uso.

En la segunda parte de la invención, la presente invención también proporciona, en un cuarto aspecto, un producto que se expone al sol durante su uso, el producto comprende un material de conformidad con el primer aspecto de la segunda parte.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 A. PRIMERA PARTE: PRODUCTOS COLOREADOS CON REFLEXIÓN SOLAR

La presente invención proporciona, en un primer aspecto, una composición coloreada que comprende:

35 • material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, teniendo el material cristales de un tamaño promedio mayor de 0.40 μm y una distribución del tamaño de 30% o más de las partículas menores de 1 μm , donde el material particulado que dispersa NIR está recubierto con dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa y

• uno o más colorantes no blancos;

donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.

40 De preferencia, el colorante no blanco tiene baja absorción en la región NIR del espectro. En una forma de realización, el colorante no blanco puede tener un coeficiente promedio de absorción de 50 mm^{-1} o menos en la región NIR a una longitud de onda de 700 a 2500nm. De preferencia, el colorante no blanco puede tener un coeficiente promedio de absorción de 20 mm^{-1} o menos en el espectro entre 700 y 2500 nm, tal como 15 mm^{-1} o menos, por ejemplo, 12 mm^{-1} o menos, por ejemplo 10 mm^{-1} o menos.

45 Esta composición tiene el colorante y el material particulado mezclados en una composición, mientras se logra el efecto deseado de reflexión de la energía solar.

El material particulado con los cristales de tamaño grande presenta una reflexión inusualmente alta de la radiación de NIR y simultáneamente presenta una reducción en la reflectancia de la luz visible, en comparación con

los pigmentos convencionales. Este sorprendente efecto indica que con un contenido bajo de dicho material que irradia NIR aún puede lograr un buen nivel de reflexión de NIR.

Una ventaja adicional es que se necesita el nivel más bajo de colorante no blanco para lograr cualquier color determinado.

5 Sorprendentemente, el material particulado que es un cristal grande de dióxido de titanio o de dióxido de titanio dopado se mezcla en una composición con un colorante más oscuro o más intenso sin afectar indebidamente el color del colorante. En contraste, el pigmento convencional de TiO₂ refleja mucho la luz visible y afecta notoriamente el color de una composición, volviéndola notablemente más pálida. Entonces, el material particulado
10 utilizado en la presente invención, que es un dióxido de titanio o un dióxido de titanio dopado de cristal grande, se mezcla en una composición con un colorante de color más oscuro o más intenso, sin afectar el color tanto como el pigmento convencional de TiO₂.

15 La presente composición permite aplicar los recubrimientos reflectores de NIR en una sola aplicación. Dichos revestimientos de reflexión solar de una sola aplicación ofrecen ventajas en cuanto a la velocidad de la aplicación y el costo consecuente de la aplicación, además de la uniformidad en el color que se logra en toda la superficie.

20 JP2005330466A describe el uso de partículas reflectoras de IR de diámetro de 0.5 a 1.5 micrones, que pueden ser de TiO₂, recubiertas con una película de resina, transparente a la radiación IR. El revestimiento de la película puede contener un pigmento que sustancialmente no absorbe los IR. Sin embargo, a pesar de que estos productos tienen partículas de diámetros grandes, no se considera que estén formados de dióxido de titanio de cristales de tamaño grande, como los productos de la presente invención. Como se discute más adelante en mayor detalle, el tamaño de las partículas y del cristal de una partícula de TiO₂ no son iguales. El hecho de que otros productos de tecnologías anteriores no usen TiO₂ de cristal grande provoca varias diferencias técnicas entre esos productos y los productos de la invención.

25 En particular, una partícula grande (por ejemplo, de 1 micrón de diámetro) formada a partir de cristales (de pigmento) de dióxido de titanio convencional no es robusta para procesarla. En contraste, la presente invención utiliza cristales de tamaños grandes, que permiten un producto robusto y duradero. Además, en la presente invención se necesita menos material para lograr la reflexión de IR equivalente, en comparación con un producto que utilice cristales convencionales (pigmentos) de dióxido de titanio. Además, los productos de JP2005330466A no presentan la sorprendente ventaja de la presente invención, por lo cual la reflectancia de IR se aumenta, mientras se reduce la reflectancia visible, que conduce a un nivel más bajo de colorante no blanco necesario para lograr cualquier color determinado en la presente invención, en comparación con los productos anteriores. Además, de la densidad indicada en este documento, se puede observar que estos productos no tienen revestimiento y por lo tanto, tienden a la fotocatalización dañina, que es un impedimento importante para cualquier composición o producto diseñado para la exposición a la radiación solar.

35 US2007/065641 describe los gránulos para techos que contienen partículas gruesas de TiO₂ y con coloración para reflejar IR. La distribución del tamaño de las partículas es amplia: 100% menores de 40 micrones, 50 a 100% menores de 10 micrones y 0 a 15% menores de una micrón. Esto es comparable con la distribución específica del tamaño de las partículas definida necesaria para la invención, de tal manera que un 30% o más de las partículas tienen un tamaño de menos de 1 micrón. Las partículas descritas en US2007/065641 serían gruesas y granuladas, con tendencia a aglomerarse, y consecuentemente, inadecuadas para muchos usos finales, tales como las aplicaciones decorativas.

40 US2008/0008832 se relaciona con los gránulos para techado que se forman al usar un centro coloreado, que puede ser revestido con TiO₂. WO2005/095528 se relaciona con una pintura para paredes que contiene TiO₂ y un componente de pigmento coloreado que refleja el calor. En ambos documentos, el TiO₂ se utiliza como pigmento, no como el cristal de tamaño grande que se necesita en la presente invención.

45 La tecnología anterior no reconoce ni sugiere los beneficios de la formulación de composiciones coloreadas con mayor resistencia a la intemperie y la reflectancia solar que sorprendentemente se ha logrado al usar materiales particulados que irradian NIR que poseen tanto cristales de tamaño grande como una distribución definida del tamaño de las partículas, con un colorante, para obtener una composición coloreada.

50 La composición puede incluir un solo tipo de material particulado que dispersa NIR o puede incluir dos o más tipos diferentes de material particulado que dispersa NIR.

55 El material particulado que dispersa NIR utilizado en la presente invención es un dióxido de titanio o un dióxido de titanio dopado (o una combinación de los mismos) y tiene cristales de un tamaño promedio mayor de 0.40 μm y una distribución del tamaño de las partículas tal, que 30% o más de las partículas son menores de 1 μm, y está cubierto con dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa. Dicho material dispersa de manera muy eficiente en la región NIR del espectro. (700-2500nm). Sin embargo, absorbe con mucha fuerza la luz de la región UV (300-400nm). Presenta una dispersión relativamente baja y una absorbancia baja en la región visible del espectro (400-700nm).

- 5 Sorprendentemente, el alto índice de refracción del material particulado que dispersa NIR supera la desventaja de tener una fuerte absorción de la luz solar ultravioleta, proporcionando una reflectancia solar total superior. La fuerte absorción de la luz solar ultravioleta que presentan estas partículas también proporciona la ventajosa propiedad de la alta opacidad de la luz ultravioleta solar, una propiedad que puede mejorar la resistencia a la intemperie de un artículo que se exponga a la luz del sol.
- En una forma de realización, el material particulado es o comprende un dióxido de titanio dopado, es decir un material inorgánico que contiene TiO_2 . El dióxido de titanio dopado puede tener un contenido de TiO_2 de 10% en peso o más, de preferencia 12% en peso o más.
- 10 El dióxido de titanio dopado puede estar en forma de cristal rutilo o anatasa. De preferencia, el dióxido de titanio dopado posee la estructura de cristal rutilo. Como puede apreciar un experto, no necesariamente es rutilo, pero puede ser material que sea iso-estructural con el cristal rutilo.
- 15 En la presente invención, la forma de cristal rutilo puede ser preferible, debido a que tiene un índice alto de refracción. Esto significa que se necesita menos para lograr una reflectividad de NIR determinada y cuando se optimiza, el efecto es más fuerte. Por ejemplo, puede ser un 50% o más en peso de cristal rutilo, tal como un 60% o más, por ejemplo, un 70% o más, de preferencia un 80% o más y más preferiblemente un 90% o más y aún más preferiblemente, un 95% o más, tal como un 99% o un 99.5% o más.
- El dióxido de titanio dopado puede, por ejemplo, ser dopado con dopadores, tales como calcio, magnesio, sodio, aluminio, antimonio, fósforo y cesio.
- 20 El dióxido de titanio dopado puede incluir impurezas, por ejemplo, hasta un nivel de 10% en peso o menos, como de 8% en peso o menos o 5% en peso o menos. Estas impurezas resultan de la purificación incompleta y pueden, por ejemplo, ser hierro, sílice, niobio y otras impurezas que normalmente están presentes en las materias primas de dióxido de titanio.
- 25 En una forma de realización, el material particulado es o comprende un dióxido de titanio. El dióxido de titanio se puede preparar por cualquier método conocido. Por ejemplo, se puede utilizar la ruta del "sulfato" o la ruta del "cloruro", que son dos rutas de amplio uso comercial. De igual manera, se puede utilizar el proceso del fluoruro, los procesos hidrotérmicos, los procesos de aerosol o los procesos de lixiviación para preparar el dióxido de titanio.
- El dióxido de titanio puede estar en forma de cristal rutilo o anatasa. En la presente invención la forma del cristal rutilo puede ser preferible, debido a que tiene un índice de refracción más elevado. Esto significa que se necesita menos para lograr un efecto determinado de reflectancia NIR, y al optimizarlo, el efecto es más fuerte.
- 30 En una forma de realización, el dióxido de titanio es un 50% o más en peso de rutilo, tal como un 60% o más, por ejemplo, un 70% o más, de preferencia un 80% o más, más preferiblemente un 90% o más y aún más preferiblemente un 95% o más, como un 99% o más, por ejemplo, un 99.5% o más.
- 35 El dióxido de titanio puede ser blanco o translúcido, o bien puede tener color. En una forma de realización, puede ser sustancialmente blanco: por ejemplo, puede tener un valor de luminosidad de L^* (CIE $L^*a^*b^*$ espacio de color) de más de 95, con un valor de a^* de menos de 5 y un valor de b^* menor de 5.
- 40 El dióxido de titanio puede incluir impurezas, por ejemplo, hasta un nivel de 10% en peso o menos, tal como 8% en peso o menos, por ejemplo, un 5% en peso o menor. Estas impurezas resultan de la purificación incompleta y pueden por ejemplo, ser hierro, sílice, niobio u otras impurezas que normalmente están presentes en las materias primas de dióxido de titanio. Preferiblemente, el dióxido de titanio tiene un contenido de TiO_2 de 90% en peso o mayor, tal como 92% o mayor, por ejemplo, un 93% en peso o mayor.
- 45 En la presente invención, el material particulado que dispersa NIR tiene cristales de un tamaño promedio igual o mayor que $0.40 \mu\text{m}$. Preferiblemente, el material particulado que dispersa NIR tiene cristales de tamaño promedio mayor o igual a $0.45 \mu\text{m}$. Preferiblemente, el tamaño promedio del cristal es mayor o igual a $0.50 \mu\text{m}$, por ejemplo, $0.55 \mu\text{m}$ o mayor, más preferiblemente, de $0.60 \mu\text{m}$ o mayor, tal como $0.70 \mu\text{m}$ o mayor, por ejemplo, $0.80 \mu\text{m}$ o mayor.
- En una forma de realización, el material particulado que dispersa NIR tiene cristales de un tamaño promedio mayor de $0.40 \mu\text{m}$ y hasta $1.20 \mu\text{m}$, por ejemplo, de 0.45 a $1.1 \mu\text{m}$, más preferiblemente de 0.50 a $1.1 \mu\text{m}$, como de 0.60 a $1.0 \mu\text{m}$, por ejemplo, de 0.70 a $1.00 \mu\text{m}$.
- 50 El tamaño promedio de los cristales puede estar determinado por microscopía de transmisión de electrones sobre una muestra barrida con análisis de imágenes de la fotografía resultante (por ejemplo, utilizando un Analizador de Imágenes a Quantimet 570). Este análisis se puede validar por referencia con el tamaño estándar del látex NANOSPHERE™ 3200 de NIST con un tamaño certificado de $199 \pm 6 \text{ nm}$.
- El rutilo convencional de TiO_2 tiene cristales de un tamaño promedio de 0.17 a $0.29 \mu\text{m}$, mientras la anatasa convencional de TiO_2 tiene cristales de un tamaño promedio de 0.10 a $0.25 \mu\text{m}$.

- 5 El tamaño del cristal es distinto al tamaño de la partícula. El tamaño de la partícula depende de la efectividad de la dispersión del pigmento en el sistema en el cual se utiliza. El tamaño de la partícula está determinado por factores, tales como el tamaño del cristal, las técnicas de molienda, por ejemplo, en seco, en húmedo o incorporada. El tamaño de la partícula de rutilo convencional de TiO_2 es de 0.25 a 0.40 μm , mientras el TiO_2 anatasa tiene un tamaño de partícula de 0.20 a 0.40 μm . Se puede obtener partículas más grandes si las técnicas utilizadas son tales que los cristales se "aglomeran".
- 10 En la presente invención que se reivindica, el material particulado que dispersa NIR tiene partículas de un tamaño promedio, según las determinaciones de sedimentación por rayos X de más de 0.40 μm . Por ejemplo, el tamaño promedio de la partícula puede ser mayor de 0.40 μm hasta 1.2 μm . Preferiblemente, el tamaño promedio es mayor o igual que 0.45 μm , tal como de 0.45 a 1.1 μm , por ejemplo, de 0.50 a 1.0 μm , más preferiblemente de 0.60 a 1.0 μm .
- 15 En la presente invención que se reivindica, el material particulado que dispersa NIR tiene una distribución del tamaño de las partículas tal, que 30% o más de las partículas son menores de 1 μm . En una forma de realización, el material particulado que dispersa NIR tiene una distribución del tamaño de las partículas, tal que 35% o más de las partículas son menores de 1 μm , tal como una distribución del tamaño de las partículas tal, que 40% o más de las partículas son menores de 1 μm . En la presente aplicación, donde se hace referencia al porcentaje de las partículas que tienen determinado tamaño, se hace referencia a un porcentaje en peso.
- 20 Para medir el tamaño de las partículas, el producto se somete a un mezclado de alto cizallamiento, en presencia de un dispersante adecuado, para dispersar las partículas sin conminución. La distribución del tamaño de las partículas se mide utilizando una centrifuga de disco de Brookhaven XDC para rayos X. El tamaño promedio de la partícula y la desviación estándar geométrica del peso-tamaño de la partícula se registran.
- 25 El material particulado que dispersa NIR utilizado en la invención que se reivindica es un material recubierto. El recubrimiento comprende dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa.
- Según lo puede apreciar un experto, el material particulado que dispersa NIR, que es dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado o combinaciones de los mismos, se prepara por medio de un proceso que involucra un paso de molienda. Las partículas resultantes del paso de la molienda se recubren con la sílice densa y con un segundo material de óxido. El paso del recubrimiento puede reducir la actividad fotocatalítica, mejorar la dispersabilidad, reducir el color amarillento o mejorar la opacidad.
- 30 Las partículas pueden, por ejemplo, ser recubiertas a un nivel hasta del 20% peso/peso, por ejemplo, de 0.5 a 20% peso/peso.
- Para el recubrimiento se puede utilizar materiales de óxido, tales como el Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 y P_2O_5 .
- 35 También puede haber un tratamiento orgánico de superficie, por ejemplo con poliol, aminas (por ejemplo, una alcanolamina) o derivados de silicones, que también pueden estar presentes. Esto puede, en particular, mejorar la dispersabilidad. Los compuestos orgánicos típicos utilizados son trimetilolpropano, pentaeritrol, trietanolamina, ácido alquil fosfórico (por ejemplo, ácido n-octil fosfónico) y trimetiloletano.
- 40 El proceso de recubrimiento del material particulado que dispersa NIR, que es dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado o combinaciones de los mismos, es similar al que se utiliza para material convencional de pigmentación, conocido en la materia e involucra la dispersión del material en agua, seguido de la adición de reactivos de recubrimiento adecuados, tales como el sulfato de aluminio. Entonces, se ajusta el pH para provocar la precipitación del óxido hidratado deseado, para formar una capa sobre la superficie del material.
- Después de la formación de la capa, el material se puede lavar y secar antes de molerlo, por ejemplo, en un molino de energía fluida o micronizador, para separar las partículas que se han aglomerado por el recubrimiento.
- 45 En esta etapa final de molienda, se pueden aplicar los tratamientos orgánicos de superficie, por ejemplo, con poliol, amina, ácido alquil fosfónico o derivados de silicón según sea necesario.
- 50 En una forma de realización, el material particulado que dispersa NIR se puede tratar para eliminar selectivamente las fracciones del tamaño de las partículas antes de que se utilicen en la composición. Por ejemplo, cualquier partícula que sea de 5 μm de diámetro o mayor, se elimina; en una forma de realización, cualquier partícula que sea de 3 μm de diámetro o mayor, se puede eliminar. Dichas partículas se pueden eliminar, por ejemplo por un tratamiento de centrifugación.
- En el primer aspecto, la composición coloreada puede comprender un material particulado que dispersa NIR en una cantidad de 0.5 a 70% en volumen, tal como de 1 a 60 % en volumen, por ejemplo, de 2 a 50 % en volumen.
- 55 El nivel del material particulado que dispersa NIR en la aplicación se puede seleccionar adecuadamente, dependiendo de la aplicación prevista.

En una forma de realización, la composición tiene el propósito de usarla como pintura y la composición puede comprender un material particulado que dispersa NIR en una cantidad de 5 a 50% v/v, tal como de 10 a 30% v/v, por ejemplo, de 15 a 20% v/v. Como podría apreciar un experto, para mantener el mismo color, mientras más material particulado que dispersa NIR se agregue, se necesitará más colorante no blanco.

5 En una forma de realización, la composición tiene el propósito de usarse como composición de resina plástica y la composición puede comprender un material particulado que dispersa NIR en una cantidad de 0.5 a 70% v/v; por ejemplo, en niveles de lotes maestros tan altos como de 50 a 70% v/v pueden ser posibles o deseables.

10 En una forma de realización, la composición tiene el propósito de usarse como composición de recubrimiento de un producto para recubrir techos o suelos (tal como superficies de carreteras, pavimento o piso), por ejemplo, una composición de recubrimiento de superficie para asfalto o alquitrán y la composición puede comprender un material particulado que dispersa NIR en una cantidad de 1 a 50% v/v.

La composición puede incluir un solo tipo único de colorante no blanco o puede incluir dos o más tipos diferentes de colorante no blanco.

15 El colorante no blanco se puede seleccionar de cualquiera de los colorantes conocidos, tales como los pigmentos y tintes. Los colorantes pueden incluir colorantes de color azul, negro, café, cian, verde, violeta, magenta, rojo, naranja o amarillo.

Los pigmentos que se pueden utilizar como colorantes incluyen sin limitación, a los pigmentos de color nacarado, ultramarino, fluorescente, inorgánico, de carbón, fosforescente y pigmentos orgánicos. También se puede utilizar mezclas de los diferentes tipos de pigmentos.

20 En una forma de realización, se puede seleccionar el colorante no blanco entre los pigmentos de carbón, los pigmentos coloreados orgánicos e inorgánicos.

Los ejemplos de productos de carbón incluyen grafito, negro de humo, carbón vítreo, carbón activado, fibra de carbón o negro de carbón activado. Los ejemplos representativos del negro de humo incluyen los negros de canal, los negros de horno y los negros de lámpara.

25 Los pigmentos orgánicos coloreados incluyen, por ejemplo, antraquinonas, azules de ftalocianina, verdes de ftalocianina, diazos, monoazos, pirantronas, perilenos, amarillos heterocíclicos, quinacridonas, quinolonoquinolonas y (tio) indigoides.

Los pigmentos inorgánicos que se pueden usar incluyen los pigmentos de cobalto, cobre, cromo, níquel, hierro y plomo.

30 Los ejemplos de los pigmentos incluyen cromita de cobalto, aluminato de cobalto, ftalocianina de cobre, hematita, amarillo de titanato de cromo, amarillo de titanato de níquel, óxido de hierro rojo sintético, negro de perileno y rojo de quinacridona.

35 Preferiblemente, los colorantes no blancos deben seleccionarse entre los colorantes no blancos que tienen baja absorbancia en la región NIR del espectro. Los ejemplos de dichos colorantes incluyen el amarillo de titanato de cromo, amarillo de titanato de níquel, óxido de hierro rojo sintético, negro de perileno, ftalocianina de cobre y rojo de quinacridona.

La composición puede comprender un colorante no blanco en una cantidad de 0.1 a 20% en volumen, tal como de 0.5 a 15 % en volumen, por ejemplo, de 1 a 10% en volumen, por ejemplo, aproximadamente de 1 % en volumen.

40 En una forma de realización, el colorante es separado del material que dispersa NIR en lugar de ser proporcionado con el material que dispersa NIR en una sola partícula. Existe una ventaja práctica respecto a proveer el material que dispersa NIR y el colorante por separado y consiste en que de esta manera se puede tener libertad de formulación al preparar las aplicaciones y permite un rango más amplio de uso. Sin embargo, en una forma de realización alternativa, el colorante se proporciona con el material que dispersa NIR en una sola partícula, por ejemplo, el colorante se proporciona en una capa del material que dispersa NIR o el material que dispersa NIR se proporciona como revestimiento de un centro que contiene colorante.

45 El vehículo puede ser cualquier producto o combinación de productos en el que se pueda dispersar el material particulado que dispersa NIR y el colorante no blanco. Por ejemplo, puede ser un vehículo, solvente o aglutinante.

50 En una forma de realización, el vehículo es o comprende una resina sintética o natural. Las resinas plásticas adecuadas incluyen las resinas de uso general, tales como las resinas poliolefinas, resinas de cloruro de polivinilo, resinas ABS, resinas de poliestireno y resinas metacrílicas y resinas plásticas de ingeniería, tales como las resinas de policarbonato y las resinas de tereftalato de polietileno y resinas de poliamidas. Puede ser o comprender una resina aglutinante de pintura, tal como la resina acrílica, la resina de poliuretano, la resina de poliéster, la resina

- de melamina, la resina de epóxico o aceite. Puede ser o comprender un aglutinante de asfalto/alquitrán para carreteras o techos. En un ejemplo, el vehículo es o comprende una resina de poliéster como resina alquídica. En una forma de realización, el vehículo es o comprende un vehículo o solvente acuoso, tal como el agua. En una forma de realización, el vehículo es o comprende un vehículo o solvente no acuoso, tal como un vehículo o solvente orgánico. El vehículo o el solvente pueden ser, por ejemplo, un solvente alifático, un solvente aromático, alcohol o cetona. Esto incluye a los vehículos y solventes orgánicos, tales como destilados de petróleo, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres de glicol y similares.
- 5
- En una forma de realización, el vehículo es o comprende un aglutinante, que puede, por ejemplo ser un aglutinante de silicato metálico, por ejemplo, un aglutinante de aluminosilicato o un aglutinante polimérico, por ejemplo, un aglutinante polimérico orgánico, tal como un aglutinante polimérico acrílico o un aglutinante copolimérico acrílico.
- 10
- La composición coloreada puede ser una composición de recubrimiento, que se puede utilizar para recubrir superficies o puede ser una composición a partir de la cual se formen artículos, por ejemplo, por medio de moldeo u otros procesos.
- 15
- En una forma de realización, la composición coloreada es una composición de resina plástica. En otra forma de realización, la composición coloreada es pintura. En otra forma de realización, la composición coloreada es una tinta. En una forma de realización, la composición coloreada es un recubrimiento en polvo.
- En una forma de realización, la composición coloreada es un componente o sirve para el tratamiento de productos textiles. La composición coloreada también puede ser una composición para el tratamiento de cuero.
- 20
- En una forma de realización, la composición coloreada es una composición de recubrimiento de un producto para recubrir techos o suelos (tal como un producto para superficies de carreteras, producto para recubrir suelos, producto para superficie de caminos de entrada residencial, producto para superficies de estacionamientos o para superficies pavimentadas). Por ejemplo, puede ser una composición para recubrir la superficie de un producto de asfalto o alquitrán.
- 25
- Opcionalmente, la composición puede incluir otros aditivos. Estos pueden incluir, sin limitarse a, espesantes, estabilizadores, emulsionantes, texturizadores, promotores de adhesión, estabilizadores UV, agentes mateadores, dispersantes, antiespumantes, humectantes, solventes coalescentes o biocidas, incluyendo fungicidas.
- En una forma de realización, la composición comprende partículas espaciadoras. Son compuestos que se utilizan para espaciar o servir de apoyo a las partículas incluidas en la composición. Estas partículas pueden contribuir de manera opcional al efecto pigmentario de la composición. Las partículas espaciadoras se usan para reducir la pérdida de la eficiencia del material particulado que dispersa NIR, debido al "efecto aglomerante".
- 30
- El tamaño de cualquier partícula espaciadora que se utilice puede variar en límites bastante amplios. Por lo general, el tamaño dependerá de la naturaleza de las partículas. El tamaño promedio de las partículas espaciadoras en una forma de realización puede ser de 0.02 a 40 μm .
- 35
- Las partículas espaciadoras pueden, por ejemplo, ser sílice, silicatos, aluminatos, sulfatos, carbonatos o arcillas o partículas poliméricas, por ejemplo, en forma de perlas poliméricas huecas o de microesferas, por ejemplo, perlas o microesferas que comprenden poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno o polímeros acrílicos. Preferiblemente, las partículas espaciadoras son heterofloculadas, como se describe en EP 0 573 150.
- 40
- Estas partículas espaciadoras pueden mejorar, tanto la estética de la composición, como la Reflectancia Solar Total.
- Sorprendentemente, no solo se mejora la composición de esta invención en cuanto a la reflectancia de NIR, también se reduce la concentración de tintes.
- La preparación del material particulado que dispersa NIR con un cristal de tamaño promedio mayor de 0.40 μm y una distribución del tamaño de partículas tal que 30% o más de las partículas son menores de 1 μm , se puede usar procesos estándar para obtener dichos materiales, que se han modificado, de tal forma, que se aplica una o más de los siguientes procesos:
- 45
- a) la calcinación ocurre a una temperatura más alta de la estándar, por ejemplo, a 900°C o mayor, tal como 1000°C o mayor;
 - b) la calcinación es más prolongada que el tiempo estándar, por ejemplo, 5 horas o más;
 - 50 c) existe presencia de niveles reducidos de moderadores de crecimiento durante el proceso, por ejemplo, es posible que los moderadores de crecimiento no estén presentes durante el proceso;
 - d) los promotores de crecimiento se agregan durante el proceso, los cuales se agregan en niveles particularmente altos;

e) el nivel de semillas de rutilo en la alimentación de pulpa del calcinador es reducido.

Los materiales de cristales grandes se pueden tratar de la misma manera que los pigmentos convencionales, por ejemplo, con varias adiciones para que sean compatibles con pintura, plástico, asfalto u otro vehículo.

5 Un proceso para obtener material particulado de dióxido de titanio que dispersa NIR con un cristal de tamaño promedio mayor de 0.40 μm y una distribución del tamaño de las partículas tal, que 30% o más de las partículas menores de 1 μm puede comprender:

la reacción de materia prima titanífera con ácido sulfúrico, para formar una pasta sólida, soluble en agua; disolver la pasta en agua y/o en ácido débil para producir una solución de sulfato de titanio;

10 hidrolizar la solución para convertir el sulfato de titanio en hidrato de dióxido de titanio; separar el hidrato de dióxido de titanio precipitado de la solución y calcinar para obtener dióxido de titanio; donde se aplica uno o más de los siguientes procesos:

a) la calcinación ocurre a una temperatura más alta de la estándar, por ejemplo, a 900°C o mayor, como de 1000°C o mayor;

15 b) la calcinación es más prolongada que el tiempo estándar, por ejemplo, 5 horas o más;

c) existe presencia de niveles reducidos de moderadores de crecimiento durante el proceso, por ejemplo, es posible que los moderadores de crecimiento no estén presentes durante el proceso;

d) los promotores de crecimiento se agregan durante el proceso; con niveles particularmente elevados de promotores de crecimiento agregados durante el proceso;

20 e) el nivel de semillas de rutilo en la alimentación de pulpa del calcinador es reducido.

Los promotores del rutilado que pueden estar presentes opcionalmente durante la calcinación incluyen compuestos de litio y zinc. Los inhibidores del rutilado, cuya presencia se debe controlar, incluyen compuestos de aluminio, potasio y fósforo.

25 El material particulado de dióxido de titanio puede estar recubierto por la dispersión del material en agua, usando los reactivos de recubrimiento adecuados, como sulfato de aluminio. Entonces, se ajusta el pH para provocar la precipitación del óxido hidratado deseado, para formar una capa sobre la superficie del material.

30 Después de la formación del recubrimiento, el material se puede lavar y secar antes de molerlo, por ejemplo, en un micronizador o molino de energía fluida para separar las partículas que se han aglomerado con el recubrimiento. En esta etapa final de molienda, se pueden aplicar los tratamientos orgánicos de superficie, por ejemplo con poliol, amina o derivados de silicón según sea necesario.

En una forma de realización, el material particulado de dióxido de titanio se puede tratar para eliminar selectivamente las fracciones de determinado tamaño antes de usarlo en la composición.

35 La presente invención proporciona, en un segundo aspecto, el uso de una composición de conformidad con el primer aspecto para proporcionar un recubrimiento de una sola capa con reflectividad solar y un color no blanco o para producir un artículo que tenga reflectividad solar y un color no blanco.

En una forma de realización, el recubrimiento tiene un valor de luminosidad L^* (espacio de color CIE $L^*a^*b^*$) de 75 o menos, tal como 65 o menos, por ejemplo, de 55 o menos, preferiblemente de 45 o menos, como de 35 o menos, por ejemplo, 25 o menos.

40 La reflectividad solar alcanzada es la Reflectancia Solar Total (TSR) de 20% o mayor, por ejemplo, 25% o mayor.

Preferiblemente, la composición se usa para proporcionar un recubrimiento de una sola capa que tenga reflectividad solar y un color oscuro o intenso.

45 La presente invención proporciona, en un tercer aspecto, el uso de un material particulado que dispersa NIR seleccionado entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, con cristales de un tamaño promedio mayor de 0.40 μm , con una distribución del tamaño de las partículas, tal que 30% o más de las partículas son menores de 1 μm y está cubierto con dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa, para aumentar el nivel de reflexión solar de una composición de color oscuro o intenso, para obtener una Reflectancia Solar Total de 20% o mayor en la composición de color oscuro o intenso, preferiblemente mientras se disminuye el nivel de reflexión visible.

En una forma de realización, la composición coloreada tiene un valor de luminosidad L* (espacio de color CIE L*a*b*) de 75 o menos, tal como 65 o menos, por ejemplo, de 55 o menos, preferiblemente de 45 o menos, como de 35 o menos, por ejemplo, de 25 o menos.

5 En una forma de realización, el material particulado que dispersa NIR se usa para obtener una Reflectancia Solar Total (TSR) de 25% o mayor para la composición de color oscuro o intenso.

Las características preferidas del material particulado que dispersa NIR son las descritas anteriormente en relación con el primer aspecto.

La invención proporciona, en un cuarto aspecto, un artículo que comprende una composición de acuerdo con el primer aspecto.

10 En una forma de realización el artículo es una superficie para techado, por ejemplo, puede ser una teja, una baldosa o un recubrimiento granular. En una forma de realización, el artículo es un recipiente, tal como un tanque, tubería, o revestimiento, por ejemplo, un tanque de agua o tubería para agua. En una forma de realización, el artículo es un producto para cubrir el suelo, tal como una superficie de concreto, una superficie de carretera, un producto para recubrir suelos, una superficie de entrada residencial, una superficie de estacionamiento o una superficie pavimentada. En una forma de realización, el artículo es un artículo pintado. En una forma de realización, el artículo es un artículo de recubrimiento en polvo. En una forma de realización, el artículo es un vehículo, por ejemplo, un automóvil, una camioneta, un camión o una furgoneta. En una forma de realización, el artículo es un edificio, por ejemplo, una casa,

15 un hotel, una oficina o una fábrica. En una forma de realización, el artículo es un artículo plástico. En una forma de realización, el artículo es un producto para textiles o cueros.

20 B. SEGUNDA PARTE: PRODUCTOS FOTOESTABLES

La presente invención proporciona, en una forma de realización de un primer aspecto, un material particulado recubierto, donde:

25 (i) el material se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos:

(ii) el material tiene un tamaño promedio del cristal mayor de 0.40 μm y

(iii) el recubrimiento comprende dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa y donde uno de los materiales de óxido es uno o más elementos, que son:

(a) grupo 4 (IVB) y 12 (IIB) metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn

30 y/o

(b) grupo 13 a 15 (IIIA-VA) elementos del bloque p seleccionados entre Al, P y Sn

y/o

(c) lantánidos.

35 Con dichos productos, se logra la durabilidad, que va más allá del rango que se obtiene utilizando material pigmentario con cristales de tamaño convencional. Esto tiene ventajas en cuanto a la conveniencia, los gastos, el aspecto y la sostenibilidad.

40 En muchas pinturas para exterior, el negro de humo actúa como colorante, pero también tiene el propósito de absorber la radiación ultravioleta dañina y por lo tanto, mejorar la resistencia a la intemperie. Al reemplazar el negro de humo con un negro alternativo, también se debe tratar la deficiencia en la protección a la luz resultante. La presente invención es particularmente útil, en virtud de su absorción de la luz UV y su baja actividad fotocatalítica, al tratar la deficiencia.

45 El material particulado revestido es sustancialmente blanco. Preferiblemente, el producto tiene un nivel de luminosidad L* (espacio de color CIE L*a*b*) mayor de 95, con un valor de a* de menos de 5 y un valor de b* menor de 5. En una forma de realización, el producto tiene un valor de luminosidad L* mayor de 96, como mayor de 97, mayor de 98, o mayor de 99. En una forma de realización a* puede ser menor de 4, tal como menor de 3. En una forma de realización b* puede ser menor de 4, tal como menor de 3.

50 Por lo tanto, el recubrimiento se selecciona para lograr un producto que tenga un aspecto sustancialmente blanco a la vista. Preferiblemente, cualquier material de óxido coloreado incluido en el recubrimiento, tal como el óxido cérico está presente en cantidades de 0.5% en peso o menos, preferiblemente 0.4% en peso o menos, más preferiblemente 0.3% en peso o menos, en particular 0.2% en peso o menos.

En una forma de realización, el material particulado recubierto se proporciona en una composición coloreada. Por lo tanto se proporciona una composición coloreada que comprende:

- 5 • el material particulado recubierto, según se definió anteriormente es un material particulado que dispersa NIR, el material tiene una distribución del tamaño de las partículas, según se midió usando una centrífuga de disco Brookhaven XDC para rayos X, tal que un 30% o más de las partículas son menores de 1 μm y
- uno o más colorantes no blancos:

donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.

10 En particular, en una forma de realización el material particulado que dispersa NIR, que es dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado o combinaciones de los mismos, se prepara por medio de un proceso que involucra un paso de molienda. Las partículas que resultan del paso de molienda se recubren con dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa, como se describió anteriormente. El paso de recubrimiento puede dar como resultado una reducción en la actividad fotocatalítica, una mejora en la dispersabilidad, una reducción en el color amarillento y una mejora en la opacidad.

15 Las partículas pueden, por ejemplo, ser recubiertas a un nivel hasta del 20% peso/peso con recubrimientos inorgánicos, por ejemplo, de 0.5 a 20% peso/peso.

Los óxidos inorgánicos que se pueden usar para el recubrimiento incluyen Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 y P_2O_5 .

20 De preferencia, el colorante no blanco tiene baja absorción en la región NIR del espectro. En una forma de realización, el colorante no blanco puede tener un coeficiente promedio de absorción de 50 mm^{-1} o menos en la región NIR a una longitud de onda de 700 a 2500 nm. De preferencia, el colorante no blanco puede tener un coeficiente promedio de absorción de 20 mm^{-1} o menos en el espectro entre 700 y 2500 nm, tal como 15 mm^{-1} o menos, por ejemplo, 12 mm^{-1} o menos, por ejemplo 10 mm^{-1} o menos.

25 En una forma de realización alternativa, el material particulado recubierto se proporciona en una composición. Por lo tanto, la invención proporciona una composición, que comprende el material particulado recubierto de la composición, pero en esta forma de realización se requiere que la composición **no** sea una composición coloreada que comprenda:

- material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, teniendo el material cristales de un tamaño promedio mayor de $0.40 \mu\text{m}$ y una distribución del tamaño de las partículas tal, que 30% o más de las partículas son menores de $1 \mu\text{m}$ y
- 30 • uno o más colorantes no blancos; donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.

35 En dicha forma de realización, el material particulado recubierto puede ser proporcionado en cualquier composición que sea una combinación del material particulado recubierto con uno o más componentes adicionales, siempre que la composición no sea una composición coloreada que comprenda: material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, teniendo el material cristales de un tamaño promedio mayor de $0.40 \mu\text{m}$ y una distribución del tamaño de las partículas tal que un 30% o más de las partículas son menores de $1 \mu\text{m}$ y uno o más colorantes no blancos; donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.

La presente invención también proporciona, en un segundo aspecto, el uso de

- 40 (i) un tamaño promedio del cristal mayor de $0.40 \mu\text{m}$ y
- (ii) un recubrimiento que comprende dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa y donde uno de los materiales de óxido es uno o más elementos, que son:
 - (a) grupo 4 (IVB) y 12 (IIB) metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn
 - y/o
 - (b) grupo 13 a 15 (IIIA-VA) elementos del bloque p seleccionados entre Al, P y Sn
 - 45 y/o
 - (c) lantánidos

para reducir la actividad fotocatalítica de un material seleccionado entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos.

- De preferencia, cuando el material particulado es revestido es sustancialmente blanco. Preferiblemente, el producto tiene un valor de luminosidad L^* (espacio de color CIE $L^*a^*b^*$) de más de 95, con un valor de a^* de menos de 5 y un valor de b^* menor de 5. En una forma de realización, el producto tiene un valor de luminosidad L^* mayor de 96, como mayor de 97, mayor de 98 o mayor de 99. En una forma de realización a^* puede ser menor de 4, tal como menor de 3. En una forma de realización b^* puede ser menor de 4, tal como menor de 3.
- Por lo tanto, el recubrimiento se selecciona adecuadamente para lograr un producto que tenga un aspecto sustancialmente blanco a la vista. Preferiblemente, cualquier material de óxido coloreado incluido en el recubrimiento, tal como el óxido cérico, está presente en cantidades de 0.5% en peso o menos, preferiblemente 0.4% en peso o menos, más preferiblemente 0.3% en peso o menos, en particular 0.2% en peso o menos.
- En una forma de realización, el uso se relaciona con una composición coloreada que comprende:
- material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos; el material tiene cristales de un tamaño promedio mayor de $0.40\ \mu\text{m}$ y una distribución del tamaño de las partículas, tal que 30% o más de las partículas son menores de $1\ \mu\text{m}$.
- y
- uno o más colorantes no blancos;
- donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.
- En una forma de realización, el material de recubrimiento de óxido comprende un material de óxido seleccionado entre Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 y P_2O_5 .
- Esta composición coloreada puede ser como la que se describió anteriormente.
- En una forma de realización, el uso **no** se relaciona con una composición coloreada que comprende:
- material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, teniendo el material cristales de un tamaño promedio mayor de $0.40\ \mu\text{m}$ y una distribución del tamaño de tal que un 30% o más de las partículas son menores de $1\ \mu\text{m}$ y
 - uno o más colorantes no blancos: donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.
- En dicha forma de realización, el uso puede estar relacionado con el material en sí o el uso puede estar relacionado con el material de cualquier composición que sea una combinación del material particulado recubierto con uno o más componentes adicionales, siempre que la composición no sea una composición coloreada que comprenda:
- material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, teniendo el material cristales de un tamaño promedio mayor de $0.40\ \mu\text{m}$ y una distribución del tamaño de las partículas tal que un 30% o más de las partículas sean menores de $1\ \mu\text{m}$ y
 - uno o más colorantes no blancos; donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.
- La invención también proporciona, en un tercer aspecto, el uso de un material, de acuerdo con el primer aspecto, para mejorar la durabilidad y/o la vida útil de un producto que se expone al sol durante su uso.
- La invención también proporciona, en un cuarto aspecto, un producto que se expone al sol durante su uso, y el producto comprende un material de acuerdo con el primer aspecto.
- US 4125412 describe la preparación de los pigmentos de dióxido de titanio que poseen sobresaliente resistencia al efecto de yeso (chalk resistance), excelente dispersabilidad y sobresaliente retención de los tintes cuando se emplean en formulaciones de pintura, al proporcionar estos pigmentos con una capa de sílice densa, seguida de la deposición de alúmina. Sin embargo, estos productos de pigmentos de dióxido de titanio convencional no logran la sorprendentemente buena durabilidad que permite la presente invención que se reivindica, la cual surge de la combinación sinérgica de los cristales de tamaño grande y el revestimiento.
- EP 0595471 enseña como aplicar las capas de sílice densa al TiO_2 utilizando ultrasonido.
- JP 06107417 describe el revestimiento de TiO_2 acicular con 1 a 30% en peso de sales metálicas y luego sometimiento al fuego, para proporcionar un producto coloreado. Los aciclos de TiO_2 tienen una similitud física al asbesto, que debe sus propiedades indeseables a su alta proporción de aspecto/acicularidad. En la presente invención el material particulado preferiblemente tiene una proporción de aspecto de menos de 4:1.

La tecnología anterior no enseña cómo mejorar la durabilidad y/o la vida útil de un producto que se expone al sol durante su uso.

5 Los productos de la invención proporcionan vidas útiles prolongadas, en comparación con la tecnología anterior para los objetos que contienen pigmento de dióxido de titanio que se exponen a la radiación solar. La tecnología anterior no enseña ni sugiere que la combinación de cristales grandes de dióxido de titanio con el revestimiento proporciona tal reducción en la actividad fotocatalítica.

La combinación de los cristales grandes de dióxido de titanio con el recubrimiento proporciona una mayor reducción en la actividad fotocatalítica de lo que se podía haber predicho por el conocido efecto del recubrimiento. Este efecto sinérgico es inesperado y proporciona un beneficio significativo.

10 Como se explicó anteriormente, en la presente invención el recubrimiento comprende dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa, donde uno de los materiales de óxido es un óxido formado por uno o más elementos, que pueden ser:

(a) grupo 4 (IVB) y 12 (IIB) metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn

y/o

15 (b) grupo 13 a 15 (IIIA-VA) elementos del bloque p seleccionados entre Al, P y Sn

y/o

(c) lantánidos.

Los ejemplos de los lantánidos adecuados incluyen Ce.

20 Como puede apreciar un experto, el material de óxido puede estar en forma de un óxido mixto, tal como un oxihidróxido o en forma de óxido hidratado, así como en forma de óxido que contiene sólo un elemento más oxígeno.

El revestimiento de sílice en las partículas es denso. El otro revestimiento de óxido en las partículas puede ser denso o no denso.

25 Un experto puede apreciar que tanto la sílice como la alúmina pueden ser proporcionadas como revestimientos densos o no densos. Una muestra de cristales estándar de dióxido de titanio rutilo tiene un área de superficie de aproximadamente $7\text{m}^2/\text{g}$. Una muestra de titanio rutilo estándar con un 3% peso/peso de revestimiento no denso tiene un área de superficie de aproximadamente $17\text{m}^2/\text{g}$. Una muestra de titanio rutilo estándar con un 3% peso/peso de revestimiento denso tiene un área de superficie de aproximadamente 6 a $10\text{m}^2/\text{g}$.

30 En la presente invención, se utilizan dos o más revestimientos que comprenden material de óxido. Estos se pueden usar en combinación para proporcionar una capa única o para proporcionar dos o más capas separadas, teniendo cada capa una composición diferente.

Por ejemplo, el revestimiento para las partículas puede comprender una capa de sílice densa y una capa de alúmina.

35 Las partículas pueden ser recubiertas con cualquier cantidad adecuada de material de recubrimiento. Las partículas pueden, por ejemplo, ser recubiertas a un nivel hasta del 20% peso/peso con recubrimientos inorgánicos, por ejemplo, de 0.5 a 20% peso/peso. En una forma de realización, las partículas pueden ser recubiertas a un nivel hasta del 20% peso/peso de 0.1 a 20% peso/peso, tal como de 0.5 a 10% peso/peso, por ejemplo, de 0.5 a 7% peso/peso.

40 También puede haber un tratamiento orgánico de superficie, por ejemplo con poliol, aminas (por ejemplo, una alcanolamina) o derivados de silicones, que también pueden estar presentes. Esto puede mejorar en particular la dispersabilidad. Los compuestos orgánicos típicos utilizados son trimetilolpropano, pentaeritrol, trietanolamina, ácido alquil fosfórico (por ejemplo, ácido n-octil fosfónico) y trimetiletano.

45 El material particulado utilizado en la presente invención es dióxido de titanio o dióxido de titanio dopado (o una combinación de los mismos) y tiene cristales de un tamaño promedio mayor de $0.40\mu\text{m}$. Puede haber sólo un tipo único de material particulado o dos o más tipos diferentes de material particulado.

En una forma de realización, el material particulado es o comprende un dióxido de titanio dopado.

El dióxido de titanio dopado puede tener un contenido de TiO_2 de 10% en peso o más, preferiblemente, 12% en peso o más. Preferiblemente, el dióxido de titanio dopado puede tener un contenido de TiO_2 de 80% en peso o más, preferiblemente 85% en peso o más.

El dióxido de titanio dopado puede estar en forma de cristal rutilo o anatasa en una mezcla de anatasa y rutilo.

5 En una forma de realización, el dióxido de titanio dopado posee la estructura del cristal rutilo. En otra forma de realización, el dióxido de titanio dopado posee la estructura de anatasa. Las estructuras anatasa y rutilo tienen diferentes fortalezas; la presente invención permite una versión más duradera de cualquiera de las formas.

Por ejemplo, puede estar formada de 50% o más en peso de rutilo, tal como 60% o más, por ejemplo, 70% o más y preferiblemente un 80% o más, más preferiblemente un 90% o más y aún más preferible un 95% o más, como un 99% o más, por ejemplo, un 99.5% o más.

10 El dióxido de titanio dopado puede, por ejemplo, ser dopado con dopadores como calcio, magnesio, sodio, aluminio, antimonio, fósforo y cesio. El dióxido de titanio dopado, puede en una forma de realización, ser dopado con dopadores seleccionados entre Cr, V, Mn y Al.

15 El dióxido de titanio dopado puede incluir impurezas, por ejemplo, hasta un nivel de 10% en peso o menos, como de 8% en peso o menos o 5% en peso o menos. Estas impurezas resultan de la purificación incompleta y pueden, por ejemplo, ser hierro, sílice, niobio u otras impurezas que normalmente están presentes en las materias primas de dióxido de titanio. En una forma de realización, el dióxido de titanio dopado puede incluir impurezas hasta un nivel de 0.5 % en peso o menos, como de 0.1% en peso o menos o 0.01% en peso o menos. Estas impurezas pueden, por ejemplo ser Fe, P, Nb u otras impurezas que normalmente están presentes en las materias primas de dióxido de titanio.

20 El óxido de titanio dopado puede tener una red dopada con una impureza, que actúa como un centro de recombinación de los agujeros y los electrones. Por ejemplo, Cr, Mn, y V se pueden usar como dopadores para promover la recombinación. Estas impurezas tienden a agregarse en forma de sal antes de la calcinación, por adición de la sal al precipitado de pasta/pulpa. Alternativamente, se puede permitir que las impurezas pasen a través del titanio mineral en cantidades controladas. Las cantidades de dopador utilizadas son por lo general de 2 a 10 ppm debido a que el beneficio de la durabilidad se debe balancear respecto al deterioro del color.

25 En una forma de realización, el material particulado es o comprende un dióxido de titanio.

El dióxido de titanio se puede preparar por cualquier método conocido. Por ejemplo, las rutas conocidas como del "sulfato" y del "cloruro" se pueden usar, ya que son dos rutas de amplio uso comercial. De igual forma, el proceso del fluoruro, los procesos hidrotérmicos, los procesos de aerosol o los procesos de lixiviación se pueden usar para preparar el dióxido de titanio.

30 El dióxido de titanio puede estar en forma de cristal rutilo o anatasa. En una forma de realización, el dióxido de titanio es 50% o más en peso rutilo, tal como 60% o más, por ejemplo, 70% o más, preferiblemente, 80% o más, más preferiblemente 90% o más, aún más preferiblemente un 95% o más, como un 99% o más, por ejemplo, un 99.5% o más.

35 El dióxido de titanio puede ser blanco o coloreado. En una forma de realización, es sustancialmente blanco, por ejemplo, puede tener un valor de luminosidad L^* de (espacio de color CIE $L^*a^*b^*$) de más de 95, con un valor de a^* de menos de 5 y un valor de b^* menor de 5.

40 El dióxido de titanio puede incluir impurezas, por ejemplo, hasta un nivel de 10% en peso o menos, como de 8% en peso o menos o 5% en peso o menos. Estas impurezas resultan de la purificación incompleta y pueden por ejemplo, ser hierro, sílice, niobio u otras impurezas que normalmente están presentes en las materias primas de dióxido de titanio. En una forma de realización, el dióxido de titanio puede incluir impurezas hasta un nivel de 0.5% en peso o menos, tal como 0.1% en peso o menos, por ejemplo, 0.01% en peso o menos. Estas impurezas pueden, por ejemplo, ser hierro, fósforo, niobio u otras impurezas que normalmente están presentes en las materias primas de dióxido de titanio.

45 Preferiblemente, el dióxido de titanio tiene un contenido de TiO_2 de 90% en peso o mayor, tal como un 92% en peso o mayor, por ejemplo, un 93% en peso o mayor. Más preferiblemente, el dióxido de titanio tiene un contenido de TiO_2 de 95% en peso o mayor, tal como 99% en peso o mayor, por ejemplo, 99.5% en peso o mayor.

50 El óxido de titanio puede tener una red dopada con una impureza, que actúa como un centro de recombinación de los agujeros y los electrones. Por ejemplo, Cr, Mn y V se pueden usar como dopadores para promover la recombinación. Estas impurezas tienden a agregarse en forma de sal antes de la calcinación, por adición de la sal al precipitado de pasta/pulpa. Alternativamente, se puede permitir que las impurezas pasen a través del titanio mineral en cantidades controladas. Las cantidades de dopador utilizadas son por lo general de 2 a 10 ppm debido a que el beneficio de la durabilidad se debe balancear respecto al deterioro del color.

En la presente invención, el material particulado preferiblemente tiene una proporción de aspecto de menos de 4:1, tal como 3:1 o menos, más preferiblemente de 2:1 o menos.

En la presente invención, el material particulado tiene cristales de tamaño promedio mayor o igual a 0.40 μm . Preferiblemente, el material particulado tiene cristales de tamaño promedio mayor o igual que 0.45 μm . Preferiblemente, el tamaño promedio del cristal es mayor o igual a 0.50 μm , por ejemplo, 0.55 μm o mayor, más preferiblemente 0.60 μm o mayor, como de 0.70 μm o mayor, por ejemplo, de 0.80 μm o mayor.

5 En una forma de realización, el material particulado que dispersa NIR tiene cristales de un tamaño promedio mayor de 0.40 μm y hasta 1.20 μm , por ejemplo, de 0.45 a 1.1 μm , más preferiblemente de 0.50 a 1.1 μm , como de 0.60 a 1.0 μm , por ejemplo, de 0.70 a 1.00 μm .

En otra forma de realización, el material particulado tiene cristales de tamaño promedio mayor de 0.40 μm y hasta 2.0 μm , por ejemplo, de 0.45 a 1.8 μm , más preferiblemente, de 0.50 a 1.6 μm , tal como de 0.60 a 1.4 μm .

10 El tamaño promedio del cristal se puede determinar por microscopía de transmisión de electrones en una muestra barrida para análisis de imágenes de la fotografía resultante (por ejemplo, utilizando un Analizador de Imágenes KS300). Este dato se puede validar por referencia con el tamaño estándar en látex con NANOSPHERE™ 3200 de NIST con un tamaño certificado de 199 + / -6 nm.

15 El pigmento convencional de dióxido de titanio rutilo tiene cristales de tamaño promedio de 0.17 a 0.29 μm , mientras el pigmento convencional de dióxido de titanio anatasa tiene cristales de tamaño promedio de 0.10 a 0.25 μm .

20 El tamaño del cristal es distinto al tamaño de la partícula. El tamaño de la partícula depende de la efectividad de la dispersión del pigmento en el sistema en el cual se utiliza. El tamaño de la partícula está determinado por factores, tales como el tamaño del cristal, las técnicas de molienda, por ejemplo, en seco, en húmedo o incorporada. El tamaño de la partícula de rutilo convencional de pigmento de dióxido de titanio es de 0.25 a 0.40 μm , mientras el pigmento convencional de dióxido de titanio convencional tiene cristales de tamaño promedio de 0.20 a 0.40 μm . Se puede obtener partículas más grandes si las técnicas utilizadas son tales que los cristales se "aglomeran".

25 En la presente invención, el material particulado preferiblemente tiene un tamaño promedio de sus partículas según la determinación de sedimentación en rayos X, de más de 0.40 μm . Por ejemplo, el tamaño promedio de la partícula puede ser mayor de 0.40 μm hasta 1.2 μm . Preferiblemente, el tamaño promedio es mayor o igual que 0.45 μm , tal como 0.45 a 1.1 μm , por ejemplo, de 0.50 a 1.0 μm , más preferiblemente de 0.60 a 1.0 μm .

30 En la presente invención que se reivindica, el material particulado preferiblemente tiene una distribución del tamaño de las partículas tal, que 30% o más de las partículas son menores de 1 μm . En una forma de realización, el material particulado tiene una distribución del tamaño de las partículas tal, que 35% o más de las partículas son menores de 1 μm , como una distribución del tamaño de las partículas tal que un 40% o más de las partículas son menores de 1 μm . En la presente aplicación, donde se hace referencia al porcentaje de las partículas que tienen determinado tamaño, se hace referencia al porcentaje en peso.

35 Para medir el tamaño de las partículas, el producto se somete a un mezclado de alto cizallamiento, en presencia de un dispersante adecuado, para dispersar las partículas sin conminución. La distribución del tamaño de las partículas se mide utilizando una centrífuga de disco de Brookhaven XDC para rayos X. El tamaño promedio de la partícula y la desviación estándar geométrica del peso-tamaño de la partícula se registran.

40 Como puede apreciar un experto en la materia, el material particulado que es dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado o combinaciones de los mismos, se prepara por un proceso que implica un paso de molienda. Un paso de molienda preferido implica el uso de un molino seleccionado entre molinos de medios finos y de arena. En dichos molinos se acelera la molienda de medios finos por otros medios, además de la gravedad y se usan para reducir los aglomerados de pigmento en pasta a tamaños submicrométricos.

45 Las partículas resultantes del paso de molienda se recubren con dos o más óxidos, siendo uno de ellos sílice densa, como se describió anteriormente. Otros óxidos que se pueden usar para recubrir las partículas resultantes del paso de molienda incluyen alúmina o zirconio.

50 El recubrimiento del material particulado, que es dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado o combinaciones de los mismos, puede ser similar al material pigmentario convencional, como se conoce en el medio. Por lo tanto, puede implicar la dispersión del material en agua, usando los reactivos de recubrimiento adecuados, como sulfato de aluminio. Luego se ajusta el pH para provocar la precipitación deseada del óxido hidratado para formar una capa sobre la superficie del material.

En una forma de realización, el recubrimiento puede implicar la adición de reactivos adecuados de recubrimiento, tales como sulfato de aluminio a una pasta acuosa del material que se recubrirá, luego se ajusta el pH de la pasta acuosa para provocar la precipitación del óxido hidratado deseado, para formar una capa sobre la superficie del dióxido de titanio, el dióxido de titanio dopado o las combinaciones de los mismos.

- 5 Por lo general los recubrimientos se logran por medio de la adición de sales adecuadas a los materiales particulados a un pH ácido (por ejemplo, un pH de aproximadamente 1 a 2) o un pH básico (por ejemplo, un pH de aproximadamente 9.5 a 12), con neutralización para efectuar la precipitación. Las sales se pueden agregar primero, seguidas del ajuste del pH; alternatively, se puede ajustar el pH mientras se agrega la sal. Después de la formación de la capa, el material se puede lavar y secar antes de molerlo, por ejemplo, en un molino de energía fluida o micronizador, para separar las partículas que se han aglomerado por el recubrimiento y/o los pasos de secado.
- 10 En esta etapa final de molienda, se pueden aplicar los tratamientos orgánicos de superficie, por ejemplo, con poliol, amina, ácido alquil fosfónico o derivados de silicón según sea necesario.
- 15 En una forma de realización, el material particulado se puede tratar para eliminar selectivamente las fracciones de determinado tamaño. Por ejemplo, cualquier partícula que sea de 5 μm de diámetro o mayor, se puede eliminar, en una forma de realización, cualquier partícula de 3 μm de diámetro o mayor, se puede eliminar. Dichas partículas se pueden eliminar, por ejemplo por un tratamiento de centrifugación.
- El producto que se expone al sol durante su uso, en el tercer y cuarto aspecto, puede comprender un material particulado recubierto en una cantidad de 0.5 a 70% en volumen, tal como de 1 a 60% en volumen, por ejemplo, de 2 a 50% en volumen.
- El nivel del material particulado recubierto en la aplicación se puede seleccionar adecuadamente, dependiendo de la aplicación prevista.
- 20 Un producto que se expone al sol durante su uso, en el tercer y cuarto aspecto se puede seleccionar entre productos plásticos (por ejemplo, recipientes plásticos), tintas, composiciones de recubrimiento (incluyendo composiciones de recubrimiento de pintura y de polvo), composiciones para techado (por ejemplo, puede ser una teja, una baldosa o un recubrimiento granular) o composiciones para recubrir suelos (tales como un producto para superficies de carreteras, para recubrir suelos, una superficie de entrada residencial, una superficie de estacionamiento o una superficie pavimentada) y productos de reflexión solar.
- 25 En una forma de realización, el producto es una pintura y puede comprender el material particulado recubierto en una cantidad de 5 a 50% v/v, tal como de 10 a 30% v/v, por ejemplo, de 15 a 20% v/v.
- 30 En una forma de realización, el producto es un producto plástico y puede comprender el material particulado recubierto en una cantidad de 0.5 a 70% v/v; por ejemplo en niveles de lotes maestros hasta de 50 a 70% v/v, que puede ser posible o deseable, mientras en los niveles de bolsas de polietileno son deseables en niveles tan bajos como de 1 a 3% v/v.
- En una forma de realización, el producto es una composición con recubrimiento para un producto de techado o un producto de recubrimiento de suelos y puede comprender el material recubierto en una cantidad de 1 a 50% v/v.
- 35 Un producto que se expone al sol durante su uso, en el tercer y cuarto aspecto, pueden comprender adicionalmente en otra forma de realización, materiales orgánicos o inorgánicos que absorben o dispersan la luz UV. Los ejemplos de los materiales que absorben/dispersan la luz UV incluyen los estabilizadores de luz de amina (HALS) y TiO_2 ultrafino.
- 40 La preparación del material particulado de dióxido de titanio o de dióxido de titanio dopado con cristales de tamaño promedio mayor de 0.40 μm , se pueden lograr por procesos estándar para obtener dichos materiales, que se han modificado, de tal forma, que se aplica una o más de los siguientes:
- a) la calcinación ocurre a una temperatura más alta de la estándar, por ejemplo, a 900°C o mayor, tal como 1000°C o mayor;
 - b) la calcinación es más prolongada que el tiempo estándar, por ejemplo, 5 horas o más;
 - 45 c) existe presencia de niveles reducidos de moderadores de crecimiento durante el proceso, por ejemplo, es posible que los moderadores de crecimiento no estén presentes durante el proceso;
 - d) los promotores de crecimiento se agregan durante el proceso; con niveles particularmente elevados de promotores de crecimiento agregados durante el proceso;
 - e) el nivel de semillas de rutilo en la alimentación de pulpa del calcinador es reducido.
- 50 Los materiales de cristales grandes se pueden tratar de la misma manera que los pigmentos convencionales, por ejemplo, con varias adiciones para que sean compatibles con pintura, plástico, asfalto u otro vehículo.

Un proceso para obtener material particulado de dióxido de titanio o de dióxido de titanio dopado con cristales de tamaño promedio mayor de 0.40 μm puede comprender:

la reacción de materia prima titanífera con ácido sulfúrico, para formar una pasta sólida, soluble en agua; disolver la pasta en agua y/o en ácido débil para producir una solución de sulfato de titanio;

5 hidrolizar la solución para convertir el sulfato de titanio en hidrato de dióxido de titanio; separar el hidrato de dióxido de titanio precipitado de la solución y calcinar para obtener dióxido de titanio; donde se aplica uno o más de los siguientes procesos:

a) la calcinación ocurre a una temperatura más alta, por ejemplo, de 900°C o mayor, tal como 1000°C o mayor;

10 b) la calcinación es más prolongada, por ejemplo, 5 horas o más;

c) existe presencia de niveles reducidos de moderadores de crecimiento durante el proceso, por ejemplo, es posible que los moderadores de crecimiento no estén presentes durante el proceso;

d) los promotores de crecimiento se agregan durante el proceso, de promotores de crecimiento agregados durante el proceso;

15 e) el nivel del material con semillas de rutilo en la alimentación de pulpa del calcinador es reducido.

Luego se recubre el material particulado de dióxido de titanio.

20 El material se muele adecuadamente antes de la etapa de recubrimiento. La molienda se realiza con inusual facilidad con los materiales de cristales grandes de la presente invención. Notablemente, se puede observar que el material se quiebra con energías de molienda practicables. Esto puede proporcionar una opción adicional para la preparación y también puede facilitar el control del tamaño.

El recubrimiento se puede lograr por la dispersión del material en agua, con los reactivos de recubrimiento adecuados, tales como el sulfato de aluminio que se agrega. Luego se ajusta el pH para provocar la precipitación deseada del óxido hidratado para formar una capa sobre la superficie del material.

25 Después de la formación del recubrimiento, el material se puede lavar y secar antes de molerlo, por ejemplo, en un micronizador o molino de energía fluida para separar las partículas que se aglomeran por el recubrimiento. En esta etapa final de molienda, los tratamientos orgánicos de superficie, por ejemplo, con poliol, amina o derivados de silicones, se pueden aplicar según sea necesario.

En una forma de realización, el material particulado de dióxido de titanio obtenido se puede tratar para eliminar selectivamente las fracciones de determinado tamaño.

30 En la presente especificación, "promedio" se refiere a la media estadística, a menos que se indique lo contrario. Específicamente, al hacer referencia a los tamaños promedio, la intención es hacer referencia al "tamaño promedio del volumen geométrico".

Ahora se continuará describiendo la invención, solo con fines de ilustración, por medio de los siguientes ejemplos, que no son limitantes.

35 Ejemplos

En los ejemplos, PVC = concentración del volumen de pigmento; pvc = cloruro de polivinilo

Ejemplo de referencia IA: Producción de un cristal grande de TiO_2 :

1.1 Método

40 Se digirió una materia prima titanífera con ácido sulfúrico concentrado y la pasta obtenida se disolvió para formar un licor de sulfato negro, de acuerdo con la metodología convencional de pigmentos de TiO_2 . Luego se hidrolizó este 'licor negro', de acuerdo con el Proceso de Blumenfeld, para precipitar el dióxido de titanio hidratado. A la pulpa se le agregó 0.3% de Núcleos de Blumenfeld (producidos de acuerdo con la tecnología, por digestión de una porción del dióxido de titanio hidratado descrito anteriormente en una solución concentrada de hidróxido de sodio y luego una reacción del titanato de sodio producido con ácido clorhídrico). Además, se agregó la pulpa con Al_2O_3 al 0.05% peso/peso y K_2O al 0.2% peso/peso. Luego se calcinó la pulpa agregada por aumento de la temperatura hasta aproximadamente 1000°C a un índice de 1°C/minuto. La temperatura exacta se selecciona para asegurar un nivel de anatasa de 0.1 a 3%. Antes de la calcinación, se puede utilizar opcionalmente sulfato de manganeso como dopante, en una concentración < 0.2%.

El producto resultante se caracterizó por: i) obtención de una micrografía electrónica de una muestra barrida y el análisis subsiguiente de la imagen utilizando un Analizador de Imágenes KS300 de Carl Zeiss para obtener el tamaño promedio de la masa del cristal y ii) medir el patrón de difracción de rayos X para obtener el porcentaje de rutilo.

5 1.2 Resultados

Se determinó que el tamaño promedio del cristal es de 0.79 (con una desviación estándar geométrica del peso de 1.38, medido por microscopía de transmisión de electrones, seguida del análisis de imágenes usando un KS300 de Carl Zeiss). Se determinó que el contenido de rutilo es de 99%.

Ejemplo de referencia IB: Producción de un cristal grande de TiO₂

10 1.1 Método

a) Producción del material inicial utilizando la precipitación de Mecklenburg

Se digirió una materia prima titanífera con ácido sulfúrico concentrado y la pasta obtenida se disolvió en ácido diluido para producir una solución de sulfato de titanio. Luego se hidrolizó el sulfato de titanio para precipitar el óxido de titanio hidratado por medio de la adición deliberada de núcleos de anatasa ('proceso de Mecklenburg').
15 Luego se utilizó esta pulpa de óxido de titanio hidratado como el material inicial.

b) Formación de un cristal grande de TiO₂ a partir del material inicial

Se lavó la pulpa y se sometió a lixiviación. Se agregó K₂O al 0.2% y 0.2% Al₂O₃ (% peso/peso) al TiO₂. Luego se calcinó la pulpa en un horno giratorio. Se aumentó la temperatura 1030°C a un índice de 1°C/min. Luego se mantuvo la muestra a 1030°C durante 30 minutos antes de dejarla enfriar.

20 c) Caracterización

El TiO₂ resultante se caracterizó por su tamaño, por medio de una evaluación visual con micrografía electrónica y el % de rutilo por difracción de rayos X.

1.2 Resultados

El TiO₂ obtenido tuvo cristales de tamaño promedio > 0.5 µm, un tamaño promedio de partículas de > 1µm y un % de rutilo > 99%.
25

En la Figura 1 se muestra la micrografía electrónica.

Ejemplo de referencia IC: Producción de un cristal grande de TiO₂

1.1 Método

a) Producción del material inicial utilizando la precipitación de Mecklenburg

Se digirió materia prima titanífera con ácido sulfúrico concentrado y la pasta obtenida se disolvió en una solución más diluida de ácido sulfúrico para producir una solución de sulfato de titanio. Luego se calentó esta solución de sulfato de titanio para precipitar óxido de titanio hidratado. Se utilizaron núcleos para la precipitación, con la adición de cristales finos de anatasa ('proceso de Mecklenburg'). La pulpa de óxido de titanio hidratado se utilizó como material inicial.
30

35 b) Formación de un cristal grande de TiO₂ a partir del material inicial

Se filtró la pulpa y luego se lavó. Luego se agregaron soluciones de sulfato de aluminio y potasio a la pulpa, para obtener K₂O al 0.2% y Al₂O₃ al 0.2% (expresados como % peso/peso en el TiO₂). Luego se secó y se calcinó la pulpa en un horno giratorio. Durante las calcinaciones se aumentó la temperatura a un índice de 1°C/min. hasta 1030°C. Luego se mantuvo la muestra a 1030°C durante 30 minutos antes de dejarla enfriar. Antes de la calcinación, se puede usar sulfato de manganeso como dopante.
40

c) Caracterización

El TiO₂ resultante se caracterizó por: i) la obtención de una micrografía electrónica de una muestra barrida y el posterior análisis de la imagen con un Analizador de Imágenes KS300 de Carl Zeiss para obtener el tamaño promedio de la masa del cristal y ii) medir el patrón de difracción de rayos X para obtener el porcentaje de rutilo.

45 1.2 Resultados

El TiO₂ obtenido tuvo cristales de tamaño promedio de masa > 0.5 µm y un % de rutilo > 95%.

Ejemplo de referencia 2: Medición del espectro de reflectancia**2.1 Método**

5 La muestra de cristales grandes de rutilo se preparó en el Ejemplo IB y se incorporó en una resina alquídica de pintura en una cantidad de 50% peso/peso (20% v/v). Después de la molienda, la pintura se bajó con una barra número 3 K sobre un sustrato negro. Se registró la reflexión sobre el negro con un espectrofotómetro para NIR/vis ajustado con una esfera de integración.

2.2 Resultados

El espectro de los cristales grandes de rutilo mostró menos reflexión en la región visible (400-700 nm) y más reflexión en la región NIR (700 – 2500 nm) al compararla con pigmentos convencionales de TiO₂ disponibles.

10 **En la Figura 2** se muestra una gráfica del espectro de la muestra del Ejemplo 1B, así como el espectro del pigmento convencional de TiO₂ (TIOXIDE® TR81, disponible comercialmente a través de la División de Pigmentos de Huntsman) y el sustrato negro.

Ejemplo 3A: Preparación de un cristal grande de TiO₂ con recubrimiento

15 El TiO₂ del ejemplo IA se muele en seco utilizando un molino Raymond. Luego se hace pasta a 350 gpl y se muele durante 30 minutos en un molino de medios finos con arena de Ottawa. Luego se separa la arena de la pasta.

20 La pasta resultante (tamaño de las partículas 0.87: desviación estándar geométrica del peso 1.44 medida con centrífuga de disco Brookhaven para rayos X) se recubre después con sílice densa y alúmina. Al respecto, la pasta de TiO₂ se introduce en un tanque con agitación y la temperatura se eleva a 75°C, ajustando el pH a 10.5. Se agrega sílice al 1.0% (peso/peso en TiO₂) como silicato de sodio en un período de 30 minutos y se mezcla durante 30 minutos. Se agrega ácido sulfúrico, en un período de 60 minutos, para lograr un pH de 8.8 y luego durante 35 minutos para lograr un pH de 1.3. Luego se agrega alúmina al 0.6% a partir de un aluminato de sodio cáustico en un período de 25 minutos para lograr un pH de 10.25; después de lo cual se mezcla durante 20 minutos. Finalmente, se ajusta el pH a 6.5 mediante la adición de ácido sulfúrico. Luego se lava el producto recubierto y se seca antes de pasarlo por el molino de energía fluida.

25 El producto reflectivo de IR se caracteriza de la siguiente manera:

Tamaño de la partícula: El producto se somete a mezclado de alto cizallamiento, en presencia de un dispersante adecuado, para dispersar las partículas sin conminución. La distribución del tamaño de las partículas se mide utilizando una centrífuga de disco de Brookhaven XDC para rayos X. El tamaño promedio de la partícula y la desviación estándar geométrica del peso-tamaño de la partícula se registran.

30 **Tamaño del cristal:** Se dispersa una pequeña muestra del producto y se somete a cizallamiento con cualquier técnica adecuada de barrido. La pasta resultante se coloca en un montaje microscópico y se evapora antes de su evaluación en un microscopio de transmisión electrónica JEOL® JEM 1200EX. El tamaño promedio del cristal y la desviación estándar geométrica del tamaño del cristal se evalúan mediante el software de análisis de imágenes KS300 de Carl Zeiss.

35 La muestra se sometió a desgaste acelerado y se midió la proporción de durabilidad de 0.68 utilizando el método descrito en el Ejemplo 7.

Ejemplo 3B: Preparación de un cristal grande de TiO₂ con recubrimiento**Método**

40 El TiO₂ del Ejemplo 1C se muele primero en seco utilizando un molino de Raymond. Luego se hace pasta a 350 gpl y se muele durante 30 minutos en un molino de medios finos con arena de Ottawa. Luego se separa la arena de la pasta.

45 Luego se recubre la pasta resultante con sílice densa y alúmina. Al respecto, la pasta de TiO₂ se introduce en un tanque con agitación y se ajusta el pH a 10.5. Se agrega sílice al 3.0% (peso/peso en TiO₂) como silicato de sodio en un período de 30 minutos y se mezcla durante 30 minutos. Se agrega ácido sulfúrico en un período de 60 minutos para lograr un pH de 8.8 y luego en un período de 35 minutos para lograr un pH de 1.3. Luego, se agrega alúmina al 2.0% de aluminato de sodio cáustico en un período de 25 minutos para lograr un pH de 10.25; después de lo cual se mezcla durante 20 minutos. Finalmente, se ajusta el pH a 6.5 mediante la adición de ácido sulfúrico.

Luego se lava el producto recubierto y se seca antes de pasarlo por el molino de energía fluida.

Ejemplo de referencia 4A: Uso de cristales grandes de TiO₂ en pintura negra.

50 El producto del Ejemplo IA se evaluó en un sistema de pintura acrílica.

Método

Se prepara un concentrado de tinte utilizando una resina acrílica, un aditivo humectante y dispersante, un solvente y un tinte. Los tintes pueden ser negro de humo o un tinte negro transparente a NIR (por ejemplo, tinte negro Paliogen de BASF®, S0084).

Componente concentrado de tinte	%
60% resina acrílica (40% solvente)	78
Solvente	4
Aditivo humectante y dispersante	9
Tinte	9

5

Este concentrado de tinte se muele con un ballotini de acero. Para el efecto se prepara una solución de resina acrílica con tinte.

Componentes de la solución de resina acrílica con tinte	%
60% resina acrílica (40% solvente)	85
Concentrado de tinte	15

10 Se agrega el pigmento de prueba a una porción de la solución de resina acrílica con tinte, para crear una base de molturación. La cantidad de pigmento varía para proporcionar diferentes concentraciones de volumen de pigmento (pvc). Luego se muele la base de molturación de acrílico con tinte durante 2 minutos y se deja con otra cantidad de solución de resina acrílica con tinte.

15 Luego se aplica la pintura de prueba a un cuadro de opacidad, utilizando un aplicador de tinte con alambre, cuyo calibre determina el grosor nominal de la película húmeda. Se permite que se evaporen los solventes y luego se coloca el panel en el horno a 105°C durante 30 minutos.

Los espectros de reflectancia se miden por medio de un espectrofotómetro para luz UV/vis/NIR con una esfera de integración en un rango de longitud de onda de 400 a 2600 nm. La Reflectancia Solar Total se calcula a partir de estos datos, de acuerdo con el método descrito en ASTM E903. También se calculan los valores de L*, a* y b* bajo un iluminante D65, a partir de estos datos.

20 En las **Figuras 3 y 4** se muestran los resultados.

Al sustituir los valores a L* 40 en el calculador Lawrence Berkeley SRI, se obtuvieron los siguientes resultados para los ejemplos de la Figura 4 (Base: especificaciones ASTM1980)

742 337

	TSR	SRI	Temperatura de superficie
TiO ₂ convencional	7.8	4	354.3 K/178°F
TiO ₂ (invención)	10.0	6	353.2 K/178°F

25 Ejemplo de referencia 4B: Producción de pintura

Para producir una pintura coloreada, se muele la muestra de rutilo de cristales grandes que se preparó en el Ejemplo 1B a una pintura de resina alquídica en una cantidad de aproximadamente 15% v/v y se agrega colorante no blanco en una cantidad de aproximadamente 1% v/v.

Los colorantes no blancos que se pueden usar son:

30 (i) amarillo de titanato de cromo, (ii) amarillo de titanato de níquel, (iii) negro de perileno, (iv) óxido de hierro rojo sintético, (v) ftalocianina de cobre y (vi) rojo de quinacridona.

Ejemplo 4C: Producción de pintura

El TiO₂ recubierto del Ejemplo 3B se utiliza para preparar un producto mejorado de pintura. En este aspecto la muestra del cristal grande de rutilo recubierto que se preparó en el Ejemplo 3B se incorpora en una pintura alquídica a base de melamina-formaldehído en una cantidad de aproximadamente 23% v/v.

5 La durabilidad se mide por medio de un instrumento Atlas C165a WEATHEROMETER® y se evalúa como pérdida de masa por un período de exposición de 2000 horas.

Ejemplo de referencia 5: Beneficios de PVCu al usar pigmentos inorgánicos complejos con color

Se prepararon placas de PVC con un rango de 17 concentraciones de dióxido de titanio y pigmento verde de tal forma, que la concentración total del volumen de pigmento permaneció constante.

Formulación inicial de PVC:

Componente	gramos por 100 g de resina
Resina PVC	100
Estabilizador Ca/Zn	5
Modificador de impacto acrílico	6
Auxiliar de proceso acrílico	1.5
Carbonato de calcio	6
TiO ₂	5

10

Reemplazo PG17 de TiO₂ para mantener el volumen de pigmento constante:

TiO ₂ /(TiO ₂ + PG 17)	100%	75%	50%	25%	0%
TiO ₂ * (g)	6.30	4.73	3.15	1.58	0.00
Hematita (g)	0.00	2.03	4.08	6.15	8.19

15

Se realiza el experimento para cada dos tipos de TiO₂: TiO₂ pigmentario convencional y material obtenido mediante el método del Ejemplo 1A. Este material utilizado tenía un tamaño promedio del cristal de 0.97 micrones y un tamaño promedio de la partícula de 0.85 micrones (habiendo sido molidos de acuerdo con el tamaño del cristal).

se preparan placas de pvc de la siguiente manera:

20

- Se prepara una mezcla seca utilizando una mezcladora del tipo crypto-peerless.
- Se usa un molino de dos rodillos J.R.Dare (155°C rodillo del frente y 150°C rodillo trasero) para producir pvc.
- El pvc resultante se precalienta durante 3 minutos a 165°C y luego se presiona 2 minutos a 15 te/in².

25

Los espectros de reflectancia se miden por medio de un espectrofotómetro para luz UV/vis/NIR con una esfera de integración en un rango de longitud de onda de 400 a 2600 nm. La Reflectancia Solar Total se calcula a partir de estos datos, de acuerdo con el método descrito en ASTM E903. También se calculan los valores de L*, a* y b* bajo un iluminante D65, a partir de estos datos. En las **Figuras 5 y 6** se muestran los resultados.

Las gráficas demuestran que el titanio de la invención exhibe menor reducción del tinte visible que permite utilizar una concentración más alta para lograr un valor determinado de L*, respecto al dióxido de titanio convencional. Como resultado, se puede utilizar una concentración más alta, proporcionando una Reflectancia Solar mejorada a determinada L*.

30

Utilizando los valores de L* 40 en el calculador Lawrence Berkeley SRI, se obtuvieron los siguientes resultados para los ejemplos de la Figura 6 (Base: especificaciones ASTM1980)

	L*	TiO ₂ : negro	TSR	SRI	Temperatura de superficie
TiO ₂ convencional	40	50:50 v:v	24.7	25	346.1 K/163°F
TiO ₂ (invención)	40	70:30 v:v	28.5	30	344.3 K/160°F

Ejemplo de referencia 6: Beneficios en un PVC-u con tinte negro de humo

5 Se prepararon placas de PVC con una gama de proporciones de volumen (dióxido de titanio: negro de humo). Partes de TiO₂ por ciento de la resina que se fija al 5%, el negro de humo varió para proporcionar phr de 0.100%, 0.050%, 0.010% y 0.005%.

Se realiza el experimento para cada dos tipos de TiO₂: cristales (de pigmento) convencionales de TiO₂ y el material obtenido por el método del Ejemplo 1A.

Formulación inicial de PVC:

Componente	phr (partes por ciento de resina)
Resina PVC	100
Estabilizador Ca/Zn	5
Modificador de impacto acrílico	6
Auxiliar de proceso acrílico	1.5
TiO ₂	5

10 Se prepara una mezcla seca utilizando una mezcladora del tipo crypto-peerless.

Se usa un molino de dos rodillos J.R.Dare (155°C rodillo del frente y 150°C rodillo trasero) para producir PVC.

El PVC resultante se precalienta durante 3 minutos a 165°C y luego se presiona durante 2 minutos a 15 te/in².

En la **Figura 7** se muestran los resultados.

	L*	TSR	SRI	Temperatura de superficie
TiO ₂ convencional	60	23.1	23	346.9 K/165°F
TiO ₂ (invención)	60	30.0	32	343.5 K/159°F

15 Ejemplo de referencia 7 : Beneficios de durabilidad en pintura alquídica de melamina-formaldehído horneada

La siguiente base de molturación se muele durante 16 horas.

Componente de molienda	Masa (g)
Pigmento de TiO ₂	68.0
Resina alquídica al 15%	28.0
Ballotini de vidrio de 8 mm	170

20 La base de molienda se estabiliza por la adición de 15 g de resina alquídica comercial al 60% con rodamiento de 30 minutos. Después del rodamiento, se realizan más adiciones: 24.3 g de resina alquídica al 60% y 15.3 g de resina comercial de melamina-formaldehído al 60%. La pintura resultante se hace rodar durante 30 minutos adicionales antes de decantarla y dejarla reposar para eliminar el aire durante 15 minutos.

Se pesa un panel de acero sin grasa y se aplica por centrifugación la pintura de prueba a la parte frontal del panel de prueba. Se permite que las pinturas se evaporen por un mínimo de 60 minutos antes de meterlas al horno

por 30 minutos a 150°C. Se aplica suficiente pintura para que al secar, la película tenga un grosor de por lo menos 40 µm. Luego se vuelven a pesar los paneles.

5 Los paneles se exponen durante un total de 3000 horas a un instrumento Atlas Ci65a WEATHEROMETER® y se retiran cada 250 horas para medición antes de devolverlas al weatherometer para continuar la exposición.

Para el pigmento de prueba, se grafica la pérdida de masa de cada tiempo de medida contra los puntos correspondientes del pigmento estándar. Para determinar la pendiente se utiliza el ajuste lineal por mínimos cuadrados, que es la Proporción de durabilidad (DR); es preferible una DR baja: que indica una resistencia superior a la intemperie.

10 Los resultados se muestran en la **Figura 8** y en la siguiente tabla.

Pigmento	Descripción	DR
TiO ₂ estándar	Recubrimiento de alúmina-zirconio	1.00
* TiO ₂ superduradero	Recubrimiento de sílice densa (3% SiO ₂)	0.81
* TiO ₂ superduradero	Recubrimiento de sílice densa (4% SiO ₂)	0.82
M688/1/2A	Molido a 0.69 micrones, recubrimiento de sílice densa (3% SiO ₂)	0.67

* TiO₂ de grado comercial convencional

REIVINDICACIONES

1. Una composición coloreada que comprende:
 - 5 • material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, teniendo el material un cristal de tamaño promedio, según se determinó por microscopía electrónica de transmisión de electrones en una muestra barrida para análisis de imágenes de la fotografía resultante, de más de 0.40 μm y una distribución del tamaño de las partículas según mediciones utilizando una centrífuga de disco de Brookhaven XDC para rayos X, tal que 30% o más de las partículas son menores de 1 μm y donde el material particulado que dispersa NIR está recubierto con dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa;
 - 10 • uno o más colorantes no blancos;

donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.
2. La composición de la reivindicación 1 donde:
 - (a) el material particulado que dispersa NIR está recubierto a un nivel hasta de 20% peso/peso y/o
 - 15 (b) el material particulado que dispersa NIR tiene:
 - (i) un cristal de tamaño promedio, según se determinó por microscopía de transmisión de electrones sobre una muestra barrida para análisis de imágenes de una fotografía resultante, mayor o igual que 0.50 μm o
 - (ii) un cristal de tamaño promedio, según se determinó por microscopía de transmisión de electrones sobre una muestra barrida para análisis de imágenes de una fotografía resultante, mayor o igual a 0.60 μm o
 - 20 (iii) un tamaño promedio del cristal, según se determinó por microscopía de transmisión de electrones en una muestra barrida para análisis de imágenes de la fotografía resultante de 0.70 μm a 1.20 μm y/o
 - (c) la composición comprende un material particulado que dispersa NIR en una cantidad de 0.5 a 70% en volumen y/o
 - 25 (d) el colorante se selecciona entre amarillo de titanato de cromo, amarillo de titanato de níquel, óxido de hierro rojo sintético, negro de perileno, ftalocianina de cobre y rojo de quinacridona y/o
 - (e) la composición comprende un colorante no blanco en una cantidad de 0.1 a 20 % en volumen. y/o
 - 30 (f) la composición coloreada es una composición de plásticos, pintura, un recubrimiento en polvo, una tinta, un componente textil, una composición para tratamiento textil, una composición para tratamiento de cuero, una composición para productos para echado o una composición para productos de recubrimiento de suelos.
3. El uso de una composición de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 2 para:
 - (a) proporcionar una cubierta de una sola capa que tenga una Reflectancia Solar Total, según la determinación por el método descrito en ASTM E903, de 20% o mayor y un color no blanco o
 - 35 (b) producir un artículo que tenga una Reflectancia Solar Total, según la determinación de acuerdo con el método descrito en ASTM E903, de 20% o mayor y un color no blanco.
4. El uso de un material particulado que dispersa NIR
 - que se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos,
 - que tiene un tamaño promedio del cristal, según se determinó por microscopía de transmisión de electrones en una muestra barrida para análisis de imágenes de una fotografía resultante, mayor de 0.40 μm ,
 - 40 que tiene una distribución del tamaño de las partículas según mediciones usando una centrífuga de disco de Brookhaven XDC para rayos X, tal que un 30% o más de las partículas son menores de 1 μm
 - y está cubierto con dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa para aumentar el nivel de reflexión solar de una composición de color oscuro o intenso, para obtener una Reflectancia Solar Total, según la determinación por el método descrito en ASTM E903, de 20% o mayor para la
 - 45 composición de color oscuro o intenso.

5. Un artículo que comprende una composición de conformidad con una de las reivindicaciones 1 o 2.
6. El artículo de la reivindicación 5, que es una superficie de techado; un recipiente; un artículo pintado; un vehículo; un edificio; un textil; un producto de cuero; una superficie de concreto; una superficie de carretera; un producto para piso; una superficie de caminos de entrada residencial; una superficie de estacionamiento; una superficie pavimentada; un artículo de recubrimiento en polvo o un artículo plástico.
- 5 7. Un material particulado recubierto, donde:
- (i) el material se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos:
- (ii) según se determinó por microscopía de transmisión de electrones en una muestra barrida para análisis de imágenes de la fotografía resultante, el material tiene un tamaño promedio del cristal de más de 0.40 μm y
- 10 (iii) el recubrimiento comprende dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa y donde uno de los materiales de óxido es un óxido de uno o más elementos, que pueden ser:
- 15 (a) metales de transición del grupo 4 (IVB) y 12 (IIB) seleccionados de Ti, Zr y Zn y/o
- (b) elementos del bloque p del grupo 13 a 15 (IIIA-VA) seleccionados de Al, P y Sn y/o
- (c) lantánidos
- donde el producto recubierto es sustancialmente blanco.
8. Una composición coloreada que comprende:
- 20 • el material particulado recubierto, según se define en la reivindicación 7 como material particulado que dispersa NIR, el material tiene una distribución del tamaño de las partículas, según se midió usando una centrífuga de disco Brookhaven XDC para rayos X, tal que un 30% o más de las partículas es menor de 1 μm : y
- uno o más colorantes no blancos;
- donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.
- 25 9. La composición de la reivindicación 8, donde el recubrimiento del material particulado recubierto que comprende dos o más materiales de óxido tiene un material de óxido seleccionado entre Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 y P_2O_5 como uno de los materiales de óxido.
10. Una composición que tiene un material particulado recubierto de la reivindicación 7 proporcionado en la misma, donde la composición **no** es una composición coloreada que comprenda:
- 30 • material particulado que dispersa NIR, el cual se selecciona entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos, teniendo el material un tamaño promedio del cristal, según se determinó por microscopía de transmisión de electrones en una muestra barrida para análisis de imágenes de la fotografía resultante de más de 0.40 μm y una distribución del tamaño de las partículas, según mediciones utilizando una centrífuga de disco de Brookhaven XDC para rayos X, tal que un 30% o más de las partículas son menores de 1 μm y
- 35 • uno o más colorantes no blancos: donde el material particulado y el colorante no blanco se dispersan en un vehículo.
11. El uso de:
- (i) un material particulado que según se determinó por microscopía de transmisión de electrones en una muestra barrida para análisis de imágenes de la fotografía resultante, tiene un tamaño promedio del cristal mayor de 0.40 μm , donde el material particulado comprende una distribución del tamaño de las partículas, según se midió utilizando una centrífuga de disco de Brookhaven XDC para rayos X, tal que un 30% de las partículas contenidas es menor de 1 μm y
- 40 (ii) un recubrimiento que comprende dos o más materiales de óxido, donde uno de los materiales de óxido es un material de sílice densa y donde uno de los materiales de óxido es un óxido de uno o más elementos, que son:
- 45 (a) grupo 4 (IVB) y 12 (IIB) metales de transición seleccionados de Ti y Zr y Zn y/o

(b) grupo 13 a 15 (IIIA-VA) elementos del bloque p seleccionados entre A1, P y Sn

y/o

(c) lantánidos,

5 para reducir la actividad fotocatalítica de un material seleccionado entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y combinaciones de los mismos.

12. El uso de un material de conformidad con una de las reivindicaciones 7 a 10 para mejorar la durabilidad y/o la vida útil de un producto que se expone al sol durante su uso.

13. Un producto que se expone al sol durante su uso, el producto comprende un material de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.

10 14. El uso de la reivindicación 12 o del producto de la reivindicación 13 donde el recubrimiento de las partículas que comprende dos o más materiales de óxido comprende una capa de sílice densa y una capa de alúmina.

15. El uso de la reivindicación 12 o 14 o del producto de la reivindicación 13 o 14, donde:

15 (a) el producto que se expone al sol durante su uso se selecciona entre productos plásticos, tintas, pinturas y otras composiciones de recubrimiento, composiciones para techos, composiciones para recubrimiento de suelos y productos de reflexión solar y/o

(b) el producto que se expone al sol durante su uso además comprende materiales orgánicos o inorgánicos que absorben o dispersan la luz UV y/o

(c) según se determinó por microscopía de transmisión de electrones en una muestra barrida para análisis de imágenes de la fotografía resultante, el material particulado tiene un tamaño promedio del cristal

20 (i) mayor o igual que $0.50 \mu\text{m}$ o

(ii) de 0.50 a $2 \mu\text{m}$;

y/o

25 (d) el producto tiene un valor de luminosidad L^* , de conformidad con el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ bajo iluminante D65, o mayor de 95, con un valor de a^* de acuerdo con el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ bajo iluminante D65, de menos de 5 y un valor de b^* de acuerdo con el espacio de color de CIE $L^*a^*b^*$ bajo iluminación D65, de menos de 5; y/o

(e) cualquier material de óxido coloreado incluido en el material particulado está presente en cantidades de 0.5% en peso o menos; y/o

(f) el material particulado tiene una proporción del aspecto de menos de 4:1.

30

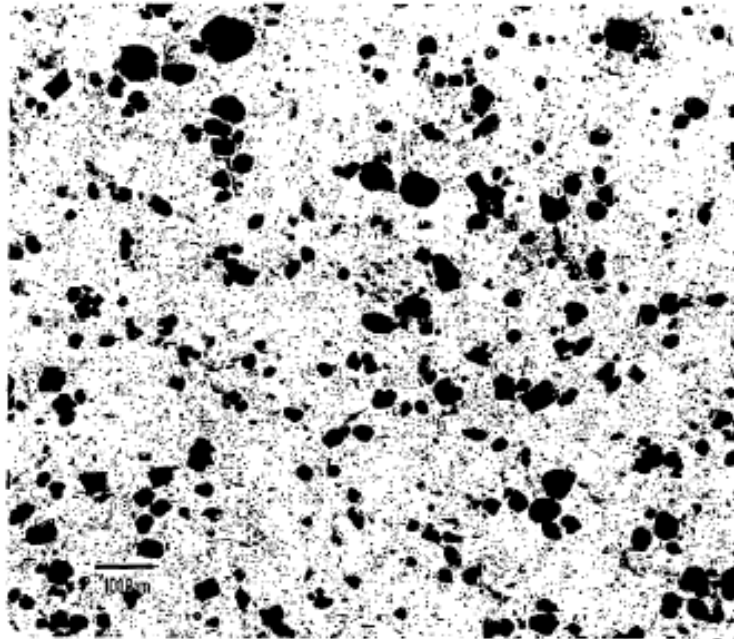


Figura 1

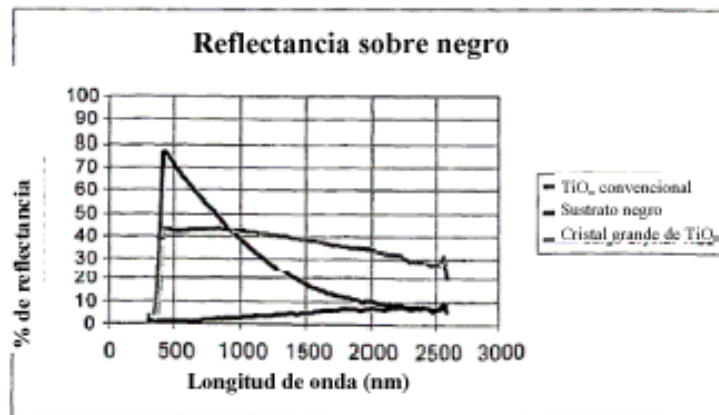


Figura 2

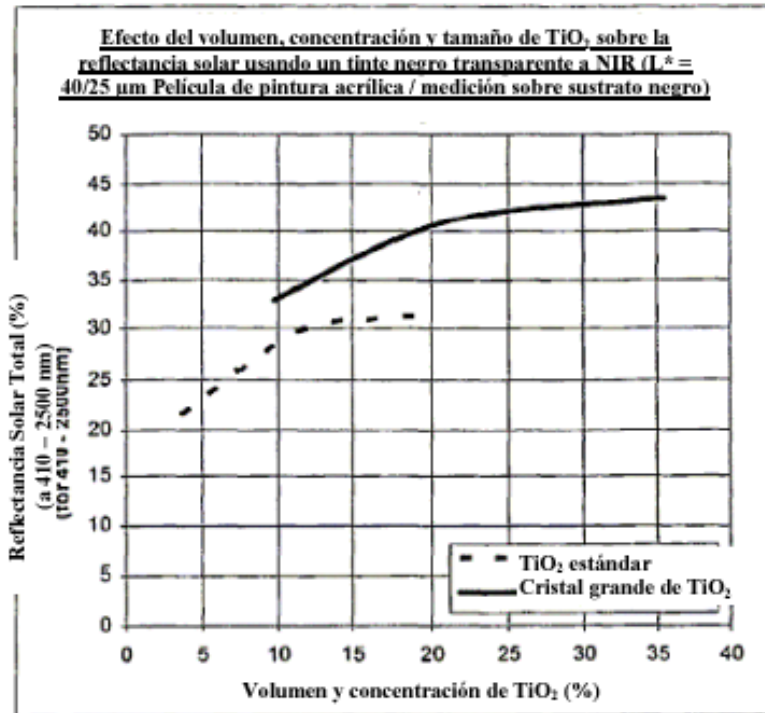


Figura 3

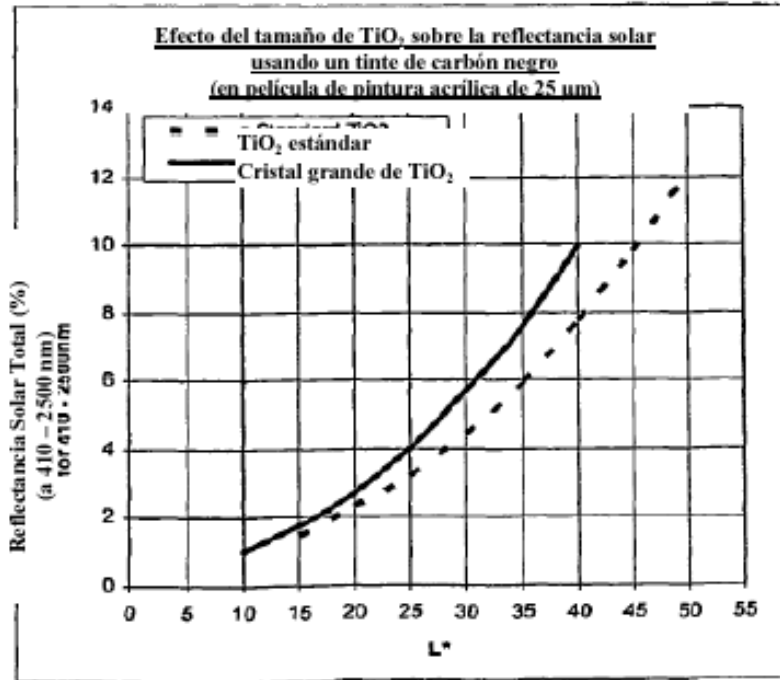


Figura 4

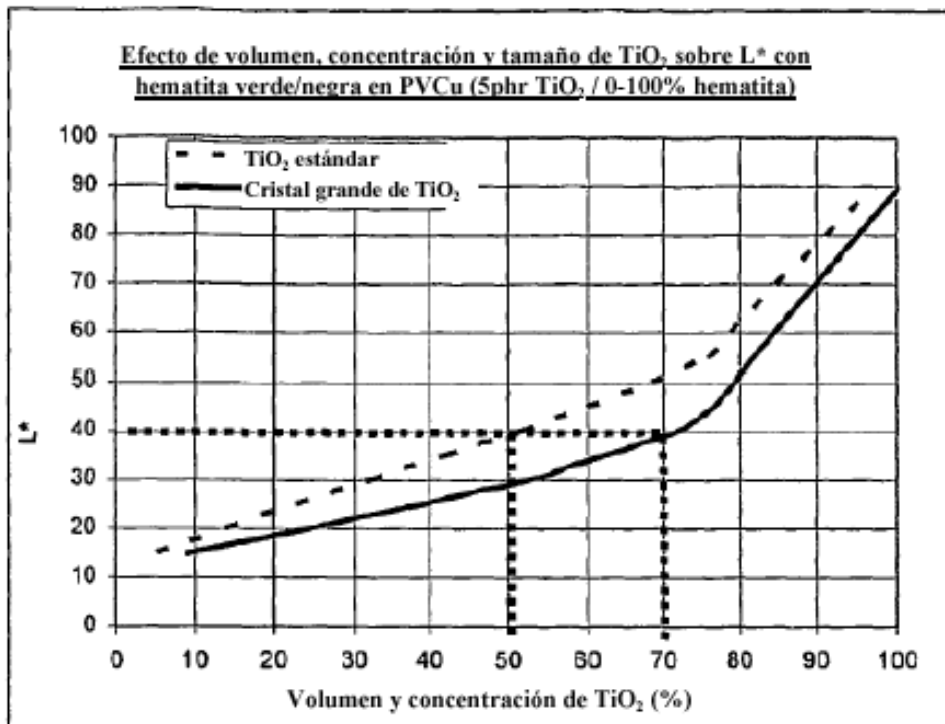


Figura 5

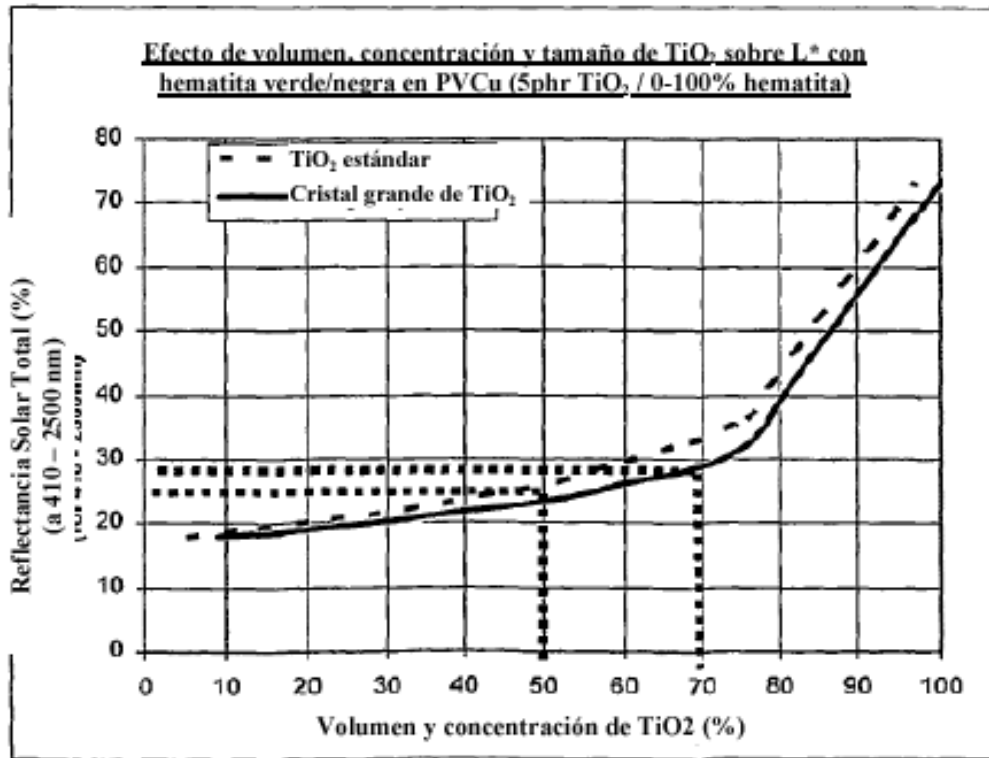


Figura 6

4/4

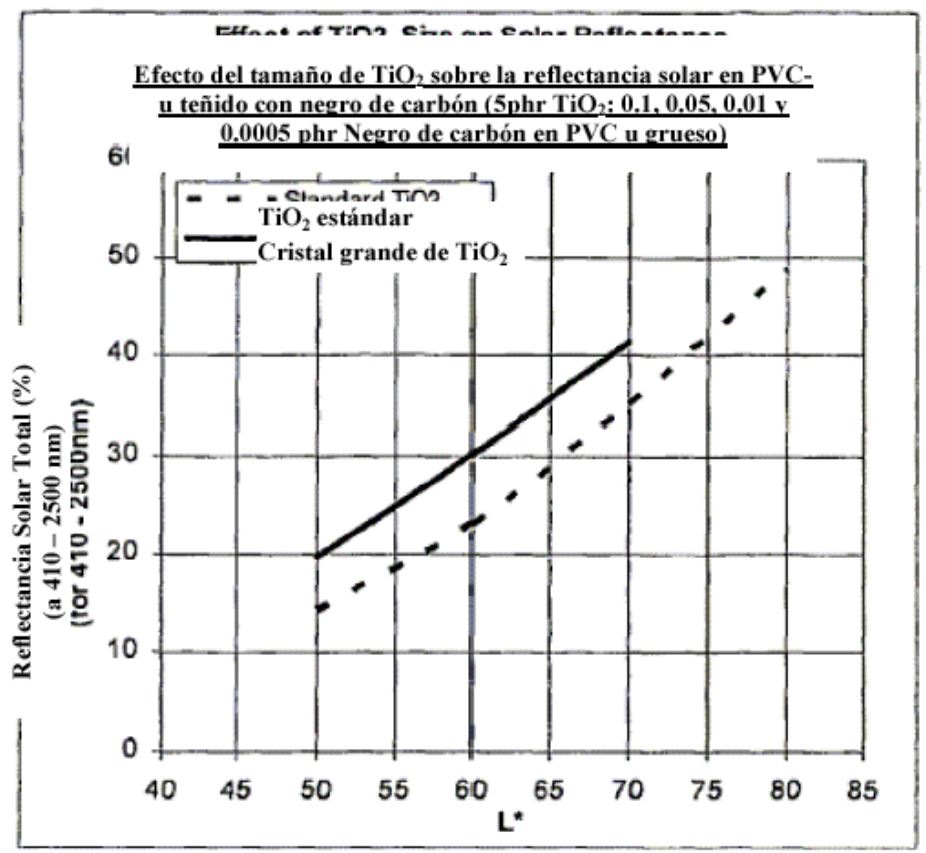


Figura 7

Resultados de la resistencia acelerada a la intemperie
 con pintura alquídica MF, Atlas Ci65a de 3000 horas

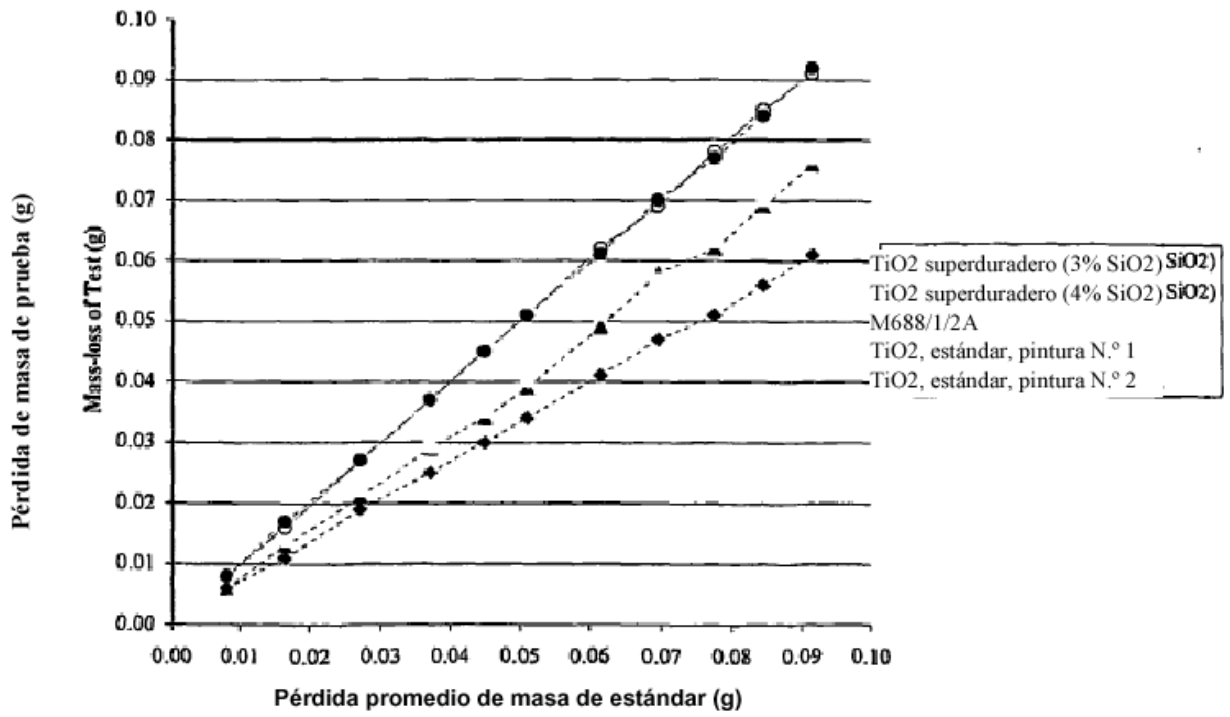


Figure 8