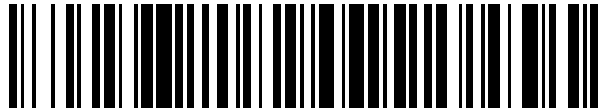


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 810**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2011 E 11708557 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 2536793**

54 Título: **Dióxido de titanio**

30 Prioridad:

**17.02.2010 GB 201002703**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.09.2015**

73 Titular/es:

**TIOXIDE EUROPE LIMITED (100.0%)  
Titanium House, Hanzard Drive, Wynyard Park  
Stockton-On-Tees, TS22 5FD, GB**

72 Inventor/es:

**EDWARDS, JOHN L;  
ROBB, JOHN;  
TEMPERLEY, JOHN y  
JONES, ANTHONY G.**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 544 810 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

**Campo de la invención**

5 Esta divulgación se refiere, en general, a composiciones atenuantes de la luz UV que contienen cantidades elevadas de material particulado con revestimiento efectivo y al uso de este material para proporcionar protección ante la luz UV a diversos sustratos expuestos a la radiación solar.

**Antecedentes**

10 Se sabe bien que la luz ultravioleta (UV) (~ 10 nm-400 nm) del sol aumenta la probabilidad de daño en la piel. Pero además la luz UV también puede dañar muchos otros elementos expuestos al sol como pinturas, plásticos, revestimientos y caucho, lo que puede causar que dichos elementos se descoloren, destiñan y/o resquebrajen. El daño sustancial puede causar incluso que el elemento se disgregue. Si tal daño por luz UV pudiera atenuarse, la vida útil y/o durabilidad de dichos elementos expuestos al sol aumentaría. Esta es una característica muy deseable para revestimientos exteriores de color y plásticos de color dado que una vida útil incrementada puede conducir a costes de reemplazo disminuidos.

15 Entre los medios actuales para atenuar los efectos de la luz UV en superficies exteriores expuestas al sol se encuentra el uso de absorbentes de luz UV, como el negro de carbón, o estabilizadores ligeros como las aminas impedidas. Los absorbentes orgánicos de luz UV también pueden utilizarse para inhibir la fotodegradación en pinturas y plásticos, pero dado que dichos absorbentes actúan de forma sacrificial, ofrecen protección limitada. Ciertas formas de dióxido de titanio, como el dióxido de titanio ultrafino (tamaño medio de partícula <100 nm) y el dióxido de titanio convencional (tamaño medio de partícula de entre 0,1 y 0,4 micrómetros) se han empleado para absorber la luz UV. Sin embargo, no se absorbe de forma beneficiosa la totalidad de la luz UV. Por ejemplo, parte de la luz UV absorbida por tal dióxido de titanio excita a los electrones hacia un nivel energético mayor, lo que provoca que aparezcan "agujeros" positivos. Los electrones y los agujeros son móviles y si alcanzaran la superficie de las partículas del dióxido de titanio, podrían formar radicales libres, que a su vez podrían reaccionar para descomponer la materia orgánica. Mientras que este tipo de efecto fotocatalítico podría ser positivo en algunas aplicaciones, no lo es en otras: por ejemplo, en aplicaciones en las que una superficie o elemento expuesto al sol se beneficiaría de una vida útil larga. Además, el dióxido de titanio convencional también provoca blanqueamiento lo que en muchas ocasiones no es deseable, como es el caso de las composiciones de color, los barnices y donde el esmalte es un problema.

30 Por tanto, existe una necesidad de un material que se pueda emplear para aumentar la capacidad protectora ante la luz UV de un elemento expuesto al sol sin incrementar también los efectos fotocatalíticos activados por luz UV descritos anteriormente.

**Sumario**

35 La presente invención proporciona una composición para conferir capacidad de protección ante la luz UV e incluye un material particulado revestido efectivo disperso en un medio tal que la concentración del particulado revestido efectivo en la composición es de una condición elevada comparado con las composiciones de protección frente a luz UV del estado de la técnica. Donde se haga referencia al material particulado revestido de forma efectiva se quiere decir que dicho material particulado está revestido con uno o más pigmentos inorgánicos que pueden utilizarse para producir un efecto.

40 En particular, la invención, tal y como se reivindica, proporciona, en un aspecto, una composición que ofrece capacidad de protección UV, comprendiendo la composición: un material particulado revestido que tiene sustancialmente el hábito cristalino del rutilo y un tamaño medio de partícula mayor o igual que aproximadamente 0,5 µm y un medio, en el que el medio es un componente o una combinación de componentes en los cuales el material particulado revestido puede estar disperso y en el que el material particulado está disperso en el medio a una concentración desde aproximadamente el 1 % en volumen hasta aproximadamente el 40 % en volumen, en base al volumen total de la composición y en el que el material particulado se selecciona de dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y una mezcla de los mismos y en el que el material particulado está revestido con uno o más revestimientos de pigmentos inorgánicos que pueden utilizarse para conferir efectos.

50 La composición puede ser de color o incolora y aplicarse sobre una o más superficies de un sustrato para proporcionar protección ante la luz UV sin incrementar los efectos fotocatalíticos activados por la luz UV que se observan generalmente.

55 La composición puede utilizarse en una diversidad de aplicaciones, como en pintura, un barniz, una tinta o revestimiento, que se pueden aplicar a una o más superficies de una diversidad de materiales o sustratos expuestos a la radiación solar para atenuar los efectos de la luz UV. La composición puede ser también una composición independiente a partir de la cual se podría formar un artículo para atenuar los efectos de cualquier luz UV a los que pudiera exponerse el artículo formado.

En particular, la invención según se reivindica, aporta, en otro aspecto, el uso de la composición de la presente invención en una pintura, tinta, barniz o revestimiento o como una composición a partir de la cual se puede formar un artículo. En otro aspecto, la invención reivindicada proporciona un procedimiento de atenuar los efectos de la luz UV en un sustrato expuesto a la radiación solar, donde el procedimiento comprende aplicar la composición de la presente invención sobre una superficie del sustrato. En otro aspecto, la invención reivindicada proporciona un sustrato revestido con, o formado por, la composición de la presente invención.

En otro aspecto, la invención reivindicada proporciona el uso de la composición de la presente invención para atenuar los efectos de la luz UV en un sustrato expuesto a la radiación solar.

#### Descripción breve de los dibujos

El gráfico 1 representa los valores de luminosidad de los paneles pintados antes y después de la exposición a la luz UV tras un periodo determinado.

#### Descripción detallada

En la siguiente descripción detallada de las formas de realización se hace referencia a los dibujos que las acompañan que forman una parte de ellas y que muestran a modo de ilustración realizaciones específicas en las que puede llevarse a la práctica la invención. Otras ilustran los procedimientos específicos de realización en los que se pueden poner en práctica la invención. Se pueden utilizar otras formas de realización y se pueden realizar cambios sin desviarse del alcance de la presente invención. El alcance de la invención es como se expone en las reivindicaciones.

La presente divulgación, en general, se refiere a composiciones atenuantes de la luz UV que contienen cantidades elevadas de un material particulado con revestimiento efectivo. En particular, la presente divulgación mantiene el uso de un material particulado con revestimiento efectivo en composiciones a volúmenes 120 %-500 % mayores que los conocidos previamente usando material particulado convencional. El uso de tales niveles altos de materiales particulados convencionales utilizados hasta el momento. El uso de niveles tan altos de material particulado en composiciones se facilitado por baja dispersión visible y demanda medio-baja y permite que los materiales o sustratos revestidos con o fabricados con las composiciones muestren durabilidad/longevidad mejorada a exposición a la luz UV.

Además, aunque los materiales ultrafinos o nano materiales, como el dióxido de titanio (con un tamaño medio de partícula < 100 nm) pueden absorber la luz UV de manera eficiente, son notablemente fotoactivos, a pesar del tratamiento con niveles altos (10 % en peso-50 % en peso) de revestimiento inorgánico. También es complicado incorporar dichos materiales ultrafinos a composiciones ya que tienden a aglomerarse y por tanto la claridad de las composiciones se reduce. Por comparación, se ha descubierto sorprendentemente que el material particulado con revestimiento efectivo de la presente invención es relativamente fotoinerte incluso cuando se trata con niveles bajos de revestimientos inorgánicos y se puede incorporar fácilmente en composiciones para proporcionar un equilibrio ventajoso de apastelamiento, baja reducción pigmentaria y propiedades fotoactivas reducidas.

Por tanto, en un aspecto, la presente invención según se reivindica proporciona un compuesto que imparte capacidades protectoras ante la luz UV e incluye un material particulado revestido que tiene un hábito cristalino del rutilo sustancialmente y un tamaño de partícula medio mayor o igual a 0,5  $\mu\text{m}$  y un medio, en el que el material particulado está disperso en el medio de modo que la concentración del material particulado revestido está en torno a aproximadamente entre el 1 % en volumen y el 40 % en volumen, en base al volumen total de la composición. El medio es un componente o combinación de componentes en los cuales se puede ver disperso el material particulado revestido. El material particulado está seleccionado de entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y una mezcla de ellos. El material particulado está revestido con uno o más pigmentos inorgánicos que pueden utilizarse para conferir efectos.

Como se ha manifestado anteriormente, en la invención reivindicada, el material particulado está seleccionado de entre dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado y una mezcla de los mismos. Este material particulado tiene un revestimiento efectivo, en otras palabras dicho material particulado está revestido con uno o más pigmentos inorgánicos que pueden utilizarse para conferir efectos. Ejemplos de tales revestimientos incluyen un revestimiento de sílice denso, un revestimiento de alúmina, un revestimiento de zirconia o una combinación de los mismos.

En una de las formas de realización el dióxido de titanio útil en el presente documento es dióxido de titanio que tiene un tamaño medio de partícula mayor o igual a aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ . En otras formas de realización el tamaño medio de partícula del dióxido de titanio podría ser mayor o igual a aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ , o mayor o igual a aproximadamente 1,0  $\mu\text{m}$ , o mayor o igual a aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ , o mayor o igual a aproximadamente 1,8  $\mu\text{m}$ . En una forma de realización preferida, el dióxido de titanio tendría un tamaño medio de partícula mayor o igual a aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  y menor o igual a aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$  y menor que o igual a aproximadamente 1,8  $\mu\text{m}$  y aún más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 1,0  $\mu\text{m}$  y menor que o igual a aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ . En otra forma de realización el dióxido de titanio tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1,1  $\mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$ .

Debido a su alto índice de refracción, el dióxido de titanio también se encuentra sustancialmente en el hábito cristalino del rutilo. Por tanto, de acuerdo con otra de las formas de realización, más del 90 % en peso del dióxido de titanio, más preferiblemente más del 95 % en peso del dióxido de titanio y aún más preferiblemente más del 99 % en peso del dióxido de titanio, en base al peso total del material particulado, se encuentra en el hábito cristalino del rutilo. El porcentaje de dióxido de titanio en el hábito cristalino del rutilo se puede determinar por medio de cualquiera de los procedimientos conocidos, por ejemplo, midiendo los patrones de difracción de los rayos X. En otra de las formas de realización el material particulado podría contener dióxido de titanio en forma cristalina de anatasa.

Como se da cuenta cualquier experto en la materia, el tamaño del cristal es algo diferente al tamaño de la partícula. El tamaño del cristal tiene que ver con el tamaño de los cristales fundamentales que componen el material particulado. Estos cristales pueden agregarse después hasta cierto punto para formar partículas mayores. Por ejemplo, el dióxido de titanio convencional en forma de cristal de rutilo tiene un tamaño de cristal de aproximadamente 0,17  $\mu\text{m}$ -0,29  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula de aproximadamente 0,25  $\mu\text{m}$ -0,40  $\mu\text{m}$  mientras que el dióxido de titanio convencional en una forma de cristal de anatasa tiene un tamaño de cristal de aproximadamente 0,10  $\mu\text{m}$ -0,25  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula de aproximadamente 0,20  $\mu\text{m}$ -0,40  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula, por tanto, se ve afectado por factores como el tamaño del cristal así como las técnicas de molienda empleadas durante la producción, tales como la molienda en seco, húmeda o inclusiva. Consecuentemente, en algunas formas de realización, el tamaño medio de partícula del dióxido de titanio puede ser menor o mayor que el tamaño del cristal. Preferiblemente el tamaño medio de partícula del dióxido de titanio es aproximadamente igual al tamaño del cristal. En una forma de realización, el tamaño medio de partícula es aproximadamente igual al tamaño medio del cristal. Por ejemplo, la proporción entre el tamaño medio de partícula y el tamaño medio del cristal es menor de 1,4.

El tamaño medio de cristal y el tamaño medio de partícula del dióxido de titanio se pueden determinar mediante procedimientos habituales para los expertos en la materia. Por ejemplo, el tamaño medio del cristal podría determinarse mediante la microscopía electrónica de transmisión en una muestra pulida con análisis de imagen de la fotografía resultante. Los resultados pueden validarse más aún mediante referencia usando Patrones de Tamaño NANOSPHERE™ de látex (disponibles a partir de Thermo Scientific). Un procedimiento que se puede usar para determinar el tamaño de partícula determinado del dióxido de titanio son técnicas de sedimentación de rayos X.

Según otra de las formas de realización, el material particulado es dióxido de titanio dopado. Como se usa en este contexto, el "dióxido de titanio dopado" se refiere al dióxido de titanio de la presente divulgación pero incluyendo adicionalmente uno o más agentes dopantes que se han incorporado durante la preparación del dióxido de titanio. Los dopantes, que se pueden incorporar por procedimientos conocidos, pueden incluir, pero no se limitan a, calcio, magnesio, sodio, níquel, niobio, cobalto, aluminio, antimonio, fósforo, cromo, vanadio, manganeso, cesio o combinaciones de los mismos. En una de las formas de realización en particular, el óxido de titanio puede estar dopado con cromo, manganeso y/o vanadio, por lo que puede actuar como centros de recombinación para agujeros y electrones. Alguien será consciente de que con recombinación incrementada viene actividad fotocatalítica estimulada por UV disminuida.

El dopante puede incorporarse en una cantidad no mayor del 30 % en peso, preferiblemente no mayor del 15 % en peso y aún más preferiblemente no mayor del 5 % en peso, en relación al peso total del dióxido de titanio. Por ejemplo, el dopante podría incorporarse en una cantidad de entre el 0,1 y el 30 % en peso, o de entre el 0,5 y el 15 % en peso, o del 1 al 5 % en peso, en relación al peso total de dióxido de titanio. Además, tal dióxido de titanio dopado podría reconocerse también por encontrarse sustancialmente en un hábito cristalino de rutilo. Por tanto, según otra de las formas de realización, más del 90 % en peso del dióxido de titanio dopado, preferiblemente más del 95 % en peso del dióxido de titanio dopado y aún más preferiblemente más del 99 % en peso del dióxido de titanio dopado, en base al peso total del material particulado, está en el hábito del rutilo. En otras formas de realización, el material particulado podría contener titanio dopado en una forma cristalina de anatasa.

En formas de realización preferidas el material particulado incluye al menos aproximadamente el 70 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 80 % en peso y aún más preferiblemente al menos aproximadamente el 90 % en peso de dióxido de titanio, en base al peso total del material particulado. En otras formas de realización, el material particulado incluye al menos aproximadamente el 95 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 99 % en peso y aún más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,5 % en peso de dióxido de titanio, en base al peso total del material particulado.

Para producir aplicaciones del dióxido de titanio, pueden utilizarse como materia prima de inicio menas naturales como la ilmenita o el rutilo mineral, menas enriquecidas como la escoria de titanio o la ilmenita beneficiada, o ambos. Estas menas podrían procesarse mediante cualquier medio adecuado, tales como el procedimiento por sulfato o el procedimiento por cloruro, para producir una forma de realización del dióxido de titanio.

Por ejemplo, en una realización que emplea el procedimiento por sulfato básico, la mena o material titanífero reacciona con ácido sulfúrico para formar una torta porosa. La torta se disuelve posteriormente en agua y/o un ácido débil para producir una solución de sulfato de titanio. La solución de sulfato de titanio se somete entonces a un procedimiento de hidrólisis para formar una precipitación de dióxido de titanio hidratado. En una forma de realización, la hidrólisis puede ocurrir en presencia de núcleos de anatasa (es decir, el procedimiento de "Mecklenburg"), pero las formas de realización no se limitan a ello. La precipitación puede filtrarse, lavarse y/o

lixiviarse para producir una pulpa.

En algunas formas de realización, la pulpa puede complementarse con núcleos y/u otros materiales. Por ejemplo, pueden añadirse a la pulpa moderadores del crecimiento, promotores del crecimiento y/o material de siembra que se conocen en la técnica. En algunas formas de realización, no hay presencia de moderadores del crecimiento, los promotores del crecimiento se utilizan en niveles incrementados y/o los materiales de siembra de rutilo se reducen.

Uno de los tipos de núcleos que se pueden añadir a la pulpa es núcleos de Blumenfeld. En una forma de realización en particular se pueden añadir 0,1 % a 0,5 % en peso (p/p) de núcleos de Blumenfeld a la pulpa. En una forma de realización en particular, se pueden añadir núcleos de Blumenfeld en un 0,3 % en peso (p/p) a la pulpa. En general, para formar núcleos de Blumenfeld se digiere una parte del dióxido de titanio hídrico precipitado en una solución concentrada de hidróxido de sodio para producir titanato de sodio. El titanato de sodio reacciona después con ácido clorhídrico para producir los núcleos de Blumenfeld.

En formas de realización en las que el dióxido de titanio debe ser dopado, se puede añadir a la pulpa uno o más dopantes adecuados. Normalmente, los dopantes se añaden a la pulpa en forma de una sal, aunque las realizaciones no están tan limitadas. Por ejemplo, si el dopante es manganeso, se puede añadir a la pulpa sulfato de manganeso. En una forma realización en particular, el sulfato de manganeso se puede añadir en una concentración de <0,2 % (p/p) en peso. Por ejemplo, el sulfato de manganeso se puede añadir en una concentración desde el 0,01 % hasta el 0,2 % en peso (p/p). En otras formas de realización se pueden añadir a la pulpa  $Al_2O_3$  y  $K_2O$ . Por ejemplo, se puede añadir a la pulpa desde el 0,01 % hasta el 0,5 % en peso de  $Al_2O_3$  (p/p) y 0,01 % al 0,5 % en peso de  $K_2O$  (p/p). En una forma de realización en particular, se puede añadir a la pulpa 0,05 % en peso de  $Al_2O_3$  (p/p) y 0,2 % en peso de  $K_2O$  (p/p) y en otra forma de realización en particular se puede añadir a la pulpa un 0,2 % en peso de  $K_2O$  (p/p) y un 0,2 % en peso de  $Al_2O_3$  (p/p). Aunque los dopantes se pueden añadir a la pulpa, en otras formas de realización podrían proceder de la propia mena.

Después de que se hayan realizado las adiciones deseadas a la pulpa, la pulpa puede ser calcinada. En una forma de realización, la calcinación ocurre en un horno rotativo con calentamiento interno. En general, la pulpa se mueve lentamente a través del horno sometida a la fuerza de la gravedad. Mientras están en el horno, los cristales crecen y si se desea, se convierten en rutilo. En una forma de realización, la temperatura de calcinación puede ser mayor que la utilizada normalmente, como 900 °C o superior, o 1000 °C o superior. Además, la duración de la calcinación puede ser mayor, tal como 5 horas o más. En una forma de realización en particular (por ejemplo, mediante el procedimiento de Blumenfeld), la temperatura del horno rotativo se aumenta hasta alrededor de 1000 °C a una velocidad de 1 °C/minuto donde la temperatura exacta se selecciona para asegurarse un nivel de anatasa de entre 0,1-3 % en peso (p/p). En otra forma de realización en particular (por ejemplo, usando el procedimiento de Mecklenburg), la temperatura del horno se aumenta a un ritmo de 1 °C/minuto hasta los 1030 °C. Una vez se alcanzan 1030 °C, la temperatura puede mantenerse después a 1030 °C durante 30 minutos. Tras la calcinación, el dióxido de titanio se traslada a un refrigerador y se deja enfriar.

Aunque el procedimiento de ejemplo descrito anteriormente se refiere generalmente al procedimiento por sulfato, la producción del dióxido de titanio no se limita a ello -puede producirse igualmente mediante el procedimiento por fluoruro, procedimientos hidrotermales, procedimientos por aerosol, por lixiviación o por cloruro.

Sea cual sea el procedimiento de producción, el dióxido de titanio resultante (o dióxido de titanio dopado) se sigue procesando y se deposita un material de revestimiento efectivo sobre la superficie de las partículas. Gracias a este revestimiento, el dióxido de titanio muestra una mayor capacidad de protección ante la luz UV en comparación con el dióxido de titanio pigmentario con un tamaño de cristal convencional. También muestra una actividad fotocatalítica reducida y una dispersabilidad mejorada.

En general, a menudo es deseable tener dióxido de titanio molido ya que el rendimiento óptico depende de la reducción del tamaño medio de partícula de modo que tienda a equipararse con el tamaño del cristal. Alguien apreciará que la molienda húmeda (como la molienda de arena o la molienda por bolas) es más efectiva y que por consiguiente, la manera más efectiva de separar el dióxido de titanio y el medio acuoso implica recubrir las partículas con oxihidróxido de aluminio. Claramente, el dióxido de titanio debe dispersarse antes de la molienda. Un revestimiento de "alúmina" en bruto sirve para volver floculento al dióxido de titanio con un pH neutro, facilitando la filtración y el lavado anteriores al secado.

Sin embargo, alguien apreciará también que los revestimientos pigmentarios inorgánicos se pueden utilizar para conferir efectos. Tales efectos incluyen dispersabilidad, inactividad fotocatalítica, la estabilidad del color y la fotoestabilidad. En la presente invención reivindicada, el material particulado está revestido con uno o varios revestimientos pigmentarios inorgánicos que se pueden utilizar para conferir efectos, que se referirán como "materiales de revestimiento efectivo".

Los materiales de revestimiento efectivo pueden incluir, pero no están limitados a; sílice, sílice amorfa densa, zirconia, fosfato de aluminio, titania, estaño, antimonio, manganeso y cerio. Nótese que mientras el revestimiento de alúmina en bruto descrito anteriormente se practica en todos los pigmentos molidos en húmedo, para ayudar al procesado del material; los revestimientos efectivos se añaden solamente donde se desea un efecto de aplicación

en las partículas revestidas,

5 Las partículas de dióxido de titanio (o de dióxido de titanio dopado) pueden revestirse con cualquier cantidad apropiada de material de revestimiento efectivo. Las partículas pueden estar, por ejemplo, revestidas con el material de revestimiento efectivo a un nivel de hasta aproximadamente el 7 % en peso, como desde aproximadamente el 0,1 % hasta aproximadamente el 7 % en peso, o como desde aproximadamente el 0,2 % hasta aproximadamente el 7 % en peso, en relación al peso total del dióxido de titanio (o dióxido de titanio dopado).

10 Si se incluyen en el material de revestimiento materiales óxidos de color como el óxido de cerio, el nivel del material de revestimiento efectivo revestido sobre las partículas puede ser menos que las cantidades mencionadas, tal como, pero no limitado a, hasta aproximadamente el 0,4 % en peso o menos, por ejemplo hasta aproximadamente el 0,3 % en peso o menos, o hasta aproximadamente el 0,2 % en peso o menos, o hasta aproximadamente el 0,1 % en peso en relación al peso total del dióxido de titanio (o dióxido de titanio dopado). Por ejemplo, la cantidad puede ser desde el 0,01 % hasta el 0,4 % en peso o desde el 0,02 % hasta el 0,3 % en peso o desde el 0,05 % hasta el 0,2 % en peso.

15 Las formas de realización no se limitan a un único material de revestimiento efectivo. Por tanto, se pueden utilizar dos o más materiales de revestimiento efectivo para revestir las partículas. Estos revestimientos adicionales se pueden aplicar bien simultáneamente en una operación única o bien sucesivamente. Si se aplican simultáneamente, los diferentes materiales de revestimiento pueden emplearse en combinación para producir una capa única. Si se aplican de manera sucesiva, los diferentes materiales de revestimiento efectivo se pueden utilizar por separado para producir dos o más capas, teniendo cada capa una composición distinta. Por tanto, en una forma de realización, las partículas estarían recubiertas con sílice, tal como la sílice densa, para producir una capa y también con zirconia para producir otra capa.

20 En otra realización, para producir los revestimientos descritos en el presente documento, las partículas de dióxido de titanio (o las partículas de dióxido de titanio dopado) pueden molerse con anterioridad al revestimiento (durante por ejemplo, después de calcinación y enfriado). En algunas formas de realización, las partículas pueden molerse en seco, por ejemplo con un molino Raymond, o pueden molerse en húmedo, por ejemplo con un molino de medios finos o un molino de arena, o ambos. Normalmente, para molino húmedo, las partículas se dispersan en agua y se muelen hasta lograr partículas inframicrométricas para formar un lodo acuoso.

25 En otra forma de realización, las partículas descritas anteriormente pueden ser molidas en seco usando un molino Raymond y posteriormente molidas en húmedo en un molino de medios finos conteniendo arena de Ottawa. Durante la molienda húmeda, las partículas pueden diluirse en el lodo hasta los 350 gramos/litro y molerse durante 30 minutos. Tras la molienda húmeda, la arena podría separarse del lodo, tal como mediante sedimentación o cualquier otro medio apropiado para formar el lodo acuoso.

30 Las partículas pueden revestirse mediante la adición de un material de revestimiento efectivo apropiado al lodo acuoso antes de o durante un ajuste del pH para efectuar la precipitación. Por ejemplo, el material de revestimiento efectivo puede añadirse al lodo acuoso en primer lugar, seguido por ajuste del pH; de manera alternativa, el pH del lodo acuoso puede ajustarse mientras el material de revestimiento efectivo se está añadiendo al lodo acuoso.

35 Entre los materiales de revestimiento efectivo apropiados se encuentran, pero no se limitan a, sales como el sulfato de circonio, el ácido fosfórico y el silicato sódico como ejemplos no limitantes. En el caso del sulfato de circonio, el oxi-hidróxido de circonilo puede precipitar sobre la superficie de las partículas para recubrirlas; en el caso del silicato sódico, la sílice puede precipitar sobre la superficie de las partículas para recubrirlas.

40 En una forma de realización ejemplar, el lodo acuoso que comprende partículas de dióxido de titanio (o dióxido de titanio dopado) se introduce en un tanque para agitarlo. La temperatura del lodo acuoso puede ajustarse después a 75 °C y su pH a 10,5. El material de revestimiento efectivo puede introducirse después en el tanque agitado en una cantidad suficiente para producir el revestimiento deseado. Por ejemplo, para producir un revestimiento de sílice denso al 1 % en peso, se añade sílice al 1 % (% p/p sobre el dióxido de titanio) al tanque de agitado durante 30 minutos y se mezcla durante 30 minutos. Para producir un revestimiento de sílice denso al 3 % en peso, se añade sílice al 3 % (% p/p sobre el dióxido de titanio) del mismo modo. En una realización, la sílice puede añadirse al tanque de agitado en forma de silicato sódico como material de revestimiento.

45 Para precipitar un revestimiento de sílice densa (como aparece descrito en el párrafo anterior) sobre las partículas, el pH puede ajustarse mediante la adición de ácido sulfúrico al tanque de agitado. En una forma de realización en particular, el ácido sulfúrico puede añadirse durante 60 minutos para ajustar el pH a 8,8 y después durante 35 minutos para ajustar aún más el pH hasta 1,3.

50 Un experto en la materia notará que habiendo revestido las partículas de dióxido de titanio o de dióxido de titanio dopado con sílice densa, pueden revestirse con un revestimiento de alúmina para ayudar a procesamiento posterior tal como filtración. Por ejemplo, en una forma de realización estas partículas pueden ser recubiertas con alúmina al 0,6 % en peso añadiendo, al tanque agitado, aluminato sódico cáustico durante 25 minutos para ajustar el pH a 10,25, punto en el que los contenidos del tanque se mezclan durante 20 minutos. Posteriormente, se puede añadir al tanque ácido sulfúrico para ajustar el pH a 6,5.

Una vez completado el revestimiento, el dióxido de titanio o el dióxido de titanio dopado con revestimiento efectivo podrían lavarse y secarse antes de molerse en un molino micronizador o de energía de fluido. En general, este paso de molienda separa las partículas que se han aglutinado durante los procedimientos de revestimiento y/o secado. Además, durante este paso de molido final el material con revestimiento efectivo podría tratarse con un tratamiento de superficie si se desea de acuerdo con la aplicación de uso final. Los tratamientos de superficie incluyen, sin limitación, tratamientos de superficie orgánicos tales como los tratamientos con polioles, aminas y derivados de la silicona. Los tratamientos orgánicos de superficie pueden mejorar la dispersabilidad del dióxido de titanio con revestimiento efectivo.

En una forma de realización, el dióxido de titanio con revestimiento efectivo obtenido así puede tratarse para eliminar de manera selectiva fracciones de un tamaño determinado. Por ejemplo, las partículas que son mayores o iguales a 5 µm de diámetro pueden eliminarse; de manera alternativa, las partículas que son mayores o iguales a 3 µm de diámetro pueden eliminarse. Estos dos tamaños son ejemplares y las formas de realización no se limitan a eliminar solamente estos tamaños de partículas. En algunas formas de realización, la eliminación selectiva podría realizarse por centrifugación.

Una vez obtenido, el material particulado con revestimiento efectivo se dispersa en un medio. El medio podría ser cualquier componente o combinación de componentes en los cuales el material particulado con revestimiento efectivo pueda dispersarse e incluye, pero no se limita a, resina, vehículo, aglutinante o una mezcla de ellos.

Las formas de realización del dióxido de titanio con revestimiento efectivo suponen una menor reducción pigmentaria y son también relativamente transparentes. Tal menor reducción pigmentaria es beneficiosa para sistemas coloreados en los que no se desea un clareado del color. Por comparación, el dióxido de titanio pigmentario tiene una mayor reducción pigmentaria que incrementa la claridad del color mientras que el negro de carbón tiene el efecto opuesto y reduce la claridad del color. Si bien el nano dióxido de titanio es relativamente transparente, es notablemente difícil dispersarlo correctamente lo que da como resultado una variabilidad de apastelamientos. Por tanto, el uso del dióxido de titanio pigmentario, de nano dióxido de titanio o de negro de carbón limita la capacidad de alguien para producir colores vivos, brillantes duraderos.

A modo de antecedente, la claridad es una propiedad del color o una dimensión de un espacio del color que refleja la percepción del brillo de un color. Una manera de expresar esta propiedad/espacio del color es mediante claridad  $L^*$ .  $L^*$  es el resultado de la fórmula CIELAB para definir el espacio del color. Valores más altos de  $L^*$  están más cercanos al blanco y valores más bajos de  $L^*$  están cercanos al negro. Una  $L^*$  de aproximadamente 50 está a mitad de camino entre el blanco y el negro e indica una coloración de un tono gris medio.

Para formar colores, la composición que contiene el material particulado con revestimiento efectivo podría mezclarse con uno o más pigmentos de color. Tal pigmento o tales pigmentos de color podría(n) ser cualquier/cualesquiera pigmento(s) de color que permita(n) la creación de un color determinado. A pesar de que los pigmentos de color y los colores resultantes no están restringidos, es preferible que los pigmentos de color se seleccionen para minimizar la absorbancia de la luz UV.

Según una forma de realización, el pigmento de color se selecciona a partir de uno o más colorantes inorgánicos, uno o más colorantes orgánicos y una mezcla de ellos. Ejemplos de colorantes inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, los pigmentos de óxido metálico revestido o no revestido tales como bismuto, cromo, cobalto, galio, indio, hierro, lantano, manganeso, molibdeno, neodimio, níquel, niobio y vanadio, pigmentos de sistemas de óxidos metálicos compuestos y pigmentos de color inorgánicos complejos, como los descritos en las patentes de los EE.UU. N.ºs: 6.174.360, 6.416.868 y 6.541.112, cuyos contenidos completos se añaden por la presente mediante referencia. Por tanto es posible que una forma de realización amarilla y una forma de realización blanca puedan combinarse por ejemplo para dar un tono deseado con la inhibición deseable mejorada de fotocátalisis.

Ejemplos de pigmentos orgánicos incluyen, pero no se limitan a, ftalocianina de cobre, ftalocianina de otros metales (por ejemplo el níquel, el cobalto, el hierro, etc.), ftalocianina no metálica, ftalocianina clorada, ftalocianina clorada-bromada, ftalocianina bromada, antraquinona, pigmento de sistema de quinacridona, pigmento de sistema de dicetopirrolpirrol, pigmento de sistema de perileno, pigmento de sistema de monoazo, pigmento de sistema diazo, pigmento de sistema azo condensado, pigmentos de sistema de complejos metálicos, pigmento de sistema de quinoftalona, pigmento azul de indantreno, pigmento violeta de dioxadeno, pigmento de sistema de benzimidazolona, pigmento de sistema de perinona, pigmento de sistema de índigo/tioíndigo, pigmento de sistema de dioxacina, pigmento de sistema de isoindolinona, pigmento de sistema de isoindolina, pigmento de sistema de azometina o azo-azometina.

La composición podría incluir opcionalmente uno o más de los aditivos habituales. Los aditivos adecuados para uso incluyen, pero no se limitan a, espesantes, estabilizadores, emulsionantes, texturizadores, promotores de la adherencia, estabilizadores UV, agentes de decapado, dispersantes, agentes antiespumantes, agentes humedecedores, agentes coalescentes, partículas espaciadoras y biocidas/fungicidas.

Como se ha tratado anteriormente, se ha hallado sorprendentemente que niveles elevados de material particulado con revestimiento efectivo en composiciones proporcionan protección de UV excelente cuando estas composiciones

se aplican a diversos materiales o sustratos o se usan para formar artículos que se exponen a la radiación solar. Por comparación, si los niveles de dióxido de titanio pigmentario y/o de nano dióxido de titanio aumentan pueden dar como resultado numerosos problemas. Por ejemplo, aumentar los niveles de dióxido de titanio pigmentario da más claridad al color de tal forma que sus concentraciones no se pueden aumentar significativamente sin cambiar el color deseado. Además, el aumento del nivel de nano dióxido de titanio aumenta el potencial de la actividad fotocatalítica estimulada por la luz UV por lo que sus concentraciones no pueden incrementarse significativamente.

Además, se ha hallado sorprendentemente que un compuesto de color se puede formular para una amplia variedad de colores incluso cuando la composición contiene un alto nivel del material particulado con revestimiento efectivo. Por ejemplo, según una de las formas de realización, el color se consigue determinando qué pigmento(s) de color se debe(n) utilizar y en qué proporción para producir un color en particular. La capacidad protectora ante la luz UV, sin embargo, depende de la concentración del material particulado con revestimiento efectivo en la composición: cuanto más alta sea la concentración, mayor será la capacidad protectora ante la luz UV. En algunas formas de realización, la concentración del material particulado con revestimiento efectivo en la composición podría ser mayor o igual que un 1 % en volumen y menor o igual que un 40 % en volumen, en relación al volumen total de la composición y en otras realizaciones la concentración del material particulado con revestimiento efectivo en la composición puede ser mayor o igual que el 30 % en volumen y menor o igual que el 40 % en volumen, tal como entre aproximadamente el 33 % y el 37 % en volumen, en relación al volumen total de la composición.

En formas de realización ejemplares, tales como cuando la composición se utiliza en un plástico, la concentración del material particulado con revestimiento efectivo puede ser igual o mayor que aproximadamente un 1 % en volumen relativo al volumen total de la composición. En otra versión ejemplar, como cuando la composición se utiliza en pinturas o revestimientos, la concentración del material particulado con revestimiento efectivo puede ser igual o mayor que un 5 % en volumen relativo al volumen total de la composición.

Para conservar la misma posición en el espacio del color, la proporción de los pigmentos coloreados en la composición se aumenta en proporción con las formas de realización del material particulado con revestimiento efectivo. Por ejemplo, la misma posición en el espacio del color podría lograrse duplicando la concentración de los componentes pigmentarios coloreados en un medio y duplicando la aplicación del material particulado con revestimiento efectivo. De esta manera, se puede crear una amplia gama de sistemas de color con una capacidad de protección ante la luz UV mejorada mediante el uso de concentraciones elevadas del material particulado con revestimiento efectivo que tengan tendencias fotocatalíticas muy bajas.

A pesar de que las composiciones de color han sido ya tratadas, las realizaciones de esta invención no se limitan a ello. Por ejemplo, el material particulado con revestimiento efectivo puede usarse en concentraciones elevadas en una composición no colorantes, una composición blanca o una composición transparente, tal como en un barniz. Por ejemplo, en una forma de realización, el material particulado con revestimiento efectivo podría utilizarse en concentraciones elevadas en barnices para madera y debido a su bajo potencial de reducción pigmentaria, permite que se observe la veta de la madera tras su aplicación en una o varias superficies de un objeto de madera.

De acuerdo con ello, la composición que contiene el material particulado con revestimiento efectivo puede utilizarse en cualquier tipo de aplicación y aplicarse a una o más superficies de un material o sustrato. Por ejemplo, la composición podría utilizarse en pintura, un barniz, una tinta, un plástico, un revestimiento, un caucho, etc. por nombrar solo unos pocos usos. Además, los sustratos materiales potenciales y sus superficies en los que la composición puede aplicarse (mediante cualquier medio conocido) son ilimitados e incluyen cualquier material, sustrato o superficie que pueda quedar expuesto a la luz UV, incluyendo, aunque no exclusivamente, una superficie de obras de construcción, un automóvil, una torre de agua, un contenedor portátil, una superficie de carretera, un textil, una aeronave, un bote, un buque, otros tipos de vehículos acuáticos, un perfil de ventanas, enlucidos, una señal, mobiliario, valla, entablado y barandillas. La composición puede utilizarse también como una composición independiente de la que se puede formar un artículo. Como tal, la atenuación de la luz UV ofrecida por las formas de realización de la presente divulgación puede incrementar la capacidad protectora ante la luz UV y la vida útil de estos tipos de materiales, sustratos, superficies y artículos expuestos a la luz UV.

La presente invención se ilustrará adicionalmente por una consideración de los siguientes más a fondo mediante los siguientes ejemplos, que se desea que sean ejemplares de la invención.

#### 50 Ejemplo 1

Se comprobó la durabilidad de tres muestras de pinturas tintadas en gris. Las muestras A y B sirvieron como muestras comparativas y la muestra C sirvió como muestra de la invención. Cada muestra comparativa incluía un pigmento de dióxido de titanio TR60® (fabricado por Huntsman Tioxide Americas Inc.) que es un pigmento superduradero, predominantemente de rutilo que tiene un revestimiento de sílice densa y alúmina y un tamaño medio de partícula de 0,36 µm. La muestra C incluía dióxido de titanio teniendo un tamaño medio de partícula de 0,87 µm, predominantemente de rutilo en estructura cristalina y teniendo un revestimiento de sílice y alúmina denso.

Las muestras se prepararon en primer lugar formulando un concentrado de tintura negra. En referencia a la Tabla 1 que aparece a continuación, el concentrado de tintura negra incluía, en el porcentaje en peso proporcionado a



continuación, una resina acrílica hidroxifuncional, disolvente, tinta de negro de carbón, un agente humedecedor y un aditivo dispersante. El concentrado de tinta se molió posteriormente con esferas de acero ballotini.

Componentes del concentrado de tinta	% en peso
Resina acrílica al 60 % (disolvente al 40 %)	78
Disolvente	4
Humedecedor y aditivo dispersante	9
Tinte negro de carbón	9

**Tabla 1. Composición del tinte negro.**

5 Tras molienda, el concentrado de tinta negra se utilizó después para crear una solución de resina negra mezclando energicamente 6,9 gramos (g) del concentrado de tinta negra con 90,4 g de la misma resina acrílica.

10 A partir de ahí, se preparó una mezcla base para cada muestra. En referencia a la Tabla 2, se añadió cierta cantidad de dióxido de titanio a los 7,5 g de la solución de resina negra para crear la mezcla base. Las cantidades de pigmento TR60® en las muestras A y B se variaron para que coincidiera la claridad con la de la muestra C. La mezcla base de cada muestra se mezcló energicamente durante 30 segundos. Posteriormente, 13 g de la solución de resina negra se añadió a las mezclas base mezcladas y se molió durante 2 minutos.

Formulaciones de la mezcla base	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Resina negra (1ª adición) (g)	7,5	7,5	7,5
Pigmento TR60® (g)	8,0	8,32	-
Dióxido de titanio 0,87 µm (g)	-	-	18,9
Resina negra (2ª adición)	13	13	13
Volumen % de dióxido de titanio (volumen de TiO <sub>2</sub> /volumen total)	16	17	31

**Tabla 2. Composición de la solución de resina coloreada.**

Las pinturas resultantes se fueron utilizando cada una sobre un panel de aluminio separado con un aplicador de bobinado de alambre del número 6 para proporcionar un grosor de película húmeda de aproximadamente 60 µm. Se dejaron evaporar los solventes y los paneles se hornearon a 105 °C durante 30 minutos.

15 Para replicar el proceso de envejecimiento natural, los paneles de prueba se expusieron durante un total de 1000 horas en un instrumento Atlas Ci65a WEATHER-O-METER®, fabricado por Atlas Material Testing Technology LLC, Chicago, IL.

20 En referencia al gráfico 1, se midió la claridad inicial de panel para cada muestra. Las mediciones de claridad se efectuaron con un espectrofotómetro ultrarrápido de xenón Minolta CM-3600d. El valor de claridad de cada panel (L\*) antes de la exposición a la luz UV era cercano a L\* = 63. Posteriormente, se expusieron los paneles de prueba a la luz UV, con mediciones de luminosidad tomadas cada 250 horas.

Para comprobar la luminosidad del panel tras la exposición, los paneles se lavaron con una solución de detergente suave en agua después se secaron a temperatura ambiente durante dos horas, antes de realizar la lectura con el espectrofotómetro. A continuación los paneles se trasladaron de nuevo a la máquina para exposición adicional.

25 Como se muestra en el gráfico 1, los valores de claridad descendieron para los tres paneles de prueba tras 250 horas de exposición. Los valores de claridad de los paneles de prueba pintados con las muestras comparativas A y B, sin embargo, disminuyeron más que el panel pintado con la muestra de la invención C. Este resultado puede verse de nuevo a 500 horas, 750 horas y 1000 horas. Por ejemplo, a las 1000 horas, la diferencia entre los valores de claridad de los paneles pintados con las muestras A y C es de 1,15, mientras que la diferencia entre los valores de claridad de los paneles pintados con las muestras B y C es de 1,02. Estas diferencias suponen más de dos veces el valor de las diferencias de claridad iniciales medidas antes de la exposición a la luz UV. Por tanto, el panel pintado con la muestra C no resultó tan susceptible a la degradación estimulada por la luz UV como los paneles pintados con las muestras A y B. Por consiguiente, la composición de la invención que contiene concentraciones elevadas de dióxido de titanio como se describe en el presente documento proporciona mejor protección ante la luz UV en comparación con las composiciones que contienen dióxido de titanio pigmentario estándar.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que confiere capacidad de protección ante la luz UV, comprendiendo la composición:  
un material particulado revestido que tiene sustancialmente el hábito cristalino del rutilo y un tamaño de partícula medio mayor o igual a 0,5  $\mu\text{m}$ , y
- 5 un medio, en donde el medio es un componente o combinación de componentes en los cuales se puede dispersar el material particulado revestido,  
en donde el material particulado está disperso en el medio en una concentración que se encuentra en el intervalo desde el 1 % hasta el 40 % en volumen, en base al volumen total de la composición,
- 10 en donde el material particulado está seleccionado de entre el dióxido de titanio, el dióxido de titanio dopado y una mezcla de los mismos, y  
en donde el material particulado está revestido con uno o más revestimientos de pigmentos inorgánicos que pueden utilizarse para conferir efectos.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el material particulado está revestido con uno o más revestimientos de pigmentos inorgánicos que confieren un efecto seleccionado de entre: dispersabilidad, carácter fotocatalítico inerte, estabilidad del color y fotoestabilidad.
3. La composición de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en la que el material particulado que tiene el revestimiento muestra capacidad de protección ante la luz UV incrementada, actividad fotocatalítica reducida y dispersabilidad mejorada en comparación con el dióxido de titanio de tamaño de cristal pigmentario convencional.
- 20 4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el material particulado está revestido con uno o más revestimientos de pigmentos inorgánicos seleccionados de entre: sílice, sílice amorfa densa, zirconia, fosfato de aluminio, óxido de titanio, estaño, antimonio, manganeso y cerio.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el material particulado tiene un revestimiento de sílice densa, un revestimiento de alúmina, un revestimiento de zirconia o una combinación de los mismos.
- 25 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la proporción entre el tamaño de partícula medio frente al tamaño de cristal medio del material particulado es  $< 1,4$ .
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el material particulado es dióxido de titanio.
- 30 8. La composición de la reivindicación 7, en la que el material particulado está revestido con un revestimiento de sílice densa.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que la cantidad de revestimiento con sílice densa es mayor o igual a aproximadamente un 0,2 % en peso y menor o igual a aproximadamente un 7 % en peso, en relación al peso total del dióxido de titanio.
- 35 10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que incluye adicionalmente un pigmento de color.
11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el medio es una resina, vehículo, aglutinante o mezcla de los mismos.
12. Uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en una pintura, tinta, barniz o revestimiento o como una composición a partir de la cual se puede formar un artículo.
- 40 13. Un procedimiento para atenuar los efectos de la luz UV en un sustrato expuesto a la radiación solar que comprende aplicar la composición de la reivindicación 1, o de cualquiera de las reivindicaciones de la 2 a la 11, a una superficie del sustrato.
- 45 14. Un sustrato revestido con, o formado por, una composición, en el que dicha composición es una composición que confiere capacidad de protección ante la luz UV según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
15. Uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para atenuar los efectos de la luz UV en un sustrato expuesto a la radiación solar.

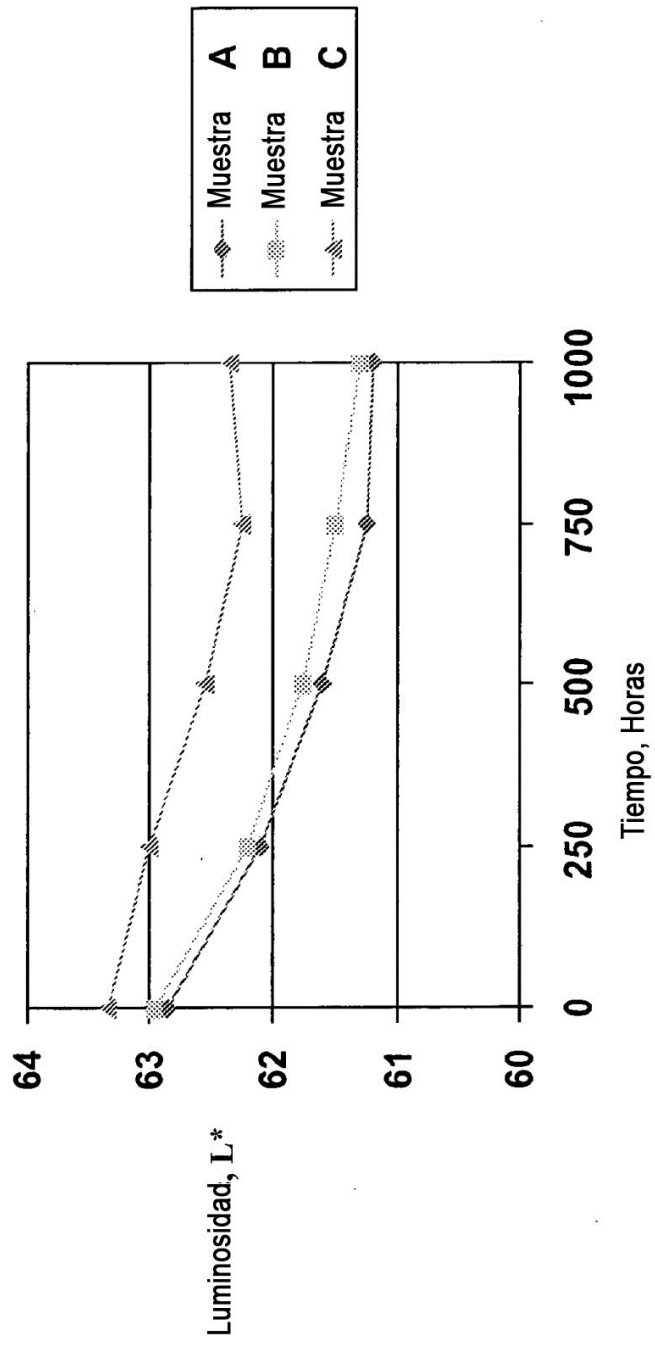


Figura 1