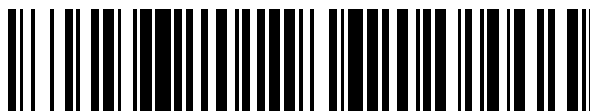


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 662**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 12733297 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2726556**

54 Título: **Pigmentos inorgánicos tratados que tienen fotoactividad reducida y propiedades antimicrobianas mejoradas, y su uso en composiciones de revestimiento**

30 Prioridad:

28.06.2011 US 201161501801 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2015

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

MUSICK, CHARLES DAVID

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 553 662 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

Pigmentos inorgánicos tratados que tienen fotoactividad reducida y propiedades antimicrobianas mejoradas, y su uso en composiciones de revestimiento

Antecedentes de la descripción

- 5 Esta descripción se refiere a un pigmento de óxido inorgánico, y en particular a pigmento de dióxido de titanio, TiO_2 , adecuado para uso en composiciones de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento de interés en la presente descripción son composiciones de revestimiento dispersables en agua tales como composiciones de revestimiento de látex, p.ej., acrílico, estireno acrílico, acetato de vinilo, etileno acetato de vinilo, poliuretano, dispersión alquídica, etc; y basadas en disolventes tales como composiciones de revestimiento alquídicas; composiciones de revestimiento de uretano; y composiciones de revestimiento de poliéster insaturado, acrílico, composiciones de estireno-acrílico, típicamente una pintura, revestimiento transparente o tinción. Estos revestimientos se pueden aplicar a un sustrato por pulverización, aplicación con una brocha o rodillo o electrostáticamente, tal como revestimiento de pigmentos, etc. Estas composiciones de revestimiento se describen en Outlines of Paint Technology (Halstead Press, Nueva York, NY, Tercera Edición, 1990) y Surface Coatings Vol. I, Raw Materials and Their Usage (Chapman y Hall, Nueva York, NY, Segunda Edición, 1984).

Se pueden añadir pigmentos inorgánicos a las composiciones de revestimiento. En particular, se han añadido pigmentos de dióxido de titanio a composiciones de revestimiento para comunicar blancura y/o opacidad al artículo acabado. Para impartir otras propiedades a las composiciones de revestimiento, se incorporan aditivos adicionales a las composiciones. Lo que se necesita es un dióxido de titanio que tenga múltiples propiedades asociadas con él.

La solicitud de patente internacional WO 95/10940 describe una composición antimicrobiana que comprende partículas centrales de óxidos inorgánicos, tales como TiO_2 , que comprenden una primera y segunda capa.

La patente de EE.UU. 5.180.585 describe composiciones antimicrobianas que comprenden un primer y segundo revestimiento.

- 25 Existe una necesidad de un procedimiento simplificado para la adición de sílice, alúmina y óxido de cinc al pigmento de dióxido de titanio que proporcione opacidad, fotoactividad reducida y propiedades mohostáticas al revestimiento.

Compendio de la descripción

En un primer aspecto, esta descripción proporciona una composición de revestimiento que comprende una partícula inorgánica tratada, típicamente una partícula de pigmento inorgánico tratada y más típicamente una partícula de dióxido de titanio, que tiene fotoactividad reducida y propiedades antimicrobianas mejoradas, en donde la partícula inorgánica tratada, más típicamente una partícula de dióxido de titanio, comprende:

- (a) una partícula central inorgánica, típicamente dióxido de titanio;
- (b) un primer tratamiento de un compuesto de silicio, tal como sílice, en donde el compuesto de silicio se añade en una sola etapa; y
- 35 (c) un segundo tratamiento que comprende óxido de cinc y alúmina co-precipitados.

Por "co-precipitados" los autores de la invención quieren decir la precipitación simultánea o sustancialmente simultánea de óxido de cinc y alúmina.

Descripción detallada de la descripción

En esta descripción, "que comprende" es para ser interpretado como que especifica la presencia de los rasgos indicados, números enteros, etapas o componentes a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de uno o más rasgos, números enteros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Adicionalmente, el término "que comprende" pretende incluir ejemplos abarcados por los términos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en". De manera similar, el término "que consiste esencialmente en" pretende incluir ejemplos abarcados por el término "que consiste en".

En esta descripción, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un intervalo, intervalo típico, o bien como una lista de valores típicos superiores y valores típicos inferiores, esto es para ser entendido como que describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo o valor típico superior y cualquier límite de intervalo o valor típico inferior, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Donde se recita en la presente memoria un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique lo contrario, el intervalo pretende incluir los puntos extremos del mismo, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la descripción esté limitado a los valores específicos recitados cuando se define un intervalo.

En esta descripción, los términos en singular y las formas singulares “un”, “una” y “el/la”, por ejemplo, incluyen referentes al plural, a menos que el contenido dicte claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a “partícula de TiO_2 ”, “la partícula de TiO_2 ”, o “una partícula de TiO_2 ” también incluye una pluralidad de partículas de TiO_2 .

Esta descripción se refiere a nuevas composiciones de pigmentos que comprende partículas inorgánicas inertes, típicamente partículas de pigmento y más típicamente partículas de dióxido de titanio, que tienen un primer tratamiento de un compuesto de silicio tal como dióxido de silicio o sílice, silicatos de cinc o borosilicatos, más típicamente dióxido de silicio, y un segundo tratamiento de óxido de cinc y óxido de aluminio que se puede usar en pinturas, revestimientos, masillas, lechadas, cementos y productos de albañilería y artículos poliméricos conformados que incluyen, pero no se limitan a, películas, membranas, fibras y monofilamentos, que incluyen, pero no se limitan a, monofilamentos para brochas. En muchas aplicaciones, las composiciones de esta descripción se pueden usar para reemplazar todo o parte de las cargas y/o pigmentos usados normalmente en el producto. Por ejemplo, si se selecciona TiO_2 como material del núcleo, entonces la partícula resultante, cuando se incorpora a una fibra, deslustrará la fibra y también puede conferir actividad antimicrobiana. Las composiciones de esta descripción son particularmente útiles cuando se incorporan en un material compuesto polimérico matriz como vehículo. Las propiedades físicas de tales materiales compuestos son similares a las de los polímeros en sí.

Las partículas inorgánicas inertes pueden ser óxidos de titanio, aluminio, cinc, cobre, hierro; los sulfatos de calcio, estroncio, bario; sulfuro de cinc; sulfuro de cobre, zeolitas; mica; talco; caolín, mullita, carbonato de calcio o sílice. Compuestos de plomo o mercurio son materiales de núcleo equivalentes contemplados, pero pueden ser indeseables debido a su toxicidad. Son materiales de núcleo más típicos el dióxido de titanio, TiO_2 , y el sulfato de bario, y lo más típicamente dióxido de titanio, TiO_2 .

En una realización específica, el TiO_2 se puede preparar por cualquiera de varios métodos bien conocidos, que incluyen oxidación en fase de vapor a alta temperatura de tetracloruro de titanio, hidrólisis en fase de vapor de tetracloruro de titanio, hidrólisis de disoluciones en ácido sulfúrico de materias primas titaníferas sembradas coloidalmente tales como ilmenita, y similares. Tales procedimientos son bien conocidos en la técnica anterior.

Debido a que el pigmento de esta descripción es para ser usado en aplicaciones que requieren alto brillo, el tamaño de las partículas centrales de dióxido de titanio iniciales debe ser típicamente menor que $1\ \mu\text{m}$, rondando la media típicamente entre $0,15$ y $0,25\ \mu\text{m}$.

Los tratamientos a ser aplicados por el procedimiento de esta descripción a las partículas centrales de dióxido de titanio se pueden aplicar por precipitación en suspensiones acuosas de las partículas centrales de dióxido de titanio.

Los tratamientos aplicados a las partículas centrales de acuerdo con esta descripción son porosos o bien densos. El primer tratamiento es con un compuesto de silicio que puede ser sílice o dióxido de silicio, silicato de cinc o borosilicato. Se usa típicamente sílice debido a la facilidad con la que se pueden obtener revestimientos densos, uniformes. Se aplica desde una disolución de silicato de sodio usando técnicas conocidas por un experto en la técnica. Para obtener un tratamiento de sílice denso, es típica una temperatura por encima de 50°C , y más típicamente por encima de 70°C . El tratamiento corresponde a aproximadamente $0,5$ a aproximadamente 20% en peso, más típicamente aproximadamente 1 a aproximadamente 7% , en base al peso total de la partícula central de dióxido de titanio. Las partículas revestidas con sílice pueden tener un bajo punto isoelectrónico, y pueden tender a ser difíciles de dispersar en materiales orgánicos. El punto isoelectrónico representa el pH en el que la superficie de una partícula lleva carga eléctrica cero. El control del punto isoelectrónico entre $5,5$ y $9,5$ puede ser beneficioso para facilitar la dispersión y/o floculación de las composiciones en partículas durante el procesamiento en planta y en sus aplicaciones de uso final.

La cantidad de sílice añadida en un procedimiento de tratamiento húmedo afectará a menudo a la solubilidad en ácido del pigmento producido encapsulando las partículas de TiO_2 . Una partícula de TiO_2 bien encapsulada no será disuelta por un ácido fuerte en el ensayo de solubilidad en ácido. Un nivel de sílice más alto producirá típicamente un producto de TiO_2 de solubilidad en ácido más baja. Aunque útil para reducir la solubilidad en ácido, la sílice adicional tendrá típicamente impactos negativos sobre el brillo, el tamaño de partícula y el coste. Se conoce añadir materiales a la precipitación de la sílice para mejorar la uniformidad de la cobertura de la sílice sobre la partícula de TiO_2 . El borosilicato y el silicato de cinc son dos ejemplos de modificación del tratamiento de sílice para mejorar la uniformidad de la cobertura.

Un método alternativo para añadir un revestimiento de sílice a la partícula de TiO_2 es una deposición pirogénica descrita en la patente de EE.UU. 7.029.648, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

El segundo tratamiento comprende óxido de cinc y óxido de aluminio. Estos tratamientos son típicamente porosos, aplicados desde una disolución de aluminato soluble y una sal de cinc usando técnicas conocidas por un experto en la técnica. El pH de la disolución durante el tratamiento de aluminato oscilará típicamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 , a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 90°C . El tratamiento corresponde a aproximadamente $0,5$ a aproximadamente 20% en peso, más típicamente aproximadamente 1 a aproximadamente 5% , en base al peso total de la partícula central de dióxido de titanio. Menos que

aproximadamente 0,5% puede causar una escasa dispersabilidad del pigmento en formulaciones de pintura, y una cantidad de tratamiento poroso mayor que aproximadamente 20% puede causar degradación del brillo.

El tratamiento poroso consiste esencialmente en alúmina, y se obtiene precipitando un aluminato soluble en presencia de las partículas centrales. Por "aluminato soluble" se quiere decir sales de metales alcalinos de aniones aluminato, por ejemplo, aluminato de sodio o de potasio. Los aluminatos solubles se disuelven generalmente a un pH mayor que aproximadamente 10, y precipitan a un pH menor que aproximadamente 10, y típicamente aproximadamente 7,5 a aproximadamente 9,5. Como sustancialmente toda la alúmina que precipita encuentra su camino hacia un tratamiento sobre las partículas centrales, típicamente sólo es necesario proporcionar la cantidad de aluminato soluble al líquido de la suspensión que dará como resultado, después de la precipitación, el grado apropiado de tratamiento.

La alúmina también puede ser un tratamiento denso. La alúmina para el tratamiento denso se obtiene de una fuente catiónica de alúmina. El término "fuente catiónica de alúmina" se refiere a compuestos de aluminio que se disuelven en agua para dar una disolución ácida. Los ejemplos incluyen sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, fluoruro de aluminio, cloruro básico de aluminio, y similares.

El segundo tratamiento también comprende una co-precipitación de óxido de cinc durante la etapa del tratamiento de alúmina. Este tratamiento es un tratamiento poroso, y se aplica desde una disolución de una sal de cinc a una temperatura de 10°C a 90°C, y más típicamente a 25°C a 80°C. El tratamiento de óxido de cinc se aplica típicamente con el tratamiento de alúmina desde una mezcla de cloruro de cinc o sulfato de cinc. El tratamiento con óxido de cinc está presente en la cantidad de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 5% en peso, más típicamente aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3%, en base al peso total de la partícula central de dióxido de titanio. Una cantidad de tratamiento poroso mayor que aproximadamente 3% de ZnO puede causar degradación del brillo en una formulación de pintura; sin embargo, la pérdida de brillo no perjudicará a un producto diseñado para el mercado de los revestimientos mates (es decir, formulaciones de pintura satinada).

El procedimiento para formar una partícula inorgánica tratada, más típicamente una partícula de dióxido de titanio, que tiene fotoactividad reducida, solubilidad en ácido reducida y propiedades antimicrobianas mejoradas comprende:

(a) formar una suspensión acuosa de partículas inorgánicas, más típicamente partículas de dióxido de titanio;

(b) depositar un primer tratamiento de compuesto de silicio, tal como sílice, en las partículas centrales de óxido inorgánico, más típicamente partículas de dióxido de titanio, en donde el compuesto de silicio se añade en una sola etapa;

(c) depositar un segundo tratamiento sobre el primer tratamiento, comprendiendo dicho segundo tratamiento una sal de cinc y un aluminato de metal alcalino; y

(d) recuperar los sólidos, eliminando por lavado las especies solubles en agua y secando. Este procedimiento comprende además micronizar las partículas secadas.

Típicamente, la adición de silicio en la etapa (b) ocurre como una precipitación en húmedo a un pH entre 4 y 10, más típicamente entre 7 y 9,5, y a una temperatura entre 50°C y 100°C, y más típicamente entre 70°C y 90°C. Alternativamente, la sílice se deposita pirogénicamente en el proceso de oxidación.

Típicamente, la co-precipitación de cinc y aluminato en la etapa (c) ocurre a una temperatura entre 10°C y 90°C, y más típicamente entre 30°C y 80°C, y lo más típicamente entre 50°C y 75°C.

Después de los tratamientos de acuerdo con esta descripción, el pigmento se recupera por procedimientos conocidos, que incluyen filtración, lavado, secado, cribado y molienda en seco tal como micronización.

Composiciones de revestimiento:

Esta descripción es particularmente adecuada para producir composiciones de revestimiento, y en particular formulaciones de pintura arquitectónica o formulaciones de tinta.

Las composiciones de revestimiento preparadas a partir de colorante y el pigmento inorgánico tratado, en particular pigmento de TiO₂ tratado, que contienen bases de revestimiento tienen un rendimiento de pintura o tinta mejorado.

Base de revestimiento:

La base de revestimiento comprende una dispersión de resina y colorantes tales como las partículas inorgánicas tratadas de esta descripción. También pueden estar presentes otros aditivos conocidos por un experto en la técnica.

Resina:

La resina se selecciona del grupo que consiste en composiciones de revestimiento dispersables en agua tales como composiciones de revestimiento de látex; composiciones de revestimiento alquídicas; composiciones de

revestimiento de uretano; y composiciones de revestimiento de poliéster insaturado; y mezclas de los mismos. Por “revestimientos dispersables en agua”, como se emplea en la presente memoria, se quiere decir revestimientos para superficies destinados a la decoración o protección de un sustrato, que comprenden esencialmente una emulsión, látex, o una suspensión de un material formador de película disperso en una fase acuosa, y que comprende típicamente tensioactivos, coloides protectores y espesantes, pigmentos y pigmentos extensores, conservantes, fungicidas, estabilizantes de la congelación-fusión, agentes antiespuma, agentes para controlar el pH, auxiliares de coalescencia y otros ingredientes. Los revestimientos dispersos en agua son ilustrados por, pero no se limitan a, revestimientos pigmentados tales como pinturas de látex. Para pinturas de látex el material formador de película es un polímero de látex de acrílico, estireno-acrílico, vinilo-acrílico, etileno-acetato de vinilo, acetato de vinilo, alquídico, cloruro de vinilo, estireno-butadieno, versatato de vinilo, acetato-maleato de vinilo, o una mezcla de los mismos. Tales composiciones de revestimiento dispersas en agua son descritas por C. R. Martens en “Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings” (Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, NY, 1965). Tex-Cote® y Super-Cote®, Rhopelx®, Vinnapas® EF500 son ejemplos adicionales de composiciones de revestimiento basadas en agua que comprenden 100% de resina acrílica.

Las resinas alquídicas pueden ser poliésteres complejos ramificados y reticulados que tienen residuos de ácidos alifáticos insaturados. Las resinas de uretano comprenden típicamente el producto de reacción de un poliisocianato, usualmente diisocianato de tolueno, y un éster de alcohol polihidroxilado de ácidos de aceites secantes.

La resina está presente en la cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso en base al peso total de la composición de revestimiento. La cantidad de resina varía dependiendo de la cantidad de acabado lustroso deseado.

Colorante:

Los pigmentos inorgánicos tratados, particularmente los pigmentos de dióxido de titanio tratados descritos anteriormente, se pueden usar solos o en combinación con colorantes convencionales. Se puede usar en esta descripción cualquier colorante convencional tal como un pigmento, tinte o un tinte disperso para comunicar color a la composición de revestimiento. En una realización, de manera general, se puede añadir aproximadamente 0,1% a aproximadamente 40% en peso de pigmentos convencionales, en base al peso total de los sólidos componentes. Más típicamente, se puede añadir aproximadamente 0,1% a aproximadamente 25% en peso de pigmentos convencionales, en base al peso total de los sólidos componentes.

El componente de pigmento de esta descripción puede ser cualquiera de los pigmentos bien conocidos generalmente o mezclas de los mismos usados en formulaciones de revestimiento, como se reporta, p.ej., en Pigment Handbook, T. C. Patton, Ed., Wiley-Interscience, Nueva York, 1973. En estas composiciones se puede utilizar cualquiera de los pigmentos convencionales usados en composiciones de revestimiento, tales como los siguientes: óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, óxido de cinc y óxido de hierro, hidróxido metálico, copos de metal, tales como copos de aluminio, cromatos, tales como cromato de plomo, sulfuros, sulfatos, carbonatos, negro de humo, sílice, talco, caolín, azules y verdes de ftalocianina, organorrojitos, organogranates, pigmentos perlescentes y otros pigmentos orgánicos y tintes. Si se desea, también se pueden usar pigmentos exentos de cromato, tales como metaborato de bario, fosfato de cinc, trifosfato de aluminio y mezclas de los mismos.

Otros aditivos

Pueden estar presentes una amplia variedad de aditivos en las composiciones de revestimiento de esta descripción según sea necesario, deseable o convencional. Estas composiciones pueden comprender además diversos aditivos de pintura convencionales, tales como auxiliares de dispersión, auxiliares antideposición, auxiliares humectantes, agentes espesantes, extensores, plastificantes, estabilizantes, estabilizantes a la luz, antiespumantes, desespumantes, catalizadores, agentes mejoradores de la textura y/o agentes antifloculantes. Los aditivos para pintura convencionales son bien conocidos y se describen por ejemplo, en “C-209 Additives for Paints”, de George Innes, febrero de 1998, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia. Las cantidades de tales aditivos son optimizadas de manera rutinaria por el experto habitual en la materia para conseguir propiedades deseadas en la pintura de paredes, tales como espesor, textura, manejo y fluidez.

Las composiciones de revestimiento de la presente descripción pueden comprender diversos modificadores de la reología o aditivos de reología (tales como Acrysol®), agentes humectantes, dispersantes y/o co-dispersantes, y microbicidas y/o fungicidas. Para conseguir una resistencia a la intemperie mejorada, las presentes composiciones de revestimiento pueden comprender además absorbentes de UV (ultravioleta) tales como Tinuvin®.

Las composiciones de revestimiento de la presente descripción pueden comprender además sustancias cerámicas o elastoméricas, que son reflectantes del calor y/o infrarrojos, para proporcionar beneficios reflectantes del calor adicionales.

Preparación de la composición de revestimiento y su uso:

La presente descripción proporciona un procedimiento para preparar una composición de revestimiento, tal como una formulación de pintura, que comprende mezclar los componentes que contienen pigmento con la resina para

formar una base de revestimiento. Opcionalmente puede estar presente un vehículo. El vehículo puede ser acuoso o basado en disolvente. Típicamente estas composiciones de revestimiento pueden comprender de aproximadamente 30 a aproximadamente 55% de sólidos en peso, y típicamente aproximadamente 25% a aproximadamente 45% de sólidos en volumen. Típicamente las composiciones de revestimiento de esta descripción tienen una densidad de aproximadamente 1.090 a aproximadamente 1.426 g/l (aproximadamente 9,1 a aproximadamente 11,9 libras por galón), más típicamente aproximadamente 1.138 a aproximadamente 1.294 g/l (9,5 a aproximadamente 10,8 libras por galón). Se puede usar cualquier medio de mezcla conocido por un experto en la técnica para llevar a cabo esta mezcla. Un ejemplo de dispositivo de mezcla incluye un Dispermat® de alta velocidad, suministrado por BYK-Gardner, Columbia, MD.

Las composiciones de revestimiento de la presente descripción se pueden aplicar por cualquier medio conocido por un experto en la técnica, por ejemplo, por brocha, rodillo, pulverizadores sin aire de calidad comercial, o electrostáticamente en un revestimiento de partículas. Las composiciones de revestimiento presentadas en la presente memoria se pueden aplicar tantas veces como sea necesario para conseguir un revestimiento suficiente sobre la superficie revestida, por ejemplo, una pared exterior. Típicamente, estas composiciones de revestimiento se pueden aplicar de aproximadamente 0,05 mm (2 miles) a aproximadamente 0,25 mm (10 miles) de grosor de película en húmedo, lo que es equivalente a de aproximadamente 0,025 a aproximadamente 0,127 mm (aproximadamente 1 a aproximadamente 5 miles) de grosor de película en seco.

Las composiciones de revestimiento presentadas en la presente memoria se pueden aplicar directamente a superficies o aplicar después de que las superficies sean revestidas primero con imprimaciones conocidas por un experto en la técnica.

Las composiciones de revestimiento de esta descripción pueden ser una pintura, y la pintura se puede aplicar a una superficie seleccionada del grupo que consiste en material de construcción, pieza de automóvil, bien deportivo, tela para tiendas de campaña, lona, geomembrana, asiento de estadio, mueble de jardín y material de techado.

Los pigmentos tratados esta descripción pueden ser de particular valor en aplicaciones de techado frío donde se desea tanto una durabilidad más alta como un L* más alto por un crecimiento de moho reducido.

Los ejemplos que siguen, descriptivos de realizaciones ilustrativas y típicas de la presente descripción, no pretenden limitar el alcance de la descripción. Se pueden emplear diversas modificaciones, construcciones alternativas y equivalentes sin apartarse del espíritu real y alcance de las reivindicaciones adjuntas. En una realización, las películas de revestimiento pueden estar sustancialmente exentas de otros colorantes convencionales y contener únicamente los pigmentos de dióxido de titanio tratados de esta descripción.

En los ejemplos que siguen, los resultados de los ensayos se obtuvieron mediante los procedimientos descritos a continuación.

Durabilidad hasta desintegración en polvo y decoloración

La durabilidad de un pigmento se mide usualmente como la resistencia a la desintegración en polvo en ensayos de exposición a exteriores a largo plazo (por ejemplo, 2 años) de pinturas que contienen el pigmento. La degradación a polvo/decoloración de pinturas exteriores que contienen pigmentos de TiO₂ es atribuida en parte a la acción catalítica de la superficie del TiO₂ en la oxidación del aglutinante orgánico en presencia de radiación ultravioleta, oxígeno y vapor de agua (H. B. Clark, "Titanium Dioxide Pigments", Treatise on Coatings, Vol. 3, Pigments, Marcel Dekker, 1975). En los siguientes ejemplos, se midió la reactividad ultravioleta de pigmentos de TiO₂ por el método anterior. Típicamente una durabilidad a polvo y decoloración semiduradera es mayor que aproximadamente 20, una durabilidad a polvo y decoloración duradera es mayor que aproximadamente 30, un pigmento superduradero tiene una durabilidad a polvo y decoloración mayor que aproximadamente 35, y un pigmento más superduradero tiene una durabilidad a polvo y decoloración mayor que aproximadamente 45.

Brillo alquídico

Se determinó el efecto comparativo de un pigmento de TiO₂ sobre el brillo de una capa de pintura preparando pinturas con el pigmento seco de esta descripción y con pigmentos estándar. Las muestras de pigmento se dispersaron en un vehículo alquídico y la dispersión se amasó en un molino de arena y se redujo con resinas hasta consistencia de pulverización. Se pintaron por pulverización paneles de aluminio usando un equipo de pulverización automático en condiciones controladas para producir un grosor y características superficiales de película uniformes. Después, las películas de pintura se cocieron. Finalmente, se determinó el brillo midiendo la reflectancia a 20 grados de los paneles con un medidor de brillo Hunterlab D-48-7 y calculando el brillo en relación a valores de reflectancia de patrones.

Brillo de emulsión

El brillo de emulsión (TFW-182) se determinó preparando una formulación de pintura en emulsión usando una muestra en suspensión producida a partir de 76,5% de sólidos de TiO₂ en agua. Se deben usar 100 gramos de lote maestro de brillo de emulsión basado en resina de emulsión acrílica (Primal AC-388, de Rohm & Haas, una filial de

5 Dow Chemicals, Midland, Michigan) (27% de Concentración en Volumen de Pigmento). La pintura se produjo mezclando 100 gramos de lote maestro, 40,3 gramos de suspensión y 0,7 gramos de agua. Se hicieron dibujos con la pintura en paneles negros de PVC, se secaron los paneles durante 3 horas en una vitrina de temperatura constante y humedad constante (CTCH, por sus siglas en inglés), y se midió el brillo a 60 grados usando un medidor de brillo Hunter (disponible en Hunter Laboratories, Reston, Va.), y el brillo se calculó en relación a valores de reflectancia de patrones.

Solubilidad en ácido

La solubilidad en ácido se determina como la cantidad de pigmento que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y caliente.

10 Se puso una pequeña muestra de pigmento en ácido sulfúrico caliente (aproximadamente 175°C) y se digirió durante una hora. Después se diluyó la muestra con una cantidad medida de agua y todo el material en partículas se retiró por filtración. Después se puso una muestra medida del filtrado en un matraz volumétrico. Se añadió peróxido de hidrógeno al matraz para asegurar que todos los iones de titanio estaban en el estado de oxidación apropiado para que su concentración fuera determinada espectrofotométricamente a 400 nm. Después se llenó el matraz hasta 15 completar su volumen con ácido sulfúrico al 10%. Se midió la absorbancia frente a un blanco que contenía la misma cantidad de peróxido de hidrógeno que la que se añadió a la muestra en ácido sulfúrico al 10%. El tanto por ciento de dióxido de titanio se leyó en una curva de calibración preparada a partir de patrones conocidos. Típicamente, una partícula de pigmento semiduradera tiene una solubilidad en ácido menor que aproximadamente 15, un pigmento duradero tiene una solubilidad en ácido menor que aproximadamente 9, y un pigmento superduradero tiene una 20 solubilidad en ácido menor que aproximadamente 6.

Ejemplos

La descripción será entendida mejor con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos. Las propiedades de los pigmentos preparados como en los ejemplos, y las de varios pigmentos comerciales, por comparación, se muestran en las Tablas. Todos los porcentajes son en base a peso.

25 Ejemplo Comparativo 1:

Se añadieron 18,93 litros (cinco galones) de suspensión de TiO_2 en una concentración de ~325 gramos por litro a un tanque pequeño agitado. Se ajustó el pH a 9,5 usando sosa cáustica al 20%. Se calentó la suspensión hasta 90°C. Se añadió disolución de silicato de sodio al tanque pequeño agitado a lo largo de un periodo de 30 minutos en una cantidad suficiente para añadir 5,6% de SiO_2 . El pH se mantuvo en 9,5 usando ácido clorhídrico diluido. El material 30 se agitó durante 30 minutos. La suspensión se enfrió hasta 75°C con tiempo y hielo. Se disminuyó el pH a 8,2 usando ácido clorhídrico. Se añadió disolución de aluminato de sodio al tanque pequeño agitado a lo largo de un periodo de 60 minutos en una cantidad suficiente para añadir 1,2% de Al_2O_3 . El pH se mantuvo en 8,2 con HCl diluido. El material se agitó durante 30 minutos. El material se filtró, se secó, se cribó y se micronizó. Se midió en el pigmento la solubilidad en ácido, y la estabilidad a la luz laminada en 72 horas. El pigmento se constituyó en pintura y se ensayó el brillo de emulsión (TFW-182) como se describió anteriormente. 35

Ejemplo Comparativo 2:

Se añadieron 18,93 litros (cinco galones) de suspensión de TiO_2 en una concentración de ~325 gramos por litro a un tanque pequeño agitado. Se ajustó el pH a 9,5 usando sosa cáustica al 20%. Se calentó la suspensión hasta 90°C. Se añadió disolución de silicato de sodio al tanque pequeño agitado a lo largo de un periodo de 30 minutos en una 40 cantidad suficiente para añadir 5,6% de SiO_2 a la vez que se añadía simultáneamente cloruro de cinc en una cantidad suficiente para añadir 0,3% de ZnO para formar un vidrio de silicato de cinc. El pH se mantuvo en 9,5 usando ácido clorhídrico diluido. El material se agitó durante 30 minutos. La suspensión se enfrió hasta 75°C con tiempo y hielo. Se disminuyó el pH a 8,2 usando ácido clorhídrico. Se añadió disolución de aluminato de sodio al tanque pequeño agitado a lo largo de un periodo de 60 minutos en una cantidad suficiente para añadir 1,2% de 45 Al_2O_3 . El pH se mantuvo en 8,2 con HCl diluido. El material se agitó durante 30 minutos. El material se filtró, se secó, se cribó y se micronizó. Se midió en el pigmento la solubilidad en ácido. El pigmento se constituyó en pintura y se ensayó el brillo de emulsión (TFW-182) como se describió anteriormente.

Ejemplo 1:

50 Se añadieron 18,93 litros (cinco galones) de suspensión de TiO_2 en una concentración de ~325 gramos por litro a un tanque pequeño agitado. Se ajustó el pH a 9,5 usando sosa cáustica al 20%. Se calentó la suspensión hasta 90°C. Se añadió disolución de silicato de sodio al tanque pequeño agitado a lo largo de un periodo de 30 minutos en una cantidad suficiente para añadir 5,6% de SiO_2 . El pH se mantuvo en 9,5 usando ácido clorhídrico diluido. El material se agitó durante 30 minutos. La suspensión se enfrió hasta 75°C con tiempo y hielo. Se disminuyó el pH a 8,2 usando ácido clorhídrico. Se añadió disolución de aluminato de sodio al tanque pequeño agitado a lo largo de un 55 periodo de 60 minutos en una cantidad suficiente para añadir 1,2% de Al_2O_3 . Simultáneamente, se añadió una disolución de cloruro de cinc en una cantidad suficiente para añadir 0,3% de ZnO . El pH se mantuvo en 8,2 con HCl diluido. El material se agitó durante 30 minutos. El material se filtró, se secó, se cribó y se micronizó. Se midió en el

pigmento la solubilidad en ácido. El pigmento se constituyó en pintura y se ensayó el brillo de emulsión (TFW-182) como se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2:

- 5 Se repitió el Ejemplo 1 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 0,5% de ZnO. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3:

Se repitió el Ejemplo 1 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 1,0% de ZnO. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4:

- 10 Se repitió el Ejemplo 1 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 1,5% de ZnO. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Resultados para los Ejemplos Comparativos 1-2 y los Ejemplos 1-4:

- 15 Las pinturas producidas en los seis ejemplos anteriores se aplicaron sobre tableros, y se expusieron al exterior mirando al norte para potenciar el crecimiento de moho. Se tomaron imágenes digitales de los tableros después de 18 meses de exposición y se analizaron en cuanto a decoloración usando un Hunter Labscan para medir la blancura (L^*) como un representante de la decoloración debida al crecimiento de moho. Los datos mostraron que la L^* de las muestras producidas en los dos ejemplos comparativos fue estadísticamente más baja que la L^* de las cuatro muestras con cinc co-precipitado con la alúmina.

- 20 También se midió la solubilidad en ácido y la durabilidad hasta desintegración en polvo y decoloración en los pigmentos producidos en los ejemplos anteriores. Los resultados para estos se dan a continuación:

Tabla 1

Ejemplo	Solubilidad en ácido	Polvo y decoloración	Brillo	L^* a los 18 meses
C1	5,4	39	19,3	73,2
C2	5,3	44	18,1	71,9
1	4,1	40	18,9	73,7
2	3,6	47	18,4	74,7
3	3,2	45	20,6	72,9
4	3,1	45	20,1	77,4

Ejemplo Comparativo 3:

Se repitió el Ejemplo Comparativo 1 con las siguientes excepciones: la disolución de silicato de sodio se añadió en una cantidad suficiente para añadir 3% de SiO_2 . La disolución de aluminato de sodio se añadió en una cantidad suficiente para añadir 1,3% de Al_2O_3 . Los resultados se muestran en la Tabla 2.

- 25 Ejemplo 5:

Se repitió el Ejemplo Comparativo 3 con la siguiente excepción: simultáneamente con la adición de la disolución de aluminato de sodio, se añadió una disolución de cloruro de cinc en una cantidad suficiente para añadir 1,6% de ZnO. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6:

- 30 Se repitió el Ejemplo 5 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 2,3% de ZnO. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 7:

Se repitió el Ejemplo 5 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 3,6% de ZnO. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

- 35 Resultados para el Ejemplo Comparativo 3 y los Ejemplos 5-7:

Las pinturas producidas en los ejemplos anteriores se aplicaron sobre tableros, y se expusieron al exterior mirando al norte para potenciar el crecimiento de moho. Se tomaron imágenes digitales de los tableros después de 18 meses

de exposición y se analizaron en cuanto a decoloración usando un Hunter Labscan para medir la blancura (L^*) como un representante de la decoloración debida al crecimiento de moho. Los datos mostraron que la L^* de la muestra producida en el ejemplo comparativo fue estadísticamente más baja que la L^* de las tres muestras con cinc co-precipitado con la alúmina.

Tabla 2

Ejemplo	Solubilidad en ácido	Polvo y decoloración	Brillo	L^* a los 18 meses
C3	5,8	24	27,0	71,9
5	3,2	35	27,7	75,5
6	2,8	47	25,4	76,9
7	2,6	43	19,8	74,2

5 Ejemplo Comparativo 4:

Se mezclaron 5.000 gramos de TiO_2 que contenían 2% de SiO_2 añadida pirogénicamente con 15 litros de agua y se añadieron a un tanque pequeño agitado. Se ajustó el pH a 8,2 usando sosa cáustica al 20%. Se calentó la suspensión hasta 75°C. Se añadió disolución de aluminato de sodio al tanque pequeño agitado a lo largo de un periodo de 60 minutos en una cantidad suficiente para añadir 1,3% de Al_2O_3 . El pH se mantuvo en 8,2 con HCl diluido. El material se agitó durante 30 minutos. El material se filtró, se secó y se cribó. Se midió en el pigmento la solubilidad en ácido. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 8:

Se repitió el Ejemplo Comparativo 4 con la siguiente excepción: simultáneamente con la adición de la disolución de aluminato de sodio, se añadió una disolución de cloruro de cinc en una cantidad suficiente para añadir 1,0% de ZnO . Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Solubilidad en ácido
C4	12,7
8	10,3

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende una partícula inorgánica tratada que tiene fotoactividad reducida y propiedades antimicrobianas mejoradas, en donde la partícula inorgánica tratada comprende:
 - a. una partícula central inorgánica;
 - 5 b. un primer tratamiento de un compuesto de silicio, en donde el compuesto de silicio se añade en una sola etapa; y
 - c. un segundo tratamiento que comprende óxido de cinc y alúmina co-precipitados.
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que comprende además una resina.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en donde la resina es acrílico, estireno-acrílico, vinilo-acrílico, etileno-acetato de vinilo, acetato de vinilo, alquídica; cloruro de vinilo, estireno-butadieno, versatato de vinilo, acetato-maleato de vinilo, o una mezcla de los mismos, preferiblemente en donde la resina alquídica es un poliéster complejo ramificado o reticulado que tiene residuos de ácido alifático insaturado.
- 10 4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la resina es una resina de uretano.
5. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en donde la resina está presente en la cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 % en peso, en base al peso total de la composición de revestimiento.
- 15 6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la partícula central inorgánica es ZnS, TiO₂, CaCO₃, BaSO₄, ZnO, MoS₂, sílice, talco o arcilla.
7. La composición de revestimiento de la reivindicación 6, en donde la partícula central inorgánica es dióxido de titanio.
- 20 8. La composición de revestimiento de la reivindicación 6, en donde el compuesto de silicio es sílice, preferiblemente en donde la sílice es sílice añadida pirogénicamente o bien en donde la sílice se aplica usando tratamiento en húmedo.
9. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el compuesto de silicio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso, en base al peso total de la partícula central de dióxido de titanio.
- 25 10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la alúmina está presente en la cantidad de aproximadamente 0,05% a 20% en peso, calculada como Al₂O₃, y en base al peso total de la partícula central inorgánica.
11. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el óxido de cinc está presente en la cantidad de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5% en peso, en base al peso total de la partícula central inorgánica.
- 30 12. La composición de revestimiento de la reivindicación 7, en donde la partícula de dióxido de titanio tiene una desintegración en polvo y decoloración mayor que aproximadamente 20.
13. La composición de revestimiento de la reivindicación 7, en donde la partícula de dióxido de titanio tiene una solubilidad en ácido menor que aproximadamente 15.
14. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la composición de revestimiento es una pintura.
- 35 15. Un revestimiento seco preparado a partir de una composición de revestimiento que comprende un pigmento inorgánico tratado, en donde el pigmento inorgánico tratado comprende:
 - a. una partícula central inorgánica;
 - b. un primer tratamiento de un compuesto de silicio, en donde el compuesto de silicio se añade en una sola etapa; y
 - 40 c. un segundo tratamiento que comprende óxido de cinc y alúmina co-precipitados.