

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 236**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 12731852 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2726555**

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

30 Prioridad:

28.06.2011 US 201161501804 P

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

17.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MUSICK, CHARLES DAVID

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 554 236 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 poliméricas

Antecedentes de la descripción5 **Campo de la descripción**

Esta descripción se refiere a un pigmento de óxido inorgánico, y en particular a pigmento de dióxido de titanio, TiO₂, adecuado para uso en composiciones poliméricas.

Descripción de la técnica relacionada

10 Los polímeros de alto peso molecular, por ejemplo, polímeros hidrocarbonados y poliamidas, se extruyen en estado fundido hasta estructuras conformadas tales como tubo, tubería, revestimiento de cable o película por procedimientos bien conocidos en donde un tornillo rotatorio empuja un fundido de polímero viscoso a través de un cañón de un extrusor hacia una boquilla en la que el polímero es conformado hasta la forma deseada, y posteriormente es enfriado y solidificado hasta un producto, esto es, el extrudado, que tiene la forma general de la boquilla. En procedimientos de soplado de película, según emerge un tubo de plástico extruido de la boquilla, el tubo es inflado continuamente mediante aire, enfriado, aplastado mediante rodillos y enrollado en rodillos posteriores.

15 Se añaden polvos inorgánicos a los polímeros. En particular, se añaden pigmentos de dióxido de titanio a polímeros para comunicar blancura y/o opacidad al artículo acabado. Para impartir otras propiedades a la pieza moldeada o película, se incorporan aditivos adicionales en la etapa de procesamiento. Lo que se necesita es un dióxido de titanio que tenga múltiples propiedades asociadas con él.

20 La solicitud de patente internacional WO 95/10940 describe una composición antimicrobiana que comprende partículas centrales de óxidos inorgánicos, tales como TiO₂, que comprenden una primera y segunda capa.

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

25 Un método típico para combinar partículas de pigmento inorgánico y polímeros utiliza dejar caer el pigmento y el polímero a través de un tubo de alimentación en el cañón de alimentación o en el dispositivo lateral de llenado de un extrusor desde el que son combinados después. Alternativamente, las partículas inorgánicas pueden ser dejadas caer con el polímero en la cavidad de un mezclador rotacional tal como un Banbury.

Existe una necesidad de un procedimiento para la adición de sílice, alúmina y óxido de cinc a los pigmentos de dióxido de titanio que proporcione fotoestabilidad mejorada y actividad microbiana reducida.

30 **Compendio de la descripción**

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

(c) un segundo tratamiento que comprende óxido de cinc y alúmina co-precipitados.

40 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".

50 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 comprenden partículas centrales inorgánicas inertes, 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, puede deslustrar 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 alta dispersión de la luz, 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 isoeléctrico, y pueden tender a ser difíciles de dispersar en materiales orgánicos. El punto isoeléctrico representa el pH en el que la superficie de una partícula lleva carga eléctrica cero. El control del punto isoeléctrico 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.

5 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

10 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.

15 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

20 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.

25 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.

El procedimiento para formar una partícula inorgánica tratada, más típicamente una partícula de dióxido de titanio, que tiene fotoestabilidad mejorada y propiedades antimicrobianas mejoradas comprende:

- (a) formar una suspensión acuosa de partículas inorgánicas, más típicamente partículas de dióxido de titanio;
- 30 (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
- 35 (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.

40 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.

45 Se pueden añadir al pigmento en el procedimiento anterior agentes adicionales conocidos por los expertos en la técnica para mejorar el procesamiento del polímero. Algunos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, compuestos orgánicos tales como trietanolamina, trimetiloetano o trimetilolpropano, u organosilanos tales como octiltrietoxisilano.

Composición polimérica/Fundidos poliméricos:

En una composición polimérica/fundido, el polímero procesable en estado fundido que se puede emplear junto con la partícula tratada de esta descripción comprende un polímero de alto peso molecular.

50 Los polímeros útiles en esta descripción son polímeros procesables en estado fundido de alto peso molecular. Por "alto peso molecular" se pretende describir polímeros que tienen un valor de índice de fusión de 0,1 a 50, típicamente de 2 a 10, medido por el método ASTM D1238-98. Por "procesables en estado fundido" se pretende describir un polímero que puede ser extruido o convertido de otro modo en artículos conformados mediante una etapa que implica obtener el polímero en un estado fundido.

Los polímeros que son adecuados para el uso en esta descripción incluyen, a modo de ejemplo pero no limitados a los mismos, polímeros de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen olefinas tales como polietileno, polipropileno, polibutileno, y copolímeros de etileno con olefinas superiores tales como alfa-olefinas que contienen 4 a 10 átomos de carbono o acetato de vinilo; vinilos tales como poli(cloruro de vinilo), poli(ésteres vinílicos) tales como poli(acetato de vinilo), poliestireno, homopolímeros y copolímeros acrílicos; fenólicos; alquidos; resinas amino; resinas epoxi; poliamidas, poliuretanos; resinas fenoxi, polisulfonas; policarbonatos; poliésteres y poliésteres clorados; poliéteres; resinas de acetal; poliimidaz; y polioxiéteres. También están contempladas mezclas de polímeros.

Los polímeros adecuados para el uso en la presente descripción también incluyen diversos cauchos y/o elastómeros, polímeros naturales o bien sintéticos basados en copolimerización, injerto o mezcla física de diversos monómeros de dieno con los polímeros mencionados anteriormente, todos conocidos generalmente en la técnica.

Típicamente, el polímero se puede seleccionar del grupo que consiste en poliolefina, poli(cloruro de vinilo), poliamida y poliéster, y mezclas de estos. Son polímeros más típicamente usados las poliolefinas. Los polímeros más típicamente usados son poliolefinas seleccionadas del grupo que consiste en polietileno, polipropileno y mezclas de los mismos. Un polímero de polietileno típico es polietileno de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad.

Otros aditivos

Pueden estar presentes una amplia variedad de aditivos en la composición polimérica producida por el procedimiento de esta descripción según sea necesario, deseable o convencional. Tales aditivos incluyen auxiliares de procesamiento de polímeros tales como fluoropolímeros, fluoroelastómeros, etc., catalizadores, iniciadores, antioxidantes (p.ej., fenol impedido tal como hidroxitolueno butilado), agente de soplado, estabilizadores de la luz ultravioleta (p.ej., estabilizadores de la luz de aminas impedidas o "HALS"), pigmentos orgánicos que incluyen pigmentos tintoriales, plastificantes, agentes antibloqueo (p.ej., arcilla, talco, carbonato de calcio, sílice, aceite de silicona y similares), agentes de nivelación, retardantes de llama, aditivos anticraterización, y similares.

Preparación de la composición polimérica

La presente descripción proporciona un procedimiento para preparar una composición polimérica de alto peso molecular, que contiene partículas. Típicamente, en este procedimiento, la partícula inorgánica, tal como dióxido de titanio, puede ser tratada en superficie de acuerdo con esta descripción. Esta etapa se puede realizar por cualesquiera medios conocidos por los expertos en la técnica. Puede ser adecuada una mezcla tanto en seco como en húmedo. En la mezcla en húmedo, la partícula puede ser suspendida o disuelta en un disolvente y mezclada posteriormente con los otros ingredientes.

En una realización de la descripción, la partícula tratada puede ser puesta en contacto con un primer polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular. Se pueden usar cualesquiera técnicas de composición en estado fundido, conocidas por los expertos en la técnica. De manera general, la partícula tratada, otros aditivos y el polímero procesable en estado fundido son reunidos y después mezclados en una operación de mezcla, tal como mezcla en seco, que aplica cizallamiento al fundido del polímero para formar el polímero que contiene partículas, más típicamente pigmentado. El polímero procesable en estado fundido está disponible usualmente en la forma de partículas, gránulos, pellets o cubos. Los métodos para mezclar en seco incluyen agitación en una bolsa o volteo en un recipiente cerrado. Otros métodos incluyen mezclar usando agitadores o palas. La partícula tratada y el polímero procesable en estado fundido pueden ser co-alimentados usando dispositivos de husillo, que mezclan la partícula tratada, el polímero y polímero procesable en estado fundido entre sí antes de que el polímero alcance un estado fundido. Alternativamente, los componentes pueden ser alimentados por separado en un equipo donde pueden ser mezclados en estado fundido, usando cualesquiera métodos conocidos en la técnica, que incluyen alimentadores de husillo, amasadores, mezcladores de alto cizallamiento y similares. Los métodos típicos usan mezcladores Banbury, extrusores de husillo único y doble, y mezcladores híbridos continuos.

Las temperaturas de procesamiento dependen del polímero y el método de mezcla usado, y son bien conocidas por los expertos en la técnica. La intensidad de mezcla depende de las características del polímero.

La composición polimérica que contiene partículas tratadas producida por el procedimiento de esta descripción es útil en la producción de artículos conformados. La cantidad de partícula presente en la composición polimérica que contiene partículas y el artículo polimérico conformado variará dependiendo de la aplicación de uso final. Sin embargo, típicamente, la cantidad de partícula en la composición polimérica oscila de aproximadamente 30 a aproximadamente 90% en peso, en base al peso total de la composición, típicamente, aproximadamente 50 a aproximadamente 80% en peso. La cantidad de partícula en un uso final, tal como un artículo conformado, por ejemplo, una película polimérica, puede oscilar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% en peso, y es típicamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso, más típicamente aproximadamente 5 a aproximadamente 10% en peso.

Un artículo conformado se produce típicamente mezclando en estado fundido el polímero que contiene partículas tratadas que comprende un primer polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular, con un segundo polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular para producir el polímero que se puede usar para

5 formar el artículo acabado de fabricación. La composición polimérica que contiene partículas tratadas y el segundo polímero de alto peso molecular son mezclados en estado fundido, usando cualesquiera medios conocidos en la técnica, descritos anteriormente en la presente memoria. En este procedimiento, se usan comúnmente extrusores de doble husillo. Están disponibles extrusores de doble husillo corrotatorios en Werner and Pfleiderer. El polímero mezclado en estado fundido es extruido para formar un artículo conformado.

10 Las partículas inorgánicas tratadas de acuerdo con la descripción son capaces de ser dispersadas por todo el fundido del polímero. Típicamente la partícula inorgánica tratada puede ser dispersada uniformemente por todo el fundido del polímero. Tales partículas pueden exhibir algún grado menor de aglomeración dentro del polímero. Una cantidad menor de las partículas también pueden migrar a la superficie del fundido del polímero, pero cualquier migración tal no sería hasta un punto suficiente para que la partícula fuera calificada como material activo en superficie tal como un agente antibloqueo.

En una realización, la descripción se refiere a una composición polimérica que se puede usar como lote maestro. Cuando se usa como lote maestro, el polímero puede proporcionar atributos tanto de opacidad como de viscosidad a una mezcla polimérica que se puede utilizar para formar artículos conformados.

15 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 poliméricas pueden estar sustancialmente exentas de otros colorantes convencionales y contener únicamente los pigmentos de dióxido de titanio tratados de esta descripción.

20 Métodos de ensayo

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

Ensayo del amarilleo en Nujol

Este ensayo determina la resistencia al amarilleo en plásticos, una medida de la decoloración fotoquímica.

25 Se preparó un lote maestro de medio de ensayo combinando 100 gramos de Nujol, 2 gramos de hidroxitolueno butilado (BHT), 2 gramos de Tinuvin 770, un antioxidante de amina impedida comercial, y 10 gramos de Vaselina para espesar. Se calentaron 1,2 gramos de lote maestro con 0,64 gramos del pigmento de TiO_2 hasta una dispersión uniforme.

30 Se usó una rasqueta para formar una fina película del material compuesto lote maestro/pigmento en un portaobjetos de microscopio. Los componentes de color L^* , A^* y B^* se midieron usando un espectrocolorímetro Lab-Scan. La película se expuso a 24 horas de radiación ultravioleta en una caja cerrada de temperatura controlada. Después se midieron los componentes de color. El cambio en b^* es una medida de la estabilidad del amarilleo. Cuanto más bajo es el valor de delta b^* más fotoestable es el pigmento. Los pigmentos fotoestables disponibles en el mercado para aplicaciones de plásticos tienen un valor de amarilleo en Nujol menor que 3.

35 Brillo de emulsión

40 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 TiO_2 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 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.

45 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.

Ejemplo Comparativo 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 4,3% 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 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 el amarilleo en Nujol. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 Ejemplo 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 4,3% de SiO_2 . El pH se mantuvo en 9,5 con 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 Al_2O_3 . Simultáneamente, se añadió una disolución de cloruro de cinc en una cantidad suficiente para añadir 1,5% 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 el amarilleo en Nujol. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2:

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

Ejemplo 3:

20 Se repitió el Ejemplo 1 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 1.

Tabla 1

Ejemplo	% de ZnO	Amarilleo en Nujol
C1	0	3,8
1	1,5	1,3
2	2,1	1,0
3	3,6	0,9

Ejemplo Comparativo 2:

25 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 . El pigmento se constituyó en una formulación de pintura TFW-182. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 4:

30 Se repitió el Ejemplo Comparativo 2 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 5:

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 6:

35 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.

Resultados para el Ejemplo Comparativo 2 y los Ejemplos 4-6:

40 Las pinturas producidas en los cuatro 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 (L^* disminuido con el tiempo equivale

a crecimiento de moho aumentado). 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	% de ZnO	L* media
C2	0	71,9
4	1,5	75,5
5	2,3	76,9
6	3,6	74,2

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende una partícula inorgánica tratada que tiene fotoestabilidad mejorada 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 polimérica de la reivindicación 1, que comprende además un polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular.
- 10 3. La composición polimérica de la reivindicación 2, en donde el polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular se selecciona del grupo que consiste en polímero de monómeros etilénicamente insaturados; copolímero de etileno con olefinas superiores; polímero de vinilo, poli(éster vinílico); poliestireno; homopolímero acrílico; copolímero acrílico; polímero fenólico; polímero alquídico; resina amino; resina epoxi, poliamida, poliuretano; resina fenoxi, polisulfona; policarbonato; poliéster y poliéster clorado; poliéter; resina de acetal; poliimida; polioxietilenos; caucho, elastómero; polímero natural o sintético basado en copolimerización, injerto o mezcla física de diversos monómeros de dieno; y mezclas de los mismos.
- 15 4. La composición polimérica de la reivindicación 3, en donde el polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular se selecciona del grupo que consiste en poliolefina, poli(cloruro de vinilo), poliamida, poliéster y mezclas de los mismos.
- 20 5. La composición polimérica de la reivindicación 4, en donde el polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular es poliolefina, preferiblemente en donde la poliolefina se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polipropileno y mezclas de los mismos.
6. La composición polimérica de la reivindicación 1, que comprende además aditivos seleccionados del grupo que consiste en auxiliar de procesamiento de polímeros, catalizador, iniciador, antioxidante, agente de soplado, estabilizador de la luz ultravioleta, pigmento orgánico, plastificante, agente antibloqueo, agente de nivelación, retardante de llama, y aditivo anticraterización.
- 25 7. La composición polimérica de la reivindicación 2, en donde la partícula inorgánica tratada está presente en la cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 90% en peso, en base al peso total de la composición polimérica.
- 30 8. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde la partícula central inorgánica es ZnS, TiO₂, CaCO₃, BaSO₄, ZnO, MoS₂, sílice, talco o arcilla.
9. La composición polimérica de la reivindicación 8, en donde la partícula central inorgánica es dióxido de titanio.
10. La composición polimérica de la reivindicación 1, 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.
- 35 11. La composición polimérica de la reivindicación 9, 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.
12. La composición polimérica de la reivindicación 9, en donde la alúmina está presente en la cantidad de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 20% en peso, calculada como Al₂O₃, y en base al peso total de la partícula central de dióxido de titanio.
- 40 13. La composición polimérica de la reivindicación 9, 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 de dióxido de titanio.
14. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde la partícula inorgánica tratada tiene un amarilleo en Nujol menor que aproximadamente 3,0, preferiblemente menor que aproximadamente 1,5.
- 45 15. Una pieza preparada a partir de una composición polimérica, en donde la composición polimérica comprende un pigmento inorgánico tratado, en donde el pigmento inorgánico tratado comprende un pigmento inorgánico que comprende un área superficial de pigmento de aproximadamente 30 a aproximadamente 75 m²/g; en donde la superficie del pigmento se trata con un agente de tratamiento orgánico que comprende un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina, presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,5%, y en donde el pigmento inorgánico tratado tiene un RHI (índice de agujero de rata, siglas en inglés) de aproximadamente 7 a aproximadamente 11.
- 50