

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 602**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 12731851 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2726554**

54 Título: **Partícula inorgánica tratada**

30 Prioridad:

28.06.2011 US 201161501800 P

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

19.01.2016

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 2 556 602 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

Partícula inorgánica tratada

Campo de la descripción

- 5 Esta descripción se refiere a una partícula inorgánica, en particular una partícula de pigmento de óxido inorgánico, y más particularmente un pigmento de dióxido de titanio, TiO_2 , adecuado para uso en revestimientos, plástico y laminados.

Antecedentes de la descripción

- 10 Los pigmentos de dióxido de titanio se preparan usando el procedimiento del cloruro o bien el procedimiento del sulfato. En la preparación de pigmentos de dióxido de titanio por el procedimiento del cloruro en fase de vapor, se hace reaccionar tetracloruro de titanio, TiCl_4 , con un gas que contiene oxígeno a temperaturas que oscilan de aproximadamente 900°C a aproximadamente 1.600°C , la suspensión gaseosa caliente resultante de partículas de TiO_2 y cloro libre es descargada del reactor y debe ser enfriada rápidamente por debajo de aproximadamente 600°C , por ejemplo, haciéndola pasar a través de un conducto, es decir, un tubo, donde tiene lugar el crecimiento de las partículas de pigmento de dióxido de titanio y la aglomeración de dichas partículas.

- 15 Se conoce añadir diversas sustancias, tales como compuestos de silicio y compuestos de aluminio, a los reaccionantes a fin de mejorar las propiedades pigmentarias del producto final. Se sabe que compuestos de silicio añadidos como revestimiento a las partículas de TiO_2 reducen la fotoactividad de las partículas de TiO_2 y mejoran la durabilidad de las pinturas producidas a partir de tales pigmentos. Se sabe que compuestos de alúmina mejoran la dispersabilidad de los pigmentos producidos.

- 20 La solicitud de patente internacional WO 95/10940 describe una composición antimicrobiana que comprende partículas centrales inorgánicas, 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 un segundo revestimiento.

- 25 Existe una necesidad de un procedimiento para la adición de sílice, aluminio y cinc a pigmentos de óxidos inorgánicos, y en particular pigmentos de dióxido de titanio, que proporcione mejoras en las propiedades necesitadas para preparar revestimientos, plástico y laminados mejorados.

Compendio de la descripción

- 30 En un primer aspecto, esta descripción proporciona una partícula inorgánica tratada, típicamente una partícula de pigmento inorgánico, y más típicamente una partícula de dióxido de titanio, que tiene fotoactividad reducida y propiedades antimicrobianas mejoradas, que 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.

- 35 En un segundo aspecto, esta descripción proporciona un procedimiento para formar una partícula inorgánica tratada, más típicamente una partícula de dióxido de titanio que tiene fotoactividad reducida, solubilidad en ácido más baja, y propiedades antimicrobianas mejoradas, que comprende:

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

- 40 (b) depositar un primer tratamiento de un compuesto de silicio, tal como sílice, sobre las partículas inorgánicas, 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 óxido de cinc y alúmina co-precipitados; y

- 45 (d) recuperar los sólidos, eliminar por lavado las especies solubles en agua y secar. Este procedimiento comprende además micronizar las partículas secadas.

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 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 centrales inorgánicas 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 co-precipitados. 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 núcleo, 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 la industria de los laminados.

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 óxido de cinc y alúmina co-precipitados; y
- (d) recuperar los sólidos, eliminar por lavado las especies solubles en agua y secar. 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 como parte de la oxidación en fase de vapor de TiCl_4 .

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.

Los pigmentos tratados de esta descripción son útiles en aplicaciones de revestimiento y polímeros y suspensiones de papel. Estos también pueden ser de particular valor en aplicaciones de techados fríos donde se desea tanto durabilidad más alta como L* más alto por crecimiento de moho reducido.

Ensayos

En los ejemplos que siguen, los resultados de ensayo se obtuvieron por 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, y un pigmento superduradero tiene una durabilidad a polvo y decoloración mayor que 35, y un pigmento más superduradero tiene una durabilidad a polvo y decoloración mayor que 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 los 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 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.

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 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 9, y un pigmento superduradero tiene una solubilidad en ácido menor que 6.

Estabilidad a la luz del laminado a 72 horas

La estabilidad a la luz del laminado a 72 horas se determina midiendo el cambio de color en un cupón laminado de papel que contiene melanina cuando es expuesto a luz UV.

ES 2 556 602 T3

Se mezcla una pequeña muestra de TiO₂ (6,0 gramos) con 60 gramos de una mezcla 50% de agua/ 50% de resina de melanina formaldehído BLTM-817 (o BLTM 806), fabricante: BTL, de Ohio, Toledo, Ohio, y la mezcla se mezcla en un Osterizer a alta velocidad durante un total de 2 minutos. Se pone una tira de papel de filtro de 2,54-1,27 cm X 17,78 cm (1-1/2" X 7") en la solución hasta llegar a estar completamente saturada. El exceso de solución se retira pasando ambas caras de la tira de papel por una varilla de vidrio. Las tiras de papel impregnadas se dejan secar durante 10 a 20 minutos y después se ponen en una estufa a 110°C durante 15 minutos. Después las tiras impregnadas se construyen en un laminado que contiene las siguientes capas para fabricación: 1) Secante, 2) Placa de prensa 3) Capa, 4) Tira de filtro impregnada superior, 5) Tira de filtro impregnada inferior, 6) Lámina blanca, 7) Cartón Kraft de 3 láminas, 8) Lámina blanca, 9) Capa, 10) Placa de prensa, 11) Secante. El laminado construido se pone en la prensa Carver precalentada durante 6 minutos a 149°C (300 °F) bajo 6,89 MPa (1.000 psi) de presión. El color de esta tira se mide mediante un Hunter Labscan para L*a*b*. Las tiras de ensayo se ponen en una máquina de intemperización con intensidad de irradiación UV ajustada a 1,1 W/m² a 420 nm. La temperatura del panel negro se ajusta a 63°C. La tira es expuesta durante 72 horas. A los 15 minutos de completar la exposición, se mide de nuevo la L*a*b*. La estabilidad a la luz del laminado a 72 horas se mide como delta E*. Delta E* se calcula como sigue:

$$\text{Delta } E^* = \text{Raíz Cuadrada } ((\text{Delta } L^*)^2 + (\text{Delta } a^*)^2 + (\text{Delta } b^*)^2)$$

Típicamente, la partícula de pigmento tiene una estabilidad a la luz menor que aproximadamente 8, más típicamente menor que aproximadamente 6, y para un laminado rápido a la luz una estabilidad a la luz típica es menor que aproximadamente 2,4.

20 Ensayo del amarilleo en Nujol

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

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 TiO₂ hasta una dispersión uniforme.

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 aproximadamente 3.

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:

Se añadieron 18,93 litros (cinco galones) de suspensión de TiO₂ 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 SiO₂. 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 Al₂O₃. 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 del laminado a 72 horas. El pigmento se preparó en pintura y se ensayó el brillo de emulsión (TFW-182) como se describió anteriormente.

Ejemplo Comparativo 2:

Se añadieron 18,93 litros (cinco galones) de suspensión de TiO₂ 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 SiO₂ mientras 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 Al₂O₃. 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 del laminado a 72 horas. El pigmento se preparó en pintura y se ensayó el brillo de emulsión (TFW-182) como se describió anteriormente.

Ejemplo 1:

5 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 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 preparó en pintura y se ensayó el brillo de emulsión (TFW-182) como se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 Ejemplo 2:

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

Ejemplo 3:

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

Ejemplo 4:

Se repitió el Ejemplo 1 con la siguiente excepción: se añadió disolución de cloruro de cinc 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:

25 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 (L^* disminuido con el tiempo es igual a crecimiento de moho aumentado). 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. Los datos de L^* a 18 meses se muestran en la Tabla 1.

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

Tabla 1

Ejemplo	Solubilidad en ácido	Polvo-decoloración	Brillo	L^* a los 18 meses
C1	5,4	39	19,3	73,2
C2	4,3	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:

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

ES 2 556 602 T3

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.

5 Ejemplo 6:

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:

10 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 3 y los Ejemplos 5-7:

15 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 las muestras producidas en el ejemplo comparativo fue estadísticamente más baja que la L^* de las tres muestras con cinc coprecipitado con la alúmina. Los datos de L^* a 18 meses se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Laminado a 72 horas

Ejemplo	Solubilidad en ácido	Estabilidad a la luz	Polvo-decoloración	Brillo	L^* a 18 meses
C3	5,8	3,61	24	27,0	71,9
5	3,2	2,46	35	27,7	75,5
6	2,8	2,24	47	25,4	76,9
7	2,6	1,76	43	19,8	74,2

Ejemplo Comparativo 4:

20 Se mezclaron 5.000 gramos de TiO_2 que contenían 2% de SiO_2 añadido pirogénicamente con 15 litros de agua y se añadieron a un tanque pequeño agitado. El pH se ajustó a 8,2 usando sosa cáustica al 20%. La suspensión se calentó 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 a 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.

25 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

Ejemplo Comparativo 5:

30 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

ES 2 556 602 T3

5 cantidad suficiente para añadir 4,3% de SiO₂. 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 Al₂O₃. 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 4.

Ejemplo 9:

10 Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo Comparativo 5 con la siguiente excepción: simultáneamente con la adición de aluminato de sodio, se añadió una disolución de cloruro de cinc en una cantidad suficiente para añadir 1,5% de ZnO.

Ejemplo 10:

Se repitió el Ejemplo 9 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 4.

Ejemplo 11:

15 Se repitió el Ejemplo 9 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 4.

Tabla 4

Ejemplo	% ZnO	Amarilleo en Nujol
C5	0	3,8
9	1,5	1,3
10	2,1	1,0
11	3,6	0,9

REIVINDICACIONES

1. Una partícula inorgánica tratada que tiene fotoactividad reducida y propiedades antimicrobianas mejoradas, que 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 partícula inorgánica tratada de la reivindicación 1, en donde la partícula central inorgánica es dióxido de titanio.
3. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 2, en donde el compuesto de silicio es sílice, silicato de cinc o borosilicato.
- 10 4. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 3, 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.
5. La partícula inorgánica tratada 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 inorgánica.
- 15 6. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 5, en donde el compuesto de silicio está presente en la cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 7% en peso, en base al peso total de la partícula central inorgánica.
7. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 1, en donde la alúmina está presente en la cantidad de aproximadamente 0,05% a 20%, preferiblemente aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20%, más preferiblemente aproximadamente 1% a aproximadamente 5% en peso, calculada como Al_2O_3 y en base al peso total de la partícula central inorgánica.
- 20 8. La partícula inorgánica tratada 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.
- 25 9. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 8, en donde el óxido de cinc está presente en la cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso, en base al peso total de la partícula central inorgánica.
10. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 2, que tiene una solubilidad en ácido menor que aproximadamente 15, preferiblemente menor que aproximadamente 9, más preferiblemente menor que aproximadamente 6.
- 30 11. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 2, que tiene una estabilidad a la luz menor que aproximadamente 8, preferiblemente menor que aproximadamente 6.
12. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 2, que tiene una desintegración en polvo y decoloración mayor que aproximadamente 20, preferiblemente mayor que aproximadamente 30, más preferiblemente mayor que aproximadamente 35, incluso más preferiblemente mayor que aproximadamente 45.
- 35 13. La partícula inorgánica tratada de la reivindicación 2, que tiene un amarilleo en Nujol menor que 3.
14. Un procedimiento para formar partículas de dióxido de titanio que tienen fotoactividad reducida y propiedades antimicrobianas mejoradas, que comprende:
 - (a) formar una suspensión acuosa de partículas centrales de dióxido de titanio;
 - (b) depositar un primer tratamiento de sílice sobre las partículas centrales de dióxido de titanio, en donde la sílice se
 - 40 añade en una sola etapa;
 - (c) depositar un segundo tratamiento sobre el primer tratamiento, comprendiendo dicho segundo tratamiento óxido de cinc y alúmina co-precipitados; y
 - (d) recuperar los sólidos, eliminar por lavado las especies solubles en agua y secar.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, que comprende además micronizar las partículas secadas.