

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 260**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)  
**C09C 3/06** (2006.01)  
**B01J 13/22** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**C08K 3/00** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**B01J 13/02** (2006.01)  
**C09C 1/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/US2012/059767**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO2013062781**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12778016 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2771410**

54 Título: **Pigmentos inorgánicos que tienen una capacidad de dispersión mejorada y su uso en composiciones de revestimiento**

30 Prioridad:

**28.10.2011 US 201161552709 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.06.2017**

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY TT, LLC (100.0%)  
116 Pine Street, 3rd Floor, Suite 320  
Harrisburg, PA 17101, US**

72 Inventor/es:

**DIEBOLD, MICHAEL PATRICK;  
KRAITER, DANIEL C.;  
RUSNAK, ERIC y  
SHIH, AGINGU**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 615 260 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 que tienen una capacidad de dispersión mejorada y su uso en composiciones de revestimiento

**Antecedentes de la discusión**

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar partículas de núcleo inorgánicas tratadas, y en particular a la preparación de partículas de óxido de titanio tratadas, que tienen una capacidad de dispersión mejorada; un procedimiento para su preparación; y su uso en composiciones de revestimiento.

Descripción de la técnica relacionada

10 Las composiciones de revestimiento de interés en la presente invención son composiciones de revestimiento dispersables en agua, tal 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 disolvente, tal como composiciones de revestimiento alquídicas; composiciones de revestimiento de uretano; y composiciones de revestimiento de poliéster insaturadas, composiciones acrílicas, de estireno acrílicas, típicamente una pintura, un  
15 revestimiento transparente, o tinte. Estos revestimientos se pueden aplicar a un sustrato por pulverización, aplicación con una brocha o rodillo o electrostáticamente, tal como revestimientos en polvo, etc. Estas composiciones de revestimiento se describen en *Outlines of Paint Technology* (Halstead Press, Nueva York, N.Y., tercera edición, 1990) y *Surface Coatings Vol. I, Raw Materials and Their Usage* (Chapman and Hall, Nueva York, N.Y., segunda edición, 1984).

20 Las partículas inorgánicas se pueden añadir a las composiciones de revestimiento. En particular, se han añadido partículas de dióxido de titanio a composiciones de revestimiento para impartir blancura y/u opacidad al artículo terminado. Sin embargo, los pigmentos de grado mate usados en algunas composiciones de revestimiento tienen mala capacidad de dispersión y son difíciles de manipular.

25 El documento de patente US 2007/028806 describe una composición de revestimiento que comprende un aglutinante formador de película y un pigmento de  $TiO_2$  revestido, en una relación en peso de pigmento a aglutinante en el intervalo de aproximadamente 0.1:100 a aproximadamente 300:100.

El documento de patente US 3.437.502 describe un pigmento de  $TiO_2$  revestido con 0,5-25% en peso de sílice densa y 0,1-10 % en peso de alúmina.

30 El documento de patente WO 93/111286 describe un procedimiento para impartir propiedades de deslustrado mejoradas a un textil polimérico.

El documento de patente WO 03/037995 describe un pigmento de  $TiO_2$  revestido con 1-4% en peso de alúmina amorfa y 3-6 % en peso de vidrio de sílice.

Existe la necesidad de partículas de núcleo inorgánicas tratadas, tal como partículas de dióxido de titanio tratadas, que tengan una capacidad de dispersión mejorada y que sean más fáciles de manejar durante el uso.

35 **Sumario de la discusión**

En un primer aspecto, la discusión proporciona un procedimiento para preparar una composición de revestimiento que comprende una partícula de núcleo inorgánica tratada, en particular una partícula de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) tratada que tiene una capacidad de dispersión mejorada, comprendiendo dicho procedimiento:

40 (a) calentar una suspensión que comprende una partícula de núcleo inorgánica de sílice porosa tratada y agua a una temperatura de como mínimo aproximadamente 90°C, más típicamente de aproximadamente 93 a aproximadamente 97°C, aún más típicamente de aproximadamente 95 a aproximadamente 97°C,y

45 (b) añadir una fuente de alúmina soluble a la suspensión de la etapa (a) mientras que se mantiene el pH a aproximadamente 8,0 a 9,5 para formar un tratamiento de la alúmina sobre la partícula de núcleo inorgánica tratada con sílice porosa; en el que la partícula de núcleo inorgánica tratada no comprende sílice densa o tratamientos de alúmina, y tiene presente sílice en la cantidad de aproximadamente 7% a aproximadamente 14% y tiene presente alúmina en la cantidad de aproximadamente 4,0% a aproximadamente 8,0%, sobre la base del peso total de la partícula de núcleo inorgánica, siendo los tratamientos de partícula a superficie de partícula sustancialmente homogéneos; y

en el que la partícula de núcleo inorgánica es un óxido de aluminio, zinc, cobre o hierro; un sulfato de calcio,

estroncio o bario; sulfuro de zinc; sulfuro de cobre, zeolita; mica; talco, caolín, mullita, carbonato cálcico o sílice.

En el primer aspecto, la partícula de núcleo inorgánica tratada, en particular partícula de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) tratado, está completamente dispersado en el agua formando una suspensión en menos de 10 minutos.

5 Por "homogéneos" se entiende que cada partícula de núcleo se ha unido a su superficie en una cantidad de alúmina y sílice tal que la variabilidad en los niveles de tratamiento entre partículas es tan bajo como para hacer que todas las partículas interaccionan con moléculas de agua, disolvente o dispersivos de la misma manea (esto es todas las partículas interaccionan con su ambiente químico de manera común y en cuantía común).

10 Por "completamente dispersivo" se entienden que todos los aglomerados formados en el tratamiento en húmedo y/o procedimientos en secado se han reducido a partículas individuales o grupos pequeños de partículas (agregados) que se crean en la etapa de formación de partículas en la fabricación de pigmento.

15 En un aspecto, la sílice se aplica por depósito de sílice pirógena sobre una partícula de núcleo inorgánico pirogénico, en particular partícula de dióxido de titanio pirogénico (TiO<sub>2</sub>), o por co-oxigenación de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, o por depósito por la vía de precipitación de óxido acuoso en fase condensada sobre la partícula de núcleo inorgánico, en particular partícula de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como se describe a continuación.

En el aspecto anterior, la suspensión que comprende partícula de núcleo inorgánica de sílice tratada, en particular partícula de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y agua se puede preparar por un procedimiento que comprende:

(a1) proporcionar una suspensión de una partícula de núcleo inorgánica en agua;

20 (a2) calentar la suspensión a de aproximadamente 30 a aproximadamente 40°C, más típicamente a 33-37°C y ajustando el pH a aproximadamente 3,5 a aproximadamente 7,5,

(a3) añadir una solución de silicato soluble a la suspensión mientras que se mantiene el pH entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 7,5, y

(a4) agitar durante al menos aproximadamente 5 minutos.

En el primer aspecto, la composición de revestimiento puede comprender además una resina.

## 25 Descripción detallada de la discusión

30 En la discusión, "que comprende" ha de interpretarse como especificadora de la presencia de los rasgos, íntegros, etapas o componentes establecidos, pero no excluye la presencia o adición de uno o varios rasgos, íntegros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Adicionalmente, el término "que comprende" se prevé que incluya ejemplos abarcados por los términos "que esencialmente consisten en y que constan de". Análogamente, del término "que esencialmente consiste en se prevé que incluya ejemplos abarcados por el término abarcado por el término "constan de".

35 En esta discusión, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un intervalo, intervalo típico o una lista de valores superiores típicos y valores inferiores típicos, esto ha de entenderse como que específicamente aclara todos los intervalos formados de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor típico y cualquier límite de intervalo inferior o valor típico, independientemente de si los intervalos son considerados separadamente. Cuando se señala aquí un intervalo de valores numéricos, a no ser que se indique lo contrario, se prevé incluir sus puntos finales, y todos los enteros y fracciones dentro del intervalo. No se considera que el alcance de la discusión se limite a los valores típicos señalados cuando se define un intervalo.

40 En esta discusión, los términos en las formas singular "un", "una" y "el", "la", por ejemplo, incluyen referentes plurales a no ser que el contenido dicte claramente lo contrario. Así por ejemplo, la referencia a "partícula de TiO<sub>2</sub>", "la partícula de TiO<sub>2</sub>" o "una partícula de TiO<sub>2</sub>" incluye una pluralidad de partículas de TiO<sub>2</sub>.

45 La partícula de núcleo inorgánica usada en el procedimiento de la invención, típicamente una partícula de dióxido de titanio que puede ser un pigmento o una nanopartícula, tiene una capacidad de dispersión mejorada. Estas partículas de núcleo inorgánicas tratadas, típicamente partículas de dióxido de titanio, que tienen una capacidad de dispersión mejorada son útiles en la preparación de suspensiones de papel o composiciones de revestimiento que se pueden usar como una pintura o una tinta. Las suspensiones de papel se pueden usar para producir laminados de papel que son útiles como suelos, muebles, encimeras, superficies de madera artificial, y superficies de piedra artificial.

Partícula de núcleo inorgánica:

Se contempla que, en particular, partículas de dióxido de titanio, es tratada como se señala para esta invención. Por partícula de núcleo inorgánica se entiende un material inorgánico en partículas que se dispersa (que queda dispersado) mediante un producto final tal como un polímero en estado fundido o composición de revestimiento o laminada que le imparte color y opacidad. La partícula de núcleo inorgánica es un óxido de titanio, aluminio, zinc, cobre, hierro; un sulfato de calcio, estroncio, bario; sulfuro de zinc; sulfuro de cobre, una zeolita; mica; talco; caolín, mullita, carbonato de calcio o sílice. Son materiales de núcleo más típicos dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$  y sulfato de bario, y, muy típicamente, dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ .

En particular, el dióxido de titanio es una partícula especialmente útil en los procedimientos y productos de la discusión. Las partículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) útiles en la presente discusión pueden estar en la forma cristalina de rutilo o anatasa. Comúnmente se hacen por un procedimiento de cloruro o un procedimiento de sulfato. En el procedimiento del cloruro, se oxida  $\text{TiCl}_4$  a partículas de  $\text{TiO}_2$ . En el procedimiento del sulfato, se disuelve ácido sulfúrico y mineral que contiene titanio y la solución resultante se somete a varias etapas para que resulte  $\text{TiO}_2$ . Ambos procedimientos, el del cloruro y el del sulfato se describen detalladamente en *The Pigment Handbook*, vol. 1, 2ª ed. John Wiley & Sons, NY (1988). La partícula puede ser un pigmento o nanopartícula.

Por "pigmento" se entiende que las partículas de dióxido de titanio tienen un tamaño medio de menos de 1  $\mu\text{m}$ . Típicamente, las partículas tienen un tamaño medio de aproximadamente 0,020 a aproximadamente 0,95  $\mu\text{m}$ , más típicamente de aproximadamente 0,050  $\mu\text{m}$ , a aproximadamente 0,75  $\mu\text{m}$ , y, muy típicamente, de aproximadamente 0,075 a aproximadamente 0,50  $\mu\text{m}$ . Por "nanopartícula" se entiende que las partículas primarias típicamente tienen un diámetro medio de partícula de menos de aproximadamente 100 nanómetros (nm) determinado por dispersión dinámica de la luz que mide la distribución del tamaño de partículas en suspensión líquida. Típicamente las partículas son aglomerados que pueden variar de aproximadamente 3 nm a aproximadamente 6000 nm.

Procedimientos para preparar partículas de dióxido de titanio tratadas

El procedimiento para preparar una partícula de núcleo inorgánica tratada, en particular una partícula de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) tratada, que tiene una capacidad de dispersión mejorada comprende calentar una dispersión de partículas de núcleo inorgánicas tratadas de sílice porosa y agua a una temperatura de como mínimo aproximadamente 90°C, más típicamente de aproximadamente 93 a aproximadamente 97°C, aún más típicamente de aproximadamente 95 a aproximadamente 97°C. La aplicación de la sílice es por depósito de sílice pirogénica sobre partículas de núcleo inorgánicas pirogénicas, en particular partículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) pirogénicas, o por co-oxigenación de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, o por depósito por la vía de óxido acuoso en fase condensada.

En una realización, la suspensión que comprende partículas de núcleo inorgánico tratadas que comprenden sílice, en particular, partículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) tratadas, y agua se prepara por un procedimiento que comprende las etapas siguientes, que incluyen proporcionar una suspensión de partículas de núcleo inorgánicas en agua, en la que típicamente el  $\text{TiO}_2$  está presente en la cantidad de 25 a aproximadamente 35% en peso, más típicamente aproximadamente 30% en peso, sobre la base del peso total de la suspensión. A ello sigue del calentamiento de la suspensión a aproximadamente de 30 a aproximadamente 40°C, más típicamente de 33-37°C y del ajuste del pH a de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 7,5, más típicamente de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,5. Se añaden luego silicatos solubles tales como silicato de sodio o potasio a la suspensión mientras que se mantiene el pH entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 7,5, más típicamente de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,5; seguidamente se agita durante aproximadamente al menos 5 minutos y típicamente durante como al menos 10 minutos, pero no más de 15 minutos, para facilitar la precipitación sobre la partícula de núcleo inorgánica, en particular partícula de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Desde el punto de vista comercial es muy práctico el uso de silicato sódico comercial soluble en agua, con relaciones ponderales  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 3,75 y variables de 32 a 54% en peso de sólidos, con o sin dilución posterior. Para aplicar una sílice porosa a la partícula de núcleo inorgánica, típicamente la suspensión debe ser ácida durante la adición de la porción eficaz del silicato soluble. El ácido puede ser cualquier ácido, tal como  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que tenga una constante de disociación suficientemente alta para precipitar sílice y se use en cantidad suficiente para mantener la condición ácida en la suspensión. También se pueden usar compuestos tales como  $\text{TiOSO}_4$  o  $\text{TiCl}_4$  que se hidrolizan formando ácido. Frente a la alternativa de añadir todo el ácido al principio, la adición del silicato soluble y el ácido se pueden hacer simultáneamente, siempre que la acidez de la suspensión se mantenga a un pH por debajo de aproximadamente 7,5. Después de la adición de ácido, la suspensión se debe mantener a una temperatura de no más de 50°C durante como mínimo 30 minutos antes de proseguir con otras adiciones.

El tratamiento corresponde a aproximadamente de 7 a aproximadamente 14% en peso de sílice, más típicamente

de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 12,0% sobre la base del peso total de la partícula de núcleo inorgánica y en particular la partícula de núcleo de dióxido de titanio. El control del punto isoeléctrico entre 5,0 y 7,0 puede ser beneficioso al facilitar la dispersión y/o floculación de las composiciones de partículas durante el procesamiento de la planta y en sus aplicaciones en su uso final.

5 Un método de tratamiento alternativo de añadir un tratamiento de sílice a la partícula de  $\text{TiO}_2$  es por depósito de sílice pirogénica sobre partículas de núcleo inorgánicas pirogénicas, en articular partículas pirogénicas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), como se describe en US 5.992.120, o por co-oxigenación de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, como se describe en US5.562.764 y patente US 7.029.648.

10 La suspensión que comprende partículas de núcleo inorgánicas tratadas, de sílice porosa y agua se calienta a una temperatura de como mínimo aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ , más típicamente de aproximadamente  $93^\circ$  a aproximadamente  $97^\circ\text{C}$ , aún más típicamente de aproximadamente 95 a aproximadamente  $97^\circ\text{C}$ . El segundo tratamiento comprende óxido de aluminio o alúmina precipitada. Este tratamiento es poroso y se aplica desde una fuente de alúmina soluble, tal como aluminato soluble, usando métodos conocidos por un experto en la técnica. En una realización específica, una fuente de alúmina soluble tal como aluminato soluble que comprende dióxido de titanio tratado con sílice mientras que se mantiene el pH a aproximadamente de 8,0 a 9,5, más típicamente de 8,5 a 9,5 para formar un tratamiento de alúmina sobre partícula de núcleo inorgánica tratada con sílice porosa. Por "fuente de alúmina soluble" se entiende sales de metal alcalino de aniones aluminato, por ejemplo, aluminato sódico o potásico. Alternativamente, la "fuente de alúmina soluble" puede ser ácida, tal como por ejemplo cloruro de aluminio, en cuyo caso, el pH se controla usando una base mejor que un ácido. La partícula de núcleo inorgánica tratada no comprende tratamientos de sílice o alúmina densos.

25 El tratamiento de alúmina porosa está presente en una cantidad de aproximadamente 4,0% a aproximadamente 8,0%; más típicamente de aproximadamente 5,0 a 7,5%, sobre la base del peso total de la partícula de núcleo inorgánica y, en particular, de partícula de núcleo de dióxido de titanio. Dado que sustancialmente la totalidad de la alúmina que ha precipitado encuentra su camino a un tratamiento en las partículas de núcleo inorgánicas, típicamente sólo es necesario proporcionar la cantidad de fuente de alúmina soluble, tal como un aluminato soluble, al líquido en suspensión que resultará, después de precipitación, con un grado de tratamiento apropiado.

30 Típicamente, los tratamientos de superficie de partícula a partícula son sustancialmente homogéneos. Se entiende como tales que cada partícula de núcleo ha unido a su superficie una cantidad de alúmina y sílice tales que la variabilidad de los niveles entre partículas es tan pequeño como para que las partículas interaccionen con agua, disolvente orgánico o moléculas dispersivas, de la misma manera (esto es, todas las partículas interaccionan con su ambiente químico de manera común y en cuantía común). Típicamente, la partícula de núcleo inorgánica tratada, en particular, partícula de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) tratada, está completamente dispersada en el agua formando una suspensión en menos de 10 minutos, más típicamente en menos de aproximadamente 5 minutos. Por "completamente dispersada" se entiende que la dispersión está compuesta por partículas individuales o grupos pequeños de partículas creados durante la etapa de formación de la partícula (agregados duros) y que todos los aglomerados blandos se han reducido a partículas individuales.

40 Después de tratamiento de acuerdo con el procedimiento se recupera el pigmento por procedimientos conocidos, incluida la neutralización de la suspensión, si es necesario, filtración, lavado, secado y frecuentemente, una etapa de molienda en seco tal como micronización. El secado no es necesario, sin embargo, puesto que el producto se puede usar directamente en la preparación de pinturas en emulsión en las que el agua es la fase líquida. El procedimiento proporciona un método para obtener fácil y eficientemente una suspensión de agua que contiene mucho sólido de partículas completamente dispersadas.

45 Si bien no se pretende que la discusión esté unida por una teoría de operación, se cree que la capacidad de dispersión mejorada de los pigmentos de  $\text{TiO}_2$  porosos tratados de la discusión es debida a la naturaleza de los tratamientos y su aplicación.

#### Aplicaciones

50 Las partículas de núcleo inorgánicas tratadas, típicamente partículas de óxido metálico u óxido metálico mixto, más típicamente dióxido de titanio, se pueden usar en composiciones de revestimiento tales como pinturas, piezas de plástico tales como artículos conformados o películas, o laminados de papel. Los laminados de papel de esta discusión son útiles como alfombras, protecciones de mobiliario, coberturas, superficies de madera artificial y superficies de piedra artificial.

#### Composiciones de revestimiento:

Esta invención 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 partículas inorgánicas tratadas, particularmente las bases de revestimiento que contienen pigmento de TiO<sub>2</sub> tratado, tienen un rendimiento de pintura o tinta mejorados.

Base de revestimiento:

- 5 La base de revestimiento comprende una dispersión de resina y colorantes de esta invención. También pueden estar presentes otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica.

Resina:

10 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 insaturadas; y mezclas de las mismas. Por "revestimientos dispersables en agua" como se usa en la presente memoria se entiende, revestimientos de superficie destinados a la decoración o protección de un sustrato, que comprende esencialmente una emulsión, látex, o una suspensión de un material formador de película dispersado en fase en una fase acuosa, y típicamente comprende tensioactivos, coloides protectores y espesantes, pigmentos y pigmentos extensores, conservantes, 15 fungicidas, estabilizadores de congelación-descongelación, agentes antiespuma, agentes para el control de pH, auxiliares de coalescencia, y otros ingredientes. Los revestimientos dispersados en agua se ejemplifican mediante, pero no se limitan a, revestimientos pigmentados tal como pinturas de látex. Para las pinturas de látex el material formador de película es un polímero de látex de acrílico, estireno-acrílico, vinil-acrílico, etileno- acetato de vinilo, acetato de vinilo, resina alquídica, cloruro de vinilo, estireno-butadieno, versatato de vinilo, acetato de vinilo- maleato, o una mezcla de los mismos. Estas composiciones de revestimiento dispersadas 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 otros ejemplos de composiciones de revestimiento basadas en agua que comprenden 100% de resina acrílica.

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

La resina está presente en un 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 brillante deseada.

30 Colorante:

Las partículas de núcleo inorgánicas tratadas, en particular las partículas de dióxido de titanio tratadas descritas anteriormente se pueden usar solas o en combinación con colorantes convencionales. En esta invención se puede usar cualquier colorante convencional tal como, un pigmento, tinte o un tinte dispersado, para impartir color a la composición de revestimiento. En una realización, por lo general, se puede añadir aproximadamente de 0,1% a 35 aproximadamente 40% en peso de pigmentos convencionales, en base al peso total de sólidos de componente. Más típicamente, de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 25% en peso de pigmentos convencionales, en base al peso total de sólidos de componente.

40 El componente de pigmento de esta invención puede ser cualquiera de los pigmentos generalmente bien conocidos o mezclas de los mismos usados en las formulaciones de revestimiento, como se menciona, por ejemplo, en *Pigment Handbook*, T. C. Patton, Ed., Wiley-Interscience, Nueva York, 1973. Se puede utilizar cualquiera de los pigmentos convencionales usados en las composiciones de revestimiento en estas composiciones tales como los siguientes: óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, óxido de cinc, y óxido de hierro, hidróxido de metal, virutas de metal, tal como virutas de aluminio, cromatos, tales como cromato de plomo, sulfuros, sulfatos, carbonatos, negro de carbono, sílice, talco, arcilla de China, azules y verdes de ftalocianina, rojos orgánicos, 45 marrones orgánicos, pigmentos nacarados y otros pigmentos y tintes orgánicos. Si se desea, también se pueden usar pigmentos libres de cromato, tal como metaborato de bario, fosfato de cinc, trifosfato de aluminio y mezclas de los mismos.

Otros aditivos

50 Una amplia variedad de aditivos puede estar presente en las composiciones de revestimiento de esta invención como fuese necesario, deseable o convencional. Estas composiciones pueden comprender además diversos aditivos de pintura convencionales, tales como agentes auxiliares de dispersión, agentes antisedimentación, agentes auxiliares de humectación, agentes espesantes, extensores, plastificantes, estabilizantes, estabilizantes frente a la luz, antiespumantes, desespumantes, catalizadores, agentes mejoradores de la textura y/o agentes

antifloculantes. Los aditivos de pintura convencionales son bien conocidos y se describen, por ejemplo, en "C-209 Additives for Paints" de George Innes, Febrero 1998. Las cantidades de dichos aditivos son optimizadas de manera rutinaria por los expertos en la técnica con el fin de obtener las propiedades deseadas en las pinturas de pared, tales como espesor, textura, manejo, y fluidez.

5 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden comprender diversos agentes modificadores de la reología o aditivos de reología (tal como Acrysol®), agentes humectantes, dispersantes y/o codispersantes, y microbicidas y/o fungicidas. Para lograr una mayor resistencia a la intemperie, las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden comprender además absorbedores de luz UV (ultra-violeta) tal como Tinuvin®.

10 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden comprender además sustancias cerámicas o elastoméricas que son reflectoras del calor y/o infrarrojos, con el fin de proporcionar beneficios reflectoras de calor.

Preparación de la composición de revestimiento y su uso:

15 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de revestimiento, tal como una formulación de pintura, que comprende mezclar el colorante que comprende las partículas de núcleo inorgánicas tratadas y opcionalmente pigmentos convencionales con la resina para formar una base de revestimiento. Opcionalmente, puede estar presente un vehículo. El vehículo puede ser de base acuosa o de disolvente. Típicamente, estas composiciones de revestimiento pueden comprender de aproximadamente 30 a aproximadamente 55% en peso de sólidos y típicamente de aproximadamente 25% a aproximadamente 45% en volumen de sólidos. Típicamente, las composiciones de revestimiento de esta invención tienen una densidad de aproximadamente 1.100 a aproximadamente 1.430 kg/m<sup>3</sup> (de aproximadamente 9,1 a aproximadamente 11,9 libras por galón), más típicamente de aproximadamente 1.140 a aproximadamente 1.300 kg/m<sup>3</sup> (de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 10,8 libras por galón). Se puede usar cualquier medio de mezclado conocido por los expertos en la técnica para obtener este mezclado. Un ejemplo de dispositivo de mezclado incluye un Dispermat® de alta velocidad, suministrado por BYK-Gardner, Columbia, MD.

25 Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar mediante cualquier medio conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, por brocha, rodillo, pulverizadores sin aire comerciales, o electrostáticamente en un revestimiento de partículas. Las composiciones de revestimiento presentadas en esta memoria, se pueden aplicar tantas veces como sea necesario para lograr suficiente revestimiento sobre la superficie revestida, por ejemplo, una pared exterior. Típicamente, estas composiciones de revestimiento se pueden aplicar con un espesor de aproximadamente 2 mils a aproximadamente 10 mils de película húmeda, que es equivalente a un espesor de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 mils de película seca.

30 Las composiciones de revestimiento presentadas en esta invención, se pueden aplicar directamente sobre las superficies o se pueden aplicar después de que las superficies hayan sido revestidas primero con imprimaciones, como es conocido por los expertos en la técnica.

35 Las composiciones de revestimiento de esta invención pueden ser una pintura, y la pintura se puede aplicar a una superficie seleccionada del grupo que consiste en material de construcción, pieza automotriz, artículos deportivos, tela de tienda de campaña, lona alquitranada, geo membrana, asientos de estadio, muebles de jardín y material de cubierta de techo.

40 Los ejemplos que siguen, descripción de realizaciones típicas e ilustrativas de la presente descripción, no pretenden limitar el alcance de la presente discusión. Se pueden emplear diversas modificaciones, construcciones alternativas y equivalentes sin desviarse del verdadero espíritu y alcance de las reivindicaciones anexas. En una realización, las películas de revestimiento pueden estar sustancialmente exentas de otros colorantes convencionales y contienen sólo los pigmentos de dióxido de titanio tratados de esta discusión.

Métodos de ensayo

45 Hay muchos aspectos de características de pigmentos que afectan diversas propiedades de revestimientos o pinturas. Los pigmentos descritos en la presente memoria son dignos de mención por su efecto positivo sobre la facilidad con que el pigmento se puede procesar en una suspensión de agua, y el grado al que el pigmento dispersa la luz visible, como lo demuestra el aumento de la fuerza colorante y el poder de cubrición (velocidad de extensión).

50 Facilidad de preparación de la suspensión: en la producción de pinturas de látex, por lo general es deseable preparar una suspensión acuosa alta en sólidos de un pigmento de TiO<sub>2</sub> que se pueda mezclar con, o de otro modo incorporar en, una suspensión que contiene los otros ingredientes de pintura. Típicamente, esta suspensión de pigmento de TiO<sub>2</sub> se produce en una etapa de dispersión separada con un equipo específicamente diseñado para dispersar partículas submicrométricas (por ejemplo, un dispersor Hockmeyer, un molino Katy, o un dispersor

## ES 2 615 260 T3

Dispermat). Para la evaluación de las muestras, se preparó una suspensión de cada ejemplo de pigmento en un dispersor Hockmeyer con las siguientes cantidades de ingredientes:

- 3.000 g de pigmento de TiO<sub>2</sub>
- 1.953 g de Agua
- 5 • 0,9 g de dispersante de TKPP (tripolifosfato de potasio)
- 0,5 g de Proxel® (un biocida)

10 La suspensión se preparó añadiendo el pigmento de TiO<sub>2</sub> incrementalmente, en un recipiente de mezclamiento que contenía agua, TKPP y Proxel®, mientras se agitaba con cizallamiento a 1.000 rpm. La capacidad de dispersión (o facilidad de dispersión) se cuantificó por el tiempo requerido para incorporar totalmente toda la masa de pigmento en la suspensión.

Fuerza colorante: la fuerza colorante es una medida de la capacidad de dispersión de un pigmento blanco. Puesto que se añaden pigmentos blancos a una pintura, plástico o laminados de papel para dispersar la luz visible, es deseable una alta fuerza colorante. En este ensayo, se preparó una pintura blanca normal del TiO<sub>2</sub> de interés usando un aglutinante polimérico (nombre comercial AC-347) y con un contenido de TiO<sub>2</sub> de 26% en PVC.

15 El tinte verde diluido (GW-951 P) se preparó combinando 1 parte de tinte con 2 partes de agua desionizada. Se añadió tinte verde a la pintura blanca en una concentración de 3 g de tinte por 100 g pintura. A esta concentración, los valores Y medidos de la pintura seca fueron cercanos al 50%.

20 Se realizó una operación de arrastre de cada pintura sobre una carta uniformemente blanca usando una rasqueta con separación de 4 mils (0,004 pulgadas) y se dejó secar al aire. Después de secar, se aplicó una segunda capa de la misma a una parte de la carta usando una brocha de pintura, y se procedió a dar brochazos fuertes sobre la pintura húmeda resultante para crear una parte "con brochazos" sobre el panel. Los valores de color Y se determinaron por triplicado para cada operación de arrastre, tanto para el área intacta como, por separado, para el área con brochazos. También se realizó una operación de arrastre usando una pintura preparada con un TiO<sub>2</sub> normal con fines de comparar muestras de interés con respecto a un pigmento conocido.

25 Los valores K/S se calcularon para cada área de arrastre usando el valor triestímulo Y como sigue:

$$K/S = [(1-Y)^2]/[2*Y]$$

30 Los valores de fuerza colorante se presentaron como la relación entre los valores K/S de una pintura normal dividida por los valores de K/S de la pintura preparada a partir de pigmentos de interés, y se representaron como porcentajes. La uniformidad de cizallamiento, que es una medida de la estabilidad de la dispersión de pigmento a medida que se seca la pintura, se determinó comparando los valores K/S de las áreas intactas de la operación de arrastre con los valores de K/S del área con brochazos. Poder de cubrición ponderado (velocidad de extensión): el poder de cubrición ponderado (velocidad de extensión) es una medida de la capacidad de un pigmento blanco de oscurecer la apariencia de la superficie de un sustrato. Esto se determinó usando la relación de contraste y se basó en la teoría de la dispersión de luz dependiente. Las pinturas se prepararon con diferentes pigmentos de TiO<sub>2</sub> como se detalló en la descripción del ensayo de fuerza colorante, excepto que no se añadió ningún colorante (es decir, la pintura era blanca). La velocidad de extensión se midió en estas pinturas a través de una serie de etapas. Primero, se determinó la correcta separación de la rasqueta arrastrando la pintura de interés por cartas con zonas blancas y negras usando varias rasquetas con separaciones entre 0,0025 y 0,0035 mil. Las relaciones de contraste para estas operaciones de arrastre se determinaron tomando la relación de la luz (triestímulo Y) reflejada sobre el área negra del panel dividida por el valor Y medido sobre el área blanca del panel. Después, se seleccionó una rasqueta de arrastre de tal modo que la relación de contraste estuviera entre 92 y 95.

40 A continuación, se realizaron cuatro operaciones de arrastre sobre cartas con zonas blancas y negras para cada pintura de interés y para una pintura control. Los pesos de las pinturas arrastradas se midieron inmediatamente, a partir de lo cual se determinó la cantidad total de pintura aplicada. Las cartas pintadas posteriormente se dejaron secar al aire durante la noche. Después de esto, se calculó un valor Y medio a partir de cuatro valores medidos de cada parte (negra o blanca) de la carta.

50 La relación de contraste de la pintura se determinó dividiendo el valor de reflectancia medido sobre la parte negra de la carta por el valor de reflectancia medido sobre la parte blanca de la carta. A continuación, la relación de contraste y reflectancia sobre los colores negros se introdujeron en un programa informático que usa ecuaciones Kebulka-Munk para predecir el número de metros cuadrados que cubriría un litro de pintura (pies cuadrados por galón) con una cubrición completa (se define como cubrición completa cuando la relación de contraste es superior



a 0,98). Este número de metros cuadrados (pies cuadrados) es referido como la "velocidad de extensión" del pigmento. Las velocidades de extensión más altas son indicativas de mayor poder de cubrición y por lo tanto son preferidas.

### Ejemplos

#### 5 Ejemplo 1

Se pusieron en suspensión 2000 g de base de oxidación de  $TiO_2$  en 4520 ml de agua desionizada para obtener una concentración de 400 g de  $TiO_2$ /litro (30,7 % en peso de  $TiO_2$ ). Esta suspensión se calentó a 35°C y el pH se ajusta a 5,5. Se añadió solución de silicato sódico (1210 g) con HCl suficiente para mantener el pH entre 4 y 7. Después del curado (con mezcla) durante 5 minutos, se calentó la suspensión a 55°C. Se añadieron 695 gramos de aluminato sódico con HCl suficiente para mantener el pH a 7. Se agitó la suspensión durante 30 minutos más, manteniendo el pH y la temperatura, luego se filtra, lava, seca y se microniza con vapor de agua. La muestra resultante tuvo un valor porcentual de  $SiO_2$  de 14% y un valor porcentual de alúmina de 7,6%.

#### Ejemplo 2

Se usó el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto que:

- 15 - después de 5 minutos de curado de la sílice, se calentó la suspensión a 95°C.
- durante y después de la adición de aluminato, se mantuvo el pH de la suspensión a 9,0.

#### Resultados de la evaluación de las muestras

Se midió la facilidad de incorporación de pigmento como se ha detallado anteriormente. Para la muestra del Ejemplo 2, el tiempo fue inferior a 1 minuto. La muestra del Ejemplo 1 no se incorporó completamente en la suspensión en absoluto, pese a la introducción de 9 gramos adicionales de dispersante (TKPP) en la suspensión en condiciones de cizallamiento de 2.000 rpm. Las ventajas de la muestra de esta invención son por lo tanto claramente observables. .

La fuerza colorante de las operaciones de arrastre, la fuerza colorante de las operaciones con brocha, y la uniformidad de la fuerza de cizallamiento del Ejemplo 1 se definieron como 100. La fuerza colorante de las operaciones de arrastre, la fuerza colorante de las operaciones con brocha, y la uniformidad de la fuerza de cizallamiento del Ejemplo 2 se definieron como 103, 104 y 101. El hecho de que los valores para el Ejemplo 2 sean mayores que los del Ejemplo 1, muestran que el Ejemplo 2 proporcionó mayor fuerza colorante, lo cual es deseado en un pigmento blanco.

La velocidad de extensión del Ejemplo 1 se midió como se ha descrito anteriormente y se descubrió que es de 7,6 metros cuadrados/L (308,4 pies cuadrados por galón). La velocidad de extensión del Ejemplo 2 se midió y es de 8,3 metros cuadrados/L (337,0 pies cuadrados por galón), un aumento de la eficacia de dispersión de casi 10%.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una composición de revestimiento que comprende una partícula de núcleo inorgánica tratada que tiene una capacidad de dispersión mejorada, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 (a) calentar una suspensión que comprende partícula de núcleo inorgánica tratada con sílice porosa a una temperatura de como mínimo aproximadamente 90°C; y
- (b) añadir una fuente de alúmina soluble a la suspensión de la etapa (a) mientras que se mantiene el pH a aproximadamente de 8,0 a 9,5 para formar un tratamiento de alúmina en la partícula de núcleo inorgánica tratada con sílice porosa, en el que la partícula de núcleo inorgánica tratada no comprende tratamientos densos de sílice o alúmina, y tiene presente sílice en una cantidad de aproximadamente 7% a aproximadamente 14%, tiene presente alúmina en la cantidad de aproximadamente 4,0% a aproximadamente 8,0% sobre la base de del peso total de la partícula inorgánica, siendo sustancialmente homogéneos los tratamientos de superficie partícula a partícula; y
- 10 en el que la partícula de núcleo inorgánica es un óxido de titanio, aluminio, zinc, cobre o hierro; un sulfato de calcio, estroncio o bario; sulfuro de zinc; sulfuro de cobre, zeolita; mica; talco, mullita, carbonato cálcico, o sílice.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende una resina.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la resina es acrílica, estireno-acrílico, vinil-acrílico, etileno-acetato de vinilo, acetato de vinilo, alquídica, cloruro de vinilo, estireno-butadieno, versatato de vinilo, acetato de vinilo-maleato, o una mezclas de los mismos.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la resina alquídica es un poliéster ramificado y reticulado complejo que tiene residuos de ácido alifático insaturado.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina es una resina de uretano.
6. Procedimiento de la reivindicación 5, en el que la resina de uretano comprende el producto de reacción de un poliisocianato y un éster de alcohol polihídrico de ácidos de aceite secantes, preferiblemente en donde el poliisocianato en un diisocianato de tolueno.
- 25 7. Procedimiento de la reivindicación 2, en el que 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.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la partícula de núcleo inorgánica es dióxido de titanio,  $TiO_2$  o sulfato bórico, preferiblemente en el que la partícula de núcleo inorgánica es dióxido de titanio,  $TiO_2$ .
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la suspensión en la etapa (a) se calienta a una temperatura de aproximadamente 93 a aproximadamente 97°C.
- 30 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la fuente de alúmina soluble es una sal de metal alcalino de un anión aluminato, preferiblemente aluminato sódico o aluminato potásico.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la partícula de núcleo inorgánica tratada está completamente dispersada en el agua para formar una suspensión en menos de 10 minutos.
- 35 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la sílice de la partícula de núcleo inorgánica tratada con sílice porosa se aplica por depósito de sílice pirogénica sobre la partícula de núcleo inorgánica pirogénica, por co-oxigenación de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, o por depósito por la vía de precipitación de óxido acuoso en fase condensada sobre la partícula de núcleo inorgánica.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la suspensión que comprende partícula de núcleo inorgánica tratada con sílice porosa y agua se prepara por un procedimiento que comprende;
- 40 (a1) proporcionar una suspensión de partícula de núcleo inorgánico en agua;
- (a2) calentar la suspensión a aproximadamente de 30 a aproximadamente 40°C y ajustar el pH a aproximadamente de 3,5 a aproximadamente 7,5;
- (a3) añadir una solución de silicato soluble a la suspensión mientras que se mantiene el pH entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 7,5; y
- 45 (a4) agitar durante al menos 5 minutos.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la suspensión se calienta a una temperatura de

aproximadamente 33 a aproximadamente 37°C.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el silicato soluble es silicato sódico o silicato potásico.