

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 301**

51 Int. Cl.:

C09D 5/33	(2006.01)	C09D 7/61	(2008.01)
C09B 67/04	(2006.01)	C09D 7/40	(2008.01)
C09B 67/48	(2006.01)		
C09D 5/32	(2006.01)		
C09D 17/00	(2006.01)		
C09C 1/00	(2006.01)		
C01G 3/02	(2006.01)		
C08K 3/22	(2006.01)		
B82Y 30/00	(2011.01)		
C09C 3/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2015 PCT/US2015/021373**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15153129**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2015 E 15772824 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 3126460**

54 Título: **Pigmentos infrarrojos de óxido de cobre, métodos para su producción y pinturas que comprenden los pigmentos**

30 Prioridad:

02.04.2014 US 201461974017 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2020

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Boulevard, Suite 250
Mayfield Heights, OH 44124, US**

72 Inventor/es:

**MILLIKEN, ELENA D.;
DETRIE, TERRY J. y
SAKOSKE, GEORGE E.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 772 301 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 infrarrojos de óxido de cobre, métodos para su producción y pinturas que comprenden los pigmentos

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente divulgación se refiere, en general, a composiciones de pigmentos y a un método de preparación de composiciones de pigmentos.

15 La presente invención se refiere a un método para la producción de pigmentos reflectantes IR de tono oscuro basados en polvos de óxido cúprico (CuO), a través de alteración física, sin modificación química. Después del procesamiento, el polvo está en forma policristalina y contiene al menos el 99 % de CuO y menos del 1 % de impurezas pertenecientes al material en bruto. El polvo de CuO procesado es un pigmento de alta calidad con una TSR (reflectancia solar total) y una intensidad aumentadas, en comparación con el material en bruto inicial.

2. Descripción de la técnica relacionada

20 Los pigmentos se usan ampliamente en diversas aplicaciones, tales como pinturas, tintas, plásticos, cauchos, cerámicas, esmaltes y vidrios. Existen diversas razones para el uso de pigmentos inorgánicos. Entre estas se encuentran las propiedades colorísticas de los pigmentos, sus características de reflectancia tanto visible como ultravioleta (UV) e infrarroja (IR), su solidez a la luz y su estabilidad a alta temperatura. La estabilidad a alta temperatura resulta necesaria cuando los objetos que se colorean se producen a temperaturas elevadas.

25 Los pigmentos presentan determinados colores porque estos reflejan y absorben de manera selectiva determinadas longitudes de onda de luz. La luz blanca es una mezcla aproximadamente igual de todo el espectro visible de luz. Cuando la luz blanca se encuentra con un pigmento de color, se absorben algunas longitudes de onda a medida que estas interactúan con la estructura electrónica del pigmento. Estas interacciones se determinan mediante la química y la estructura de cristal del pigmento. Las longitudes de onda no absorbidas se reflejan de nuevo en el observador y este espectro de luz visible reflejada crea la apariencia de un color. Por ejemplo, el azul ultramar refleja la luz azul, de manera típica, entre 400 y 500 nanómetros de longitud de onda, y absorbe la luz visible de otras longitudes de onda.

35 La apariencia de los pigmentos también depende del espectro de la fuente de luz. La luz solar tiene una temperatura de color alta y un espectro bastante uniforme y se considera un patrón para la luz blanca. Las fuentes de luces artificiales, incluyendo la luz fluorescente, tienden a tener grandes picos en algunas regiones de su espectro y valles profundos en otras regiones. Considerados en estas condiciones, los pigmentos pueden presentar diferentes colores.

40 Un gran número de pigmentos de color inorgánicos complejos (CICP en inglés) son pigmentos que contienen cobre. Los ejemplos de negros que contienen cobre incluyen los pigmentos C.I., el negro 26, el negro 27, el negro 28 y el negro 30. Todos estos negros tienen estructura de cristal de espinela. Los negros de cromita de cobre (pigmentos C.I. negro 28) son espinelas preparadas a partir de verde de óxido de cobre (II) y óxido de cromo (III), con una Fórmula general de CuCr_2O_4 . Las cromitas de cobre son los negros de CICP más usados ampliamente. Los negros de cromita de cobre son pigmentos de uso general con durabilidad y resistencia a la temperatura. Los negros de cromita de cobre proporcionan, en general, un color de tono oscuro, así como una absorción fuerte en la región del IR cercano. Los negros de cromita de cobre son unos absorbentes de UV excelentes y ofrecen una buena opacidad UV a los sistemas que los emplean. El óxido cuproso de color rojo (Cu_2O) se usa de manera habitual como pigmento, fungicida y agente antiincrustante en pinturas marinas. El CuO negro se usa como pigmento en la cerámica para producir vidriados azules, rojos y verdes (y, algunas veces, grises, rosas o negros).

50 El documento US 2014/057112 A1 desvela partículas de CuO que comprenden al menos el 5 % de uno o más óxidos de metales adicionales y que tienen un diámetro D50 de 5-20 μm . Los valores de la TSR de las partículas de material compuesto se encuentran en el intervalo entre el 16 % y el 50 %.

Sumario

60 A continuación, se presenta un sumario simplificado de la invención con el fin de proporcionar una comprensión básica de algunos aspectos de la invención. El presente sumario no es una visión general extensa de la invención. Este no pretende identificar los elementos clave o críticos de la invención ni delinear el alcance de la invención. Su único fin es presentar algunos conceptos de la invención de una forma simplificada como preludeo a la descripción más detallada que se presenta más adelante.

65 Los polvos de óxido de cobre se pueden producir mediante diversos métodos y en diversas morfologías a escala de laboratorio. Se distinguen dos tendencias principales en la síntesis de polvos con un tamaño de partícula controlado:

un enfoque ascendente, donde las partículas crecen hasta el tamaño deseado, normalmente a partir de una fase en solución, y un enfoque descendente, donde las partículas grandes se muelen hasta un tamaño más pequeño. En el enfoque ascendente, ya se han establecido diversos métodos a escala de laboratorio, tales como, por ejemplo, sol-gel, hidrotérmico, pirólisis por pulverización de llama y oxidación/descomposición térmica, entre otros. Sin embargo, los procedimientos anteriores no se usan a menudo en la producción industrial o a gran escala, siendo la precipitación el más habitual.

El reciclaje del cobre de las aguas residuales resultantes de la impresión de placas de circuitos se está convirtiendo en un importante método industrial de síntesis de CuO. Se ha hallado que los polvos de CuO resultantes son adecuados como materiales en bruto en la síntesis de superconductores de alta temperatura, materiales con una magnetorresistencia gigante, medios de almacenamiento magnético, catalizadores, pigmentos, sensores de gases, semiconductores tipo P y materiales catódicos, entre otros.

Los inventores investigaron diversos polvos de CuO disponibles en el mercado y hallaron que ninguno se podía usar como pigmento tal como se recibía. Los inventores hallaron que tales polvos se componen ya sea de partículas ultrafinas fuertemente aglomeradas o de partículas grandes, teniendo, en ambos casos, una distribución de tamaño de partícula amplia y unas propiedades colorísticas poco atractivas. Las características principales de un pigmento son las propiedades colorísticas específicas, partículas uniformes con un tamaño de partícula medio (D_{50}) de 0,3-3 micrómetros y una distribución de tamaño de partícula estrecha, que se cuantifican mediante un intervalo ΔD normalmente entre 0,7-3,0 o 0,8-1,4, para obtener un pigmento fuerte. En muchas aplicaciones nuevas, la principal característica deseada es la reflectancia infrarroja, además de las propiedades protectoras y estéticas. La reflectancia se vuelve sensible al tamaño de partícula en los sistemas de absorción moderada o alta. Por lo tanto, se puede adaptar el tamaño de partícula para maximizar la reflectancia de los polvos absorbentes.

El pigmento desarrollado por los inventores en el presente documento contiene al menos el 99 % de CuO, siendo el resto impurezas de material en bruto. En una realización preferida, no se añaden de manera intencionada otros metales u óxidos. Diversas fuentes de compuestos de cobre, incluyendo, pero sin limitación, carbonato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), acetato de cobre (II), óxido de cobre (I) y otros, se pueden usar para obtener el pigmento de la invención. El CuO ultrafino, el material en bruto de este pigmento, se altera de manera física, sin ninguna modificación química, a través de un enfoque ascendente - descendente combinado. El enfoque ascendente se beneficia de la fase inicial de sinterización. Cuando las partículas ultrafinas, con un área de superficie alta, se exponen a la acción térmica, estas reducen su energía libre mediante la penetración entre las partículas, seguida del alisamiento de la superficie de partícula y la posterior disminución del área de superficie. El proceso de sinterización se puede detener cuando las partículas logran el tamaño de partícula deseado. Mediante un enfoque descendente, el polvo se muele, a continuación, para separar algunos de los aglomerados formados durante la sinterización o que ya existen en el material en bruto. El polvo resultante se puede usar como pigmento de tono oscuro con una TSR sobre negro de aproximadamente el 20 % o superior.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método de preparación de un pigmento de óxido de cobre reflectante infrarrojo, que comprende: (a) proporcionar partículas de óxido de cobre de partida que son de al menos el 99 % de CuO puro y tienen las siguientes características: (i) un tamaño de partícula D_{10} de 0,25-2 micrómetros, (ii) un tamaño de partícula D_{50} de 0,5-6 micrómetros, (iii) un tamaño de partícula D_{90} de 1-30 micrómetros, (iv) un intervalo ΔD de 1-12 y (v) un SSA de 5-50 m^2/g , (b) calentar las partículas de óxido de cobre a una temperatura de 482 °C a 871 °C (de 900 °F a 1.600 °F), durante un tiempo de 1-1.000 minutos, (c) moler las partículas de óxido de cobre lo suficiente como para lograr al menos una característica seleccionada del grupo que consiste en: (i) un tamaño de partícula D_{10} de 0,3-2 micrómetros, (ii) un tamaño de partícula D_{50} de 0,6-3 micrómetros, (iii) un tamaño de partícula D_{90} de 0,9-5 micrómetros, (iv) un intervalo ΔD de 0,7-30 y (v) un SSA de 2-10 m^2/g . El método se define en la reivindicación 1.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un método de preparación de un pigmento de óxido de cobre reflectante infrarrojo, que comprende: (a) proporcionar partículas de óxido de cobre de partida que son de al menos el 99 % de CuO puro y tienen las siguientes características: (i) un tamaño de partícula D_{10} de 0,4-1,2 micrómetros, (ii) un tamaño de partícula D_{50} de 0,9-5,1 micrómetros, (iii) un tamaño de partícula D_{90} de 2-22 micrómetros, (iv) un intervalo ΔD de 1,6-8,8 y (v) un SSA de 22-39 m^2/g , (b) calentar las partículas de óxido de cobre a una temperatura de 593 °C a 815 °C (de 1.100 °F a 1.500 °F), durante un tiempo de 20-120 minutos, (c) moler las partículas de óxido de cobre lo suficiente como para lograr al menos una característica seleccionada del grupo que consiste en: (i) un tamaño de partícula D_{10} de 0,5-0,9 micrómetros, (ii) un tamaño de partícula D_{50} de 0,8-1,5 micrómetros, (iii) un tamaño de partícula D_{90} de 1,3-2,8 micrómetros, (iv) un intervalo ΔD de 0,9-1,4 y (v) un SSA de 1-10 m^2/g . El método del segundo aspecto de la invención se define en la reivindicación 11.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una pintura o un recubrimiento que incluye un pigmento de óxido de cobre preparado mediante los métodos de la presente invención.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un pigmento de óxido de cobre que comprende partículas de óxido de cobre que son de al menos el 99 % de CuO puro y que tienen las siguientes características: (a) un tamaño de partícula D_{10} de 0,3-2 micrómetros, (b) un tamaño de partícula D_{50} de 0,6-3 micrómetros, (c) un tamaño de

partícula D_{90} de 0,9-5 micrómetros, (d) un intervalo ΔD de 0,7-3,0 y (e) un SSA de 2-10 m^2/g .

En cualquier realización de método en el presente documento, las partículas de lata de óxido de cobre de partida se proporcionan mediante el tratamiento térmico de al menos un compuesto de cobre, en donde el cobre está en el estado de oxidación +1 o +2 y se descompone u oxida al calentarse hasta convertirse en óxido de cobre (II). Los ejemplos de tales compuestos de cobre incluyen carbonato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), acetato de cobre (II), óxido de cobre (I) y combinaciones de los mismos. Otros serán fácilmente evidentes para el experto en la materia. En una realización preferida, el al menos un compuesto de cobre incluye carbonato de cobre (II) e hidróxido de cobre (II). En una realización más preferida, el carbonato de cobre (II) y el hidróxido de cobre (II) están presentes en una relación en moles de 1:1, aunque se prevén relaciones de 100:1 a 1:100 y todas las que estén en medio.

Para el logro de los fines anteriores y relacionados, la invención, entonces, comprende las características que se describen en su totalidad en lo sucesivo en el presente documento y se señalan en particular en las reivindicaciones. La siguiente descripción y los dibujos adjuntos exponen con detalle determinadas realizaciones ilustrativas de la invención. Sin embargo, estas realizaciones son indicativas de solo algunas de las diversas maneras en que se pueden emplear los principios de la invención. Otros objetivos, ventajas y características novedosas de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención cuando se consideren en conjunto con los dibujos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de los tamaños de cristalito de dos partículas de óxido de cobre diferentes (material en bruto de CuO C y material en bruto de CuO D), ambas sin someter a tratamiento y sometidas a tratamiento térmico a valores seleccionados de 232 °C a 885 °C (de 450 °F a 1.625 °F).

La Figura 2 es un espectro infrarrojo de pigmentos de óxido de cobre en bruto y procesados de acuerdo con la invención. La Figura 3 es una distribución de tamaño de partícula de polvos sometidos a tratamiento térmico a diversas temperaturas.

La Figura 4 es una distribución de tamaño de partícula de polvos sometidos a tratamiento térmico a diversas temperaturas.

Descripción detallada de la invención

Las presentes composiciones de pigmentos pueden presentar unas propiedades de reflectancia solar mejoradas, de tal manera que las composiciones de pigmentos reflejan una proporción relativamente alta de luz que tiene una longitud de onda entre 780 y 2.500 nm (es decir, el espectro infrarrojo), al tiempo que reflejan una proporción relativamente baja de luz que tiene una longitud de onda entre 380 y 780 nm (es decir, el espectro visible), lo que muestra colores de tono claro o de tono oscuro. Estas características de reflexión únicas permiten que las composiciones de pigmentos preferidas reflejen de manera selectiva la radiación infrarroja (IR), al tiempo que no reflejen de manera significativa la luz dentro del espectro visible. Por tanto, las composiciones de pigmentos mantienen su apariencia y color deseados, por ejemplo, el color de tono oscuro, el color negro, o el color de tono claro, al tiempo que también reflejan cantidades significativas de radiación IR.

Las presentes composiciones de pigmentos pueden incluir óxidos de cobre. Los óxidos de cobre de partida pueden incluir óxido de cobre (I) y óxido de cobre (II) o pueden ser, en potencia, cualquier compuesto de cobre, estando el cobre en el estado de oxidación +2 o +1, tal como, por ejemplo, carbonato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), acetato de cobre (II), óxido de cobre (I), etc., que, a través de la oxidación/descomposición térmica, produzca óxido de cobre (II). El pigmento de producto final contiene solo óxido de cobre (II). Resulta posible calentar las partículas de óxido de cobre en condiciones de reducción para producir algo de óxido de cobre (I) en las partículas finales, sin embargo, esto no se prefiere.

Las características de los materiales en bruto y los pigmentos de la invención se determinan usando los siguientes métodos, instrumentos, preparación de muestras y cálculos: las distribuciones de tamaño de partícula se miden con un analizador de tamaño de partícula Horiba LA-910. Antes de las mediciones, se somete a ultrasonidos una suspensión que contiene el polvo que se va a analizar durante 5 minutos en un baño de ultrasonidos 3000.

El intervalo ΔD de las partículas se calcula de la siguiente manera: $\Delta D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$. ΔD es una medida de la distribución de tamaño de partícula de una población de partículas y es un número sin unidad. Un intervalo ΔD por encima de 1 indica una población de partículas con una proporción relativamente más alta de partículas más grandes y relativamente menos partículas más pequeñas. Un intervalo ΔD menor de 1 indica lo opuesto.

El área de superficie específica (SSA en inglés) se mide con un analizador de área de superficie TriStar II de Micromeritics conectado a un sistema de desgasificación de muestras FlowPrep 060 de Micromeritics (que puede mantener una temperatura de 200 °C +/-20 °C) mediante adsorción de nitrógeno usando el método de BET.

Las películas de tono de masa de melamina alquídica y pintura de PVDF/acrílico se preparan a partir de la mezcla de 12,3 g de pigmento y 39,3 g de melamina alquídica o de 13,5 g de pigmento y 86,5 g de pintura de PVDF/acrílico,

respectivamente. A fin de ayudar en la dispersión de la composición de pigmentos en el disolvente de pintura, se usan perlas de vidrio y se realiza el mezclado en un agitador mecánico durante 30 minutos. Después de la agitación, se separa la dispersión de los medios de vidrio mediante filtración por gravedad a través de un colador de pintura. A continuación, la melamina alquídica y la pintura de PVDF/acrílico se estrechan por contracción sobre una tarjeta
 5 Leneta y paneles de aluminio cromado, respectivamente, con una barra de estrechamiento por contracción RDS 70. La melamina alquídica se cura en un horno a 176 °C (350 °F) durante 30 minutos; el PVDF/acrílico se cura en un horno a 371 °C (700 °F) durante 45 segundos. El color y la reflectancia solar total se miden después del curado.

Se prepararon pruebas de tintes de plásticos a partir de la mezcla de 70 g de PVC KDB-5001 (que contenía el
 10 9,09 % de TiO₂) y 2 g de pigmento usando un molino de 2 rodillos Brabender acoplado a una unidad de calentamiento de aceite de Gumer Co., Inc.

Las propiedades colorísticas, es decir, los valores de CIELAB, se miden con un espectrofotómetro Datacolor 600
 15 usando el soporte lógico CGREC v2.10, de abril de 1997, de Ciba Specialty Chemicals. La reflectancia solar total sobre negro, de acuerdo con la ASTM E903, se calcula basándose en la irradiancia espectral de referencia convencional ASTM G173. Las curvas de reflectancia se registran en el intervalo 250-2.500 nm, en incrementos de 5 nm, usando el espectrofotómetro de UV/Vis/NIR Lambda 950 de Perkin Elmer. El sistema de CIELAB L*a*b convencional se usa para definir el color del pigmento. La L* se refiere a la luminosidad de la muestra, indicando L*=100 el límite superior de luminosidad e indicando L*=0 el límite inferior de oscuridad. La a* describe el valor de
 20 rojo o verde del pigmento, indicando un valor a* positivo el rojo e indicando un valor a* negativo el verde. El valor de b* representa el valor de azul o amarillo, indicando un valor b* positivo el amarillo e indicando un valor b* negativo el azul.

Los tamaños de cristalito se estiman con el soporte lógico Diffrac. Suite. EVA v 2.0 usando el FWHM a partir del pico
 25 a 2 Theta=38,7°. Los espectros de XRD se registraron en un difractómetro de Bruker usando una fuente de radiación Cu K α a 1,54056 Å y se operaron a 50 kV, 40 mA, usando 0,03 grados 2 Theta/etapa y 0,5 s/etapa en cada intervalo. El soporte lógico Diffrac. Suite está disponible en el mercado a través de Bruker Corporation de Billerica, Massachusetts.

Una realización de la invención es un método de preparación de un pigmento de óxido de cobre reflectante infrarrojo,
 30 que comprende: (a) proporcionar partículas de óxido de cobre de partida que son de al menos el 99 % de CuO puro y tienen las siguientes características: (i) un tamaño de partícula D₁₀ de 0,25-2 micrómetros, (ii) un tamaño de partícula D₅₀ de 0,5-6 micrómetros, (iii) un tamaño de partícula D₉₀ de 1-30 micrómetros, (iv) un intervalo Δ D de 1-12 y (v) un SSA de 5-50 m²/g, (b) calentar las partículas de óxido de cobre a una temperatura de 482 °C a 871 °C (de
 35 900 °F a 1.600 °F), durante un tiempo de 1-1.000 minutos, (c) moler las partículas de óxido de cobre lo suficiente como para lograr al menos una característica seleccionada del grupo que consiste en: (i) un tamaño de partícula D₁₀ de 0,3-2 micrómetros, (ii) un tamaño de partícula D₅₀ de 0,6-3 micrómetros, (iii) un tamaño de partícula D₉₀ de 0,9-5 micrómetros, (iv) un intervalo Δ D de 0,7-30 y (v) un SSA de 2-10 m²/g.

En cualquier realización, el tamaño de partícula D₁₀ del óxido de cobre de partida es de 0,25-2 micrómetros,
 40 preferentemente de 0,4-1,4, más preferentemente de 0,4-1,2, todavía más preferentemente de 0,4-0,9 micrómetros y lo más preferentemente de 0,5-0,8 micrómetros. En cualquier realización, el tamaño de partícula D₅₀ del óxido de cobre de partida es de 0,5-6 micrómetros, preferentemente de 0,7-5,5 micrómetros, más preferentemente de 0,9-5,1 micrómetros, todavía más preferentemente de 0,8-4 micrómetros, incluso más preferentemente de 0,9-3,5 micrómetros, todavía más preferentemente de 1-3,2 micrómetros e incluso más preferentemente de 1-3
 45 micrómetros. En cualquier realización, el tamaño de partícula D₉₀ del óxido de cobre de partida es de 1-30 micrómetros, preferentemente de 2-25 micrómetros, más preferentemente de 2-22 micrómetros, todavía más preferentemente de 2-20 micrómetros, aún más preferentemente de 2-15 micrómetros e incluso más preferentemente de 2,3-15 micrómetros. En cualquier realización, el SSA de partícula del óxido de cobre de partida es de 5-50 m²/g, preferentemente de 22-39 m²/g, más preferentemente de 25-35 m²/g. En cualquier realización, el tamaño de cristalito de partícula del óxido de cobre de partida es de 1-19,5 nanómetros, preferentemente de 5-19 nanómetros, más preferentemente de 10-18 micrómetros. En cualquier realización, el intervalo Δ D de partícula del óxido de cobre de partida es de 1-12, preferentemente de 1,3-10, más preferentemente de 1,6-8,8. Se pueden preparar diversas combinaciones de los intervalos amplios, preferidos y más preferidos de los seis parámetros
 50 expuestos en este párrafo para formar realizaciones distintas de la invención.
 55

Tabla 1. Características de varias realizaciones de la invención.

Material/proceso	Característica	X		Y		Z	
		mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.
Materiales en bruto	D10 (micrómetros)	0,4	1,2	0,3	1,5	0,25	2
	D50 (micrómetros)	0,9	5,1	0,7	5,5	0,5	6
	D90 (micrómetros)	2	22,2	1,5	25	1	30
	Tamaño de cristalito de XRD (nm)	10	18	5	19	1	19,5
	Intervalo	1,6	8,8	1,3	10	1	12

(continuación)

Material/proceso	Característica	X		Y		Z	
		mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.
	SSA (m ² /g)	20	35	22	39	5	50
Tratamiento térmico	Temperatura (°C (°F))	593 (1.100)	815 (1.500)	482 (900)	871 (1.600)	482 (900)	871 (1.600)
	Tiempo (min)	20	120	1	1.000	1	1.000
Molienda de laboratorio Molienda de producción	Tiempo (min)	25	65	10	130	10	130
	Velocidad (kg/hora (libras/hora))	91 (200)	136 (300)	91 (200)	181 (400)	91 (200)	227 (500)
Pigmento de la invención	D10 (micrómetros)	0,5	0,9	0,4	1,4	0,3	2
	D50 (micrómetros)	0,8	1,5	0,7	2,2	0,6	3
	D90 (micrómetros)	1,3	2,8	1	4	0,9	5
	Tamaño de cristalito de XRD (nm)	25	38,5	22	40	19,6	42
	Intervalo	0,9	1,4	0,8	2,5	0,7	3
	SSA (m ² /g)	3	4,5	2	10	2	10

Se observa, a partir de la Tabla 1, anterior, que se pueden construir las realizaciones de la invención a partir de los valores de las diferentes columnas nombradas con X, Y e Z. Las realizaciones de la invención también se pueden construir a partir de los valores de la tabla anterior con no todas las características especificadas.

El tamaño de cristalito de las partículas de óxido de cobre de partida (en bruto) y sometidas a tratamiento térmico se muestra en la Figura 1.

El área de superficie (SSA medida mediante el método de BET) de las partículas de partida resulta importante. En una realización preferida, las partículas de óxido de cobre de partida tienen un SSA de 5-50 m²/g, preferentemente de 6-40 m²/g, más preferentemente de 15-50 m²/g, todavía más preferentemente de 5-35 m²/g, aún más preferentemente de 20-35 m²/g e incluso más preferentemente de 22-30 m²/g, de manera alternativa de 22-39 m²/g.

El objetivo de la invención es lograr un intervalo específico de los tamaños de partícula D₁₀, D₅₀, D₉₀ y el intervalo ΔD. Después de la calcinación, se pueden usar diferentes técnicas de reducción de partícula, por ejemplo, procedimientos de molienda, tales como molienda por chorro en espiral, molienda por chorro de lecho fluido, molienda por atrición, molienda Sweco y molienda con perlas, donde los medios habituales son sílex, alúmina y circonia. En los ejemplos a continuación, se usan dos métodos: la molienda por chorro en espiral y la molienda en húmedo con perlas de circonia.

Se distinguen dos tendencias principales en la síntesis de polvos con un tamaño de partícula controlado: el enfoque ascendente, donde las partículas crecen hasta el tamaño deseado, normalmente a partir de una fase en solución, y el enfoque descendente, donde las partículas grandes se muelen hasta un tamaño más pequeño.

Mediante el uso del enfoque ascendente, las partículas de óxido de cobre de partida se calientan a una temperatura de 426 °C a 926 °C (de 800 °F a 1.700 °F), preferentemente de 482 °C a 871 °C (de 900 °F a 1.600 °F), más preferentemente de 537 °C a 815 °C (de 1.000 °F a 1.500 °F). El calentamiento se puede llevar a cabo durante un tiempo de 1 a 1.000 minutos, preferentemente de 1 a 250 minutos, más preferentemente de 1-180 minutos, todavía más preferentemente de 1-150 minutos, aún más preferentemente de 20-120 minutos e incluso más preferentemente de 30-90 minutos. Las temperaturas indicadas se pueden considerar la temperatura ajustada de un dispositivo o recipiente de calentamiento (tal como un horno) usado para calentar las partículas de óxido de cobre o las temperaturas realmente alcanzadas por las partículas de óxido de cobre durante el calentamiento.

Mediante el uso del enfoque descendente, después del calentamiento, las partículas de óxido de cobre se someten a una reducción de tamaño, por ejemplo, a molienda. Las partículas de óxido de cobre se reducen en cuanto al tamaño, de tal manera que se logra al menos una característica, seleccionada del grupo que consiste en (a) un tamaño de partícula D₁₀ de 0,3-2 micrómetros, (b) un tamaño de partícula D₅₀ de 0,6-3 micrómetros, (c) un tamaño de partícula D₉₀ de 0,9-5 micrómetros, (d) un SSA de 1-10 m²/g y (e) un intervalo ΔD de 0,7-3. En una realización preferida, las partículas de óxido de cobre de partida se muelen lo suficiente como para lograr dos de las características anteriores. En una realización más preferida, el óxido de cobre de partida se muele lo suficiente como para lograr tres de las características anteriores. En una realización todavía más preferida, el óxido de cobre de partida se muele lo suficiente como para lograr cuatro de las características anteriores. Lo más preferentemente, se logran las cinco características totales.

Las partículas de óxido de cobre acabadas tienen las características de tamaño de partícula D₁₀, D₅₀ y D₉₀ que se exponen en lo sucesivo en el presente documento. En una realización, las partículas de óxido de cobre acabadas tienen al menos una de las características de D₁₀, D₅₀ y D₉₀ que se exponen en lo sucesivo en el presente

- documento. En una realización preferida, dos de las características son las que se exponen en lo sucesivo en el presente documento. En una realización más preferida, las tres características totales se exponen así. Las partículas de óxido de cobre acabadas tienen un tamaño de partícula D_{10} de 0,4-1,4 micrómetros, preferentemente de 0,5-1,2 micrómetros, más preferentemente de 0,5-0,9 micrómetros, todavía más preferentemente de 0,55-0,85 micrómetros, aún más preferentemente de 0,5-0,8 micrómetros. El tamaño de partícula D_{50} de acabado es de 0,9-2,2 micrómetros, preferentemente de 0,8-1,7 micrómetros, más preferentemente de 1,1-1,7 micrómetros y lo más preferentemente de 1,2-1,6 micrómetros. El tamaño de partícula D_{90} de acabado es de 1-4 micrómetros, preferentemente de 1,1-3,5 micrómetros, más preferentemente de 1,3-2,7 micrómetros, lo más preferentemente de 1,4-2,6 micrómetros.
- En una realización preferida, las partículas de óxido de cobre de partida no contienen ninguna adición intencionada de cualquier elemento seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición temprana, metales de transición tardía, metales de postransición, metales pobres, tierras raras y metaloides. En una realización preferida, las partículas de óxido de cobre de partida no contienen ninguna adición de manera intencionada de ningún metal seleccionado del grupo que consiste en Bi, Sb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag y Cd.
- Las partículas de óxido de cobre de partida pueden incluir impurezas (no añadidas de manera intencionada) hasta un total del 1 % en peso de metales (u óxidos de los mismos) seleccionados del grupo que consiste en Bi, Sb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pf, Ag y Cd. Sin embargo, no se prefiere la presencia de otros metales u óxidos y se prefiere la ausencia de adiciones intencionadas. Los porcentajes se expresan de tal manera que una composición total incluye el 100 %.
- En cualquier método o cualquier composición desvelada en el presente documento, las partículas de óxido de cobre de partida pueden comprender, además, hasta un total del 1 % de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Si, In, Sn, Ce, Ta y F o tales elementos se pueden añadir, de manera intencionada, a las partículas de óxido de cobre de partida.
- En cualquier método desvelado en el presente documento, el método puede comprender, además, una etapa de combinar, con las partículas de óxido de cobre de partida, del 0,001 al 0,4 % en peso de una fuente de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Si, In, Sn, Ce, Ta y F.
- En cualquier método desvelado en el presente documento, el método puede comprender, además, una etapa de combinar, con las partículas de óxido de cobre de partida, el 0,01-1 % en peso de una fuente de al menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , ZnO, Bi_2O_3 y Nb_2O_5 .
- Una realización de la invención es un pigmento de óxido de cobre que tiene las siguientes características: (a) un tamaño de partícula D_{10} de 0,3-2 micrómetros, (b) un tamaño de partícula D_{50} de 0,6-3 micrómetros, (c) un tamaño de partícula D_{90} de 0,9-5 micrómetros, (d) un SSA de 2-10 m^2/g y (e) un intervalo ΔD de 0,7-3,0.
- En una realización preferida, el pigmento de óxido de cobre de la invención tiene las siguientes características: (a) el tamaño de partícula D_{10} es de 0,4-1,4 micrómetros, (b) el tamaño de partícula D_{50} es de 0,7-2,2 micrómetros, (c) el tamaño de partícula D_{90} es de 1,0-4,0 micrómetros y (d) el SSA es de 2-8 m^2/g y (e) el intervalo ΔD es de 0,8-2,5.
- En una realización más preferida, el pigmento de óxido de cobre de la invención tiene las siguientes características: (a) el tamaño de partícula D_{10} es de 0,5-0,9 micrómetros, (b) el tamaño de partícula D_{50} es de 0,8-1,5 micrómetros, (c) el tamaño de partícula D_{90} es de 1,3-2,8 micrómetros, (d) el SSA es de 3,0-4,5 m^2/g y (e) el intervalo ΔD es de 0,9-1,4.
- Una realización de la invención es una pintura o un recubrimiento que comprende partículas preparadas mediante cualquier método desvelado en el presente documento, en donde la pintura o el recubrimiento presenta una reflectancia solar total sobre negro de al menos el 17 % y preferentemente de al menos el 20 %.
- La intensidad de tinte de los pigmentos de la invención es similar o mayor que aquella de la técnica anterior. En particular, la intensidad de tinte de los pigmentos de la invención es del 50-150 %, preferentemente del 60-150, más preferentemente del 70-140, todavía más preferentemente del 80-140, incluso más preferentemente del 100-140 %. Las intensidades de los pigmentos se pueden medir con respecto al pigmento de Ferro V-774.
- Aplicaciones. Los pigmentos de la invención se pueden usar para conferir color a las pinturas (y otros recubrimientos), los recubrimientos curables (tales como curables por radiación), las tintas, los plásticos, los cauchos, las cerámicas, los esmaltes y los vidrios. Las composiciones de sustrato de plástico o caucho que se pueden colorear y marcar usando los pigmentos de óxido de cobre de acuerdo con la presente invención se pueden basar en materiales poliméricos que pueden ser naturales o sintéticos. Se pueden usar polímeros halogenados. Los ejemplos incluyen resinas naturales, caucho, clorocaucho, caseína, resinas alquídicas modificadas con aceite, viscosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa, nitrocelulosa u otros éteres o ésteres de celulosa. Los polímeros orgánicos sintéticos producidos mediante polimerización, poliadición o policondensación

en termoestables o termoplásticos también se pueden colorear mediante la presente invención. Los ejemplos son polietileno, poliestireno, polipropileno, poliisobutileno, polivinilcloruro, polivinilacetato, poliacrilonitrilo, poliácido acrílico, otras poliolefinas y poliolefinas sustituidas, así como ésteres de ácido metacrílico, butadieno, así como copolímeros de los mencionados anteriormente. Los ejemplos de las resinas de poliadición y policondensación son los productos de condensación de formaldehído con fenoles, resinas fenólicas, urea, tiourea y melamina, resinas de amino, poliésteres, poliamidas, policarbonatos y/o siliconas. Estos polímeros pueden estar presentes de manera individual o en mezclas como material plástico o masas fundidas hiladas en fibras. Estos también se pueden disolver como materiales filmógenos o aglutinantes para lacas, pinturas o tintas de impresión, tales como aceite de linaza, nitrocelulosa, resinas de melamina, resinas acrílicas, resinas de urea-formaldehído y similares. El uso pigmentario de los presentes compuestos de óxido de cobre en otros recubrimientos o materiales, tales como materiales compuestos de carbono-carbono, también puede proporcionar ventajas con respecto a la reflexión IR. Asimismo, un cuerpo de plástico como sustrato que contenga el pigmento (tal como revestimiento de vinilo) y/o cualquier sustrato (vidrio, cerámica, metal, plástico, material compuesto) que tenga un recubrimiento orgánico o pintura sobre el mismo que contenga y utilice la marcabilidad con láser de alto contraste, las propiedades electrónicas o las propiedades de acumulación de calor inferior de los pigmentos que contienen óxido de cobre de la invención.

Recubrimientos curables. Los polímeros termoplásticos útiles representativos incluyen poliolefinas, tales como polietileno y polipropileno, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliimidadas, poliamidas, poliuretanos, acrílicos, acrílicos de estireno, polivinilcloruros y otros. En determinadas aplicaciones de alto contenido en sólido, los polímeros termoplásticos que tengan un peso molecular promedio en número menor de 35.000 y, opcionalmente, menor de aproximadamente 20.000 y, opcionalmente, menor de 10.000 proporcionarán soluciones de viscosidad relativamente baja cuando se disuelvan en cantidades adecuadas de los monómeros insaturados, los oligómeros y los reactivos. Los polímeros acrílicos termoplásticos resultan útiles, en general, para proporcionar unas características de coste y rendimiento favorables y se preparan, de manera adecuada, mediante métodos bien conocidos en la técnica, tales como mediante polimerización en solución de monómeros acrílicos y/o metacrílicos en un disolvente o diluyente adecuado.

Una realización de la invención es un recubrimiento de plástico, caucho o curable, tal como se expone en los dos párrafos anteriores, que incluye una partícula de óxido de cobre, que se desvela en otra parte en el presente documento o se prepara mediante cualquier método desvelado en otra parte en el presente documento.

Ejemplos. Los siguientes ejemplos ilustran, pero sin limitación, el alcance de la invención.

Los ejemplos comparativos presentados en las tablas demuestran que esos intervalos determinados de tamaño de partícula, temperatura, tiempo de retención y condiciones de molienda pueden producir un pigmento de óxido de cobre que proporcione reflectividad infrarroja, pero las condiciones fuera de esos intervalos no producen pigmentos buenos. Por ejemplo, se observa que las temperaturas de tratamiento térmico inferiores, tales como 232 °C (450 °F) o 398 °C (750 °F), no producen una TSR adecuada sobre negro (17 o más) y las temperaturas de tratamiento térmico superiores, tales como 885 °C (1.625 °F), tampoco producen una TSR adecuada sobre negro.

En los ejemplos siguientes, los identificadores de las Muestras A-F tienen los siguientes significados.

A. Los materiales en bruto son CuO disponibles en el mercado a través de Ferro Corporation, Washington, Pensilvania, y los pigmentos procesados tal como se describe en los Ejemplos 1, 3 y 4 se comparan en pintura y plástico. El CuO obtenido a través de Grillo Werke AG, Duisberg, Alemania, y/o Phibro-Tech, Inc., Teaneck NJ, sirvió como ejemplos comparativos.

B. y C. Los pigmentos que se originan a partir de dos materiales en bruto de CuO diferentes (material en bruto de CuO C y material en bruto de CuO D) se procesan tal como se describe en los Ejemplos 2a y 2b, pero se someten a tratamiento térmico a diversas temperaturas. Se comparan sus características en pintura y plástico.

D. Los pigmentos preparados de manera similar a los descritos en el Ejemplo 2a, pero sometidos a tratamiento térmico con diversos tiempos de retención, se comparan en pintura y plástico.

E. El pigmento preparado como en el Ejemplo 1 se compara con otros pigmentos IR Cool Colors ® de Ferro Corporation (10201, 10202, 10203, V-774, V-775 y V-785) en pintura y plástico.

F. El pigmento preparado como en el Ejemplo 1 y otros pigmentos de Ferro se comparan en PVDF/acrílico hasta un valor de L=50.

Ejemplo 1: se colocan 150 g de óxido de cobre (material en bruto de CuO C, Tabla 2) en una gaceta de alúmina y se someten a tratamiento térmico en un secadero eléctrico a 649 °C (1.200 °F) durante una hora. A continuación, la muestra se enfría rápidamente al aire y se muele con perlas (bolas de circonia) en agua durante una hora, a fin de fragmentar los aglomerados. La suspensión se seca para proporcionar un pigmento negro, 0-1358 n.º 60, con las propiedades físicas presentadas en la Tabla 2, a continuación. Las abreviaturas de las tablas son las siguientes: eléctrico pequeño es un horno eléctrico a escala de laboratorio (estufa) con una capacidad inferior a 0,45 kg (1 libra). Eléctrico grande es un horno eléctrico a escala de laboratorio (estufa) con una capacidad de 0,90 kg (dos libras). Rotativo es un secadero rotativo a escala de producción con una capacidad de al menos 2.721 kg (6.000 libras). El secadero por gas es un horno por gas a escala de laboratorio (estufa) con una capacidad de 0,90 kg (dos libras). JM es un molino por chorro ciclónico a escala de producción. Los valores de intensidad indicados, en plástico, se

calculan con respecto a los valores convencionales de V-774, que se proporcionan en la Tabla 7, a continuación. V-774 es un pigmento de hematita verde-negro de cromo disponible en el mercado a través de Ferro Corporation, Cleveland, Ohio, con el nombre GEODE®.

5 Tabla 2. Comparación en pintura y plástico de materiales en bruto de CuO disponibles en nuestra planta y pigmentos procesados tal como se describe en los Ejemplos 1, 3 y 4.

Muestras A		Material en bruto de CuO A	Material en bruto de CuO B	Material en bruto de CuO C	O-1358 n.º 60	O-1358 631383	O-1358 n.º 110
Síntesis	Temp. de tratamiento térmico (°C (°F))	ND	ND	ND	649 (1.200)	732 (1.350)	732 (1.350)
	Tiempo de retención (min)	ND	ND	ND	60	60	60
	Tiempo de molienda (min)	ND	ND	ND	60	JM	60
	Tipo de estufa	ND	ND	ND	eléctrico grande	rotativo	secadero por gas
	Masa de lote	ND	ND	ND	150 g	3.000 kg	150 g
	Comentarios	material en bruto, sin tratamiento térmico					
Propiedades físicas de polvo	D10 (µm)	9,48	1,175	0,446	0,713	0,61	
	D50 (µm)	17,09	5,285	1,148	1,155	1,007	
	D90 (µm)	32,865	9,855	5,007	1,924	1,827	
	Área de superficie (m ² /g)	2,72	8,62	23,56	4,01	3,65	
	Intervalo	1,37	1,64	3,97	1,05	1,21	
Pintura de melamina alquídica	% de TSR sobre blanco	28,3	27,5	28,6	20,6	20,4	22,4
	% de TSR sobre negro	21,1	20,7	14,2	19,6	19,6	21,5
	Tono de masa "L"	28,55	28,33	27,4	28,03	27,77	27,8
	Tono de masa "a"	0,64	0,75	0,91	0,7	0,67	0,5
	Tono de masa "b"	0,27	0,48	0,79	-0,32	-0,24	-0,45
Plástico	Tono de tinte "L"	79,12	67,66	58,5	50,95	51,98	51,56
	Tono de tinte "a"	0,74	-0,45	1,4	-0,42	-0,37	-0,49
	Tono de tinte "b"	10,88	7,17	7,11	-1,95	-1,01	-2,45
	Intensidad	16,65	39,72	86,39	117,6	104,7	113,2

10 Ejemplo 2a: en la Tabla 3, a continuación, se colocan 80 g de óxido de cobre (material en bruto de CuO C) en una gaceta de alúmina y se someten a tratamiento térmico en un secadero eléctrico calentado previamente a 732 °C (1.350 °F) durante 40 min. A continuación, la muestra se enfría rápidamente al aire y se muele con perlas de circonia en agua durante 30 min, a fin de fragmentar los aglomerados. La suspensión se seca para proporcionar un pigmento negro, O-1358 n.º 25, con las propiedades físicas presentadas en la Tabla 3. Otros lotes (Muestras B) se procesan de manera similar a la indicada en la Tabla 3.

15 Tabla 3. Comparación en pintura y plástico de material en bruto de CuO C, sometido a tratamiento térmico a diversas temperaturas, tal como se describe en el Ejemplo 2a.

Muestras B		Material en bruto de CuO C	19	21	23	25	27	29
Síntesis	Temp. de tratamiento térmico (°C (°F))	ND	232 (450)	398 (750)	565 (1.050)	732 (1.350)	815 (1.500)	885 (1.625)

(continuación)

Muestras B		Material en bruto de CuO C	19	21	23	25	27	29
	Tiempo de retención (min)	ND	40	40	40	40	40	40
	Tiempo de molienda (min)	ND	30	30	30	30	30	30
	Tipo de estufa	ND	eléctrico pequeño					
	Masa de lote	ND	80 g					
	Comentarios	material en bruto, sin tratamiento térmico						
Propiedades físicas de polvo	D10 (µm)	0,446	0,464	0,496	0,515	0,754	1,254	1,604
	D50 (µm)	1,148	0,937	0,915	0,821	1,169	1,953	2,519
	D90 (µm)	5,007	1,973	1,736	1,352	1,81	3,024	3,882
	Área de superficie (m ² /g)	23,56	23,6	15,78	6,12	2,87	1,42	1,22
	Intervalo	3,97	1,61	1,36	1,02	0,90	0,91	0,90
Pintura de melamina alquídica	% de TSR sobre blanco	28,6	26	14,2	18,6	21	16,4	14,1
	% de TSR sobre negro	14,2	16,6	12,4	17,7	20,7	16,2	14,1
	Tono de masa "L"	27,4	27,75	28,03	28,28	27,41	27,44	27,56
	Tono de masa "a"	0,91	1,06	0,82	1,19	0,32	0	-0,03
	Tono de masa "b"	0,79	0,85	0,07	0,3	-0,83	-1,18	-1,04
Plástico	Tono de tinte "L"	58,5	51,87	49,29	48,61	53,82	63,55	66,84
	Tono de tinte "a"	1,4	2,12	1,96	0,7	-1,02	-1,57	-1,51
	Tono de tinte "b"	7,11	5,49	3,8	-0,76	-2,69	-1,73	0,66
	Intensidad	86,36	139,25	158,62	138,72	95,46	40,49	28,58

Ejemplo 2b: se colocan 80 g de óxido de cobre (material en bruto de CuO D en la Tabla 4) en una gaceta de alúmina y se someten a tratamiento térmico en un secadero eléctrico calentado previamente a 732 °C (1.350 °F) u 815 °C (1.500 °F) durante 40 min. A continuación, la muestra se enfría rápidamente al aire y se muele con perlas de circonia en agua durante 30 min, a fin de fragmentar los aglomerados. La suspensión se seca para proporcionar un pigmento negro, muestras 24 y 26 de la Tabla 4, con las propiedades físicas presentadas en la Tabla 3.

Tabla 4. Comparación en pintura y plástico de material en bruto de CuO D, sometido a tratamiento térmico a diversas temperaturas, tal como se describe en el Ejemplo 2b.

Muestras C		Material en bruto de CuO D	18	20	22	24	26	28
Síntesis	Temp. de tratamiento térmico (°C (°F))	ND	232 (450)	398 (750)	565 (1.050)	732 (1.350)	815 (1.500)	885 (1.625)
	Tiempo de retención (min)	ND	40	40	40	40	40	40
	Tiempo de molienda (min)	ND	30	30	30	30	30	30

ES 2 772 301 T3

(continuación)

Muestras C		Material en bruto de CuO D	18	20	22	24	26	28
	Tipo de estufa	ND	eléctrico pequeño					
	Masa de lote	ND	80 g					
	Comentarios	material en bruto, sin tratamiento térmico						
Propiedades físicas de polvo	D10 (µm)	0,997	0,706	0,77	0,886	0,8	0,926	1,745
	D50 (µm)	4,22	1,853	2,022	2,149	1,496	1,536	2,788
	D90 (µm)	9,982	4,34	5,187	5,697	2,812	2,577	4,365
	Área de superficie (m ² /g)	5,87	7,19	5,57	3,35	2,99	2,16	1,13
	Intervalo	2,13	1,96	2,18	2,24	1,34	1,07	0,94
Pintura de melamina alquídica	% de TSR sobre blanco	11,4	12,4	11,6	12,1	18,4	18,9	15
	% de TSR sobre negro	11,3	12,2	11,5	12	17,9	18,2	13,7
	Tono de masa "L"	28,21	28,14	28,08	27,92	27,5	27,34	27,08
	Tono de masa "a"	0,91	0,74	0,69	0,62	0,35	0,13	-0,03
	Tono de masa "b"	0,79	0,37	0,26	-0,1	-0,79	-0,99	-1,06
Plástico	Tono de tinte "L"	65	59,74	60,36	61,79	57,41	58,96	68,03
	Tono de tinte "a"	-0,73	-0,13	-0,32	-0,67	-1,07	-1,26	-1,47
	Tono de tinte "b"	5,07	3,6	3,17	2,58	0,01	-1,79	1,45
	Intensidad	44,03	63,73	59,01	50,22	65,28	60,19	26,54

5 Ejemplo 3: 2.806 kg (6.186 libras) de óxido de cobre con un tamaño de partícula medio de 1,2-3,5 micrómetros y un área de superficie de 23-33 m²/g se alimentan a un secadero rotativo a 732 °C (1.350 °F) con un tiempo de residencia de una hora, seguido de molienda en un molino por chorro ciclónico, a fin de fragmentar los aglomerados y proporcionar un pigmento negro, 0-1358 n.º 631383, con las propiedades físicas presentadas en la Tabla 2.

10 Ejemplo 4: 150 g de óxido de cobre con un tamaño de partícula medio de 1,2-3,5 micrómetros y un área de superficie de 23-33 m²/g se colocan en una gaceta de alúmina y se someten a tratamiento térmico en un secadero por gas con el siguiente perfil de temperatura: rampa rápida hasta 400 °C (752 °F), rampa en 3 horas hasta 732 °C (1.350 °F) y mantenimiento a esta temperatura durante una hora. A esto le sigue el enfriamiento en 6 horas hasta 30 °C (86 °F). A continuación, la muestra enfriada se muele con perlas de circonia en agua durante una hora a fin de fragmentar los aglomerados. La suspensión se seca para proporcionar un pigmento negro, 0-1358 n.º 110, con las propiedades físicas presentadas en la Tabla 2.

15 Ejemplo 5. En el grupo de Muestras D, 80 gramos de material en bruto de CuO C de partida se calientan a 565 °C (1.050 °F) o 732 °C (1.350 °F) a intervalos de 20-120 minutos y se muelen durante 30 minutos. Las condiciones de procesamiento, los tamaños de partícula y las propiedades de pigmento se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Comparación en pintura y plástico de pigmentos preparados de manera similar a la descrita en el Ejemplo 2a, pero sometidos a tratamiento térmico con diversos tiempos de retención.

Muestras D	Temp. de tratamiento térmico (°C (°F))	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Síntesis	Material en bruto de CuO C	565 (1.050)	565 (1.050)	565 (1.050)	565 (1.050)	565 (1.050)	732 (1.350)	732 (1.350)	732 (1.350)	732 (1.350)	732 (1.350)
	Tiempo de retención (min)	20	40	60	80	120	20	40	60	80	120
	Tiempo de molienda (min)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Tiempo de estufa	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	Masa de lote	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Comentarios	-----ELÉCTRICO PEQUEÑO-----									
	Material en bruto, sin tratamiento térmico	80 g	80 g	80 g	80 g	80 g	80 g	80 g	80 g	80 g	80 g
Pintura de melamina alquídica	% de TSR sobre blanco	16,0	18,5	18,5	19,4	19,3	20,7	19,8	19,5	18,6	18,7
	% de TSR sobre negro	14,7	17,6	17,8	18,7	18,6	20,4	19,5	19,3	18,3	18,6
	Tono de masa "L"	28,69	28,16	28,04	27,93	27,97	27,59	27,12	27,13	27,23	27,25
	Tono de masa "a"	0,91	1,11	0,99	0,89	0,92	0,73	0,13	0,2	0,07	0,11
	Tono de masa "b"	0,79	0,35	0,24	0,05	0	-0,19	-0,92	-0,9	-1,06	-1
Plástico	Tono de tinte "L"	48,5	48,6	49,04	49,62	49,53	51,1	55,45	55,39	58,02	57,13
	Tono de tinte "a"	1,4	0,66	0,37	0,01	0,03	-0,43	-1,27	-1,14	-1,52	-1,69
	Tono de tinte "b"	7,11	-1,04	-1,21	-1,42	-1,35	-2,03	-2,52	-3	-2,06	-1,45
	Intensidad	148,16	138,91	133,00	128,28	129,03	116,29	83,11	84,24	66,32	70,85

El espectro infrarrojo mostrado en la Figura 2 demuestra los resultados del procesamiento de óxidos de cobre mediante el método de la invención. Las dos curvas superiores son de los óxidos de cobre O-1358 procesados de acuerdo con la invención.

5 Tabla 6. Resumen de los resultados de los cambios de la reflectancia solar total debido al procesamiento de CuO de acuerdo con la invención.

	TSR sobre negro (%)	Reflexión UV (%)	Reflexión visible (%)	Reflexión IR (%)
Material en bruto de CuO C sobre negro (en bruto)	14,0	0,1	2,2	11,7
O-1358 631838	19,6	0,2	2,2	17,2
O-1358 n.º 60	19,6	0,2	2,2	17,2

10 En los espectros de la Figura 2 y la Tabla 6, el material en bruto de CuO C es el material de partida que se procesa para preparar O-1358. Cabe señalar que el procesamiento mediante el método de la invención aumentó la TSR (sobre negro) de 14,0 a 19,6.

Tabla 7. Muestras E. Comparación en pintura y plástico de pigmentos preparados como en el Ejemplo 1 y otros pigmentos de Ferro Cool IR (10201, 10202, 10203, V-774, V-775 y V-785).

Muestras E		O-1358 n.º 60	10201 CONVENCIONAL	10202 CONVENCIONAL	10203 CONVENCIONAL	V-774 CONVENCIONAL
Síntesis	Temp. de tratamiento térmico (°C (°F))	649 (1.200)				
	Tiempo de retención (min)	60				
	Tiempo de molienda (min)	60				
	Tipo de estufa	eléctrico grande				
	Masa de lote	150 g				
Propiedades físicas de polvo	D10 (µm)	0,713	0,736	1,326	0,518	0,741
	D50 (µm)	1,155	1,346	2,077	0,867	1,129
	D90 (µm)	1,924	2,42	3,219	1,451	1,727
	Área de superficie (m ² /g)	4,01	2,53	1,76	7,1	2,61
Pintura de melamina alquídica	% de TSR sobre blanco	20,6	22,9	33,7	24,7	22,9
	% de TSR sobre negro	19,6	22,0	30,7	19,8	21,5
	Tono de masa "L"	28,03	27,67	29,34	28,15	27,47
	Tono de masa "a"	0,7	0,48	2,65	-1,49	1,17
	Tono de masa "b"	-0,32	-0,13	1,41	-3,59	-0,66
Plástico	Tono de tinte "L"	50,95	57,33	63,58	58,97	53,49
	Tono de tinte "a"	-0,42	-0,39	0,02	-5,57	0,34
	Tono de tinte "b"	-1,95	-3,62	-3,45	-7,51	-5,26
	Intensidad	117,6	70,46	39,95	80,53	100

15 El pigmento preparado como en el Ejemplo 1 y otros pigmentos de Ferro se comparan en PVDF/acrílico hasta un valor de L=50. Las películas de PVDF/acrílico se estrecharon por contracción sobre paneles de aluminio cromado, con una barra de estrechamiento por contracción n.º 70, a partir de una mezcla de 13,5 g de pigmento y 86,5 g de pintura de PVDF/acrílico. La mezcla se molió con perlas previamente con 60 g de perlas de vidrio y se filtró. Las películas se curaron a 371 °C (700 °F) durante 45 segundos y se enfriaron rápidamente en agua a temperatura ambiente.

25 Tabla 8. Muestras F. Comparación en PVDF/acrílico hasta un valor de L=50 del pigmento preparado como en el Ejemplo 1 y otros pigmentos de Ferro. Aquellos con "CONVENCIONAL" en el nombre son polvos convencionales no procesados.

Muestras F		O-1358 n.º 60	V-7709 CONVEN CIONAL	10201 CONVEN CIONAL	10202 CONVEN CIONAL	V-774 CONVEN CIONAL	V-775 CONVEN CIONAL	V-785 CONVEN CIONAL
Síntesis	Temp. de tratamiento térmico (°C (°F))	649 (1.200)						
	Tiempo de retención (min)	60						
	Tiempo de molienda (min)	60						
	Tipo de estufa	eléctrico grande						
	Masa de lote (g)	150						
Propiedades físicas de polvo	D10 (µm)	0,713	0,692	0,736	1,326	0,741	n.m.	1,046
	D50 (µm)	1,155	1,053	1,346	2,077	1,129	n.m.	1,567
	D90 (µm)	1,924	1,636	2,42	3,219	1,727	n.m.	2,343
	Área de superficie (m ² /g)	4,01	3,47	2,53	1,76	2,61	1,77	1,59
PVDF/acrílico	% de TSR	39,1	17,6	34,5	43,2	36,2	33,3	35,1
	"L"	49,4	49,14	49,92	49,37	50,4	49,54	49,77
	"a"	-0,55	-1,71	-0,93	0,36	-0,27	-0,89	-0,77
	"b"	-4,24	-4,93	-4,22	-2,97	-5,03	-4,93	-4,82

- 5 Ejemplo 6. Tal como se expone, a continuación, en la Tabla 9, el material en bruto carbonato de cobre (II):hidróxido de cobre (II) en una relación molar de 1:1, se somete a tratamiento térmico a 649 °C (1.200 °F) para obtener un pigmento que es una realización de la invención. De acuerdo con el análisis térmico, el carbonato de cobre (II):hidróxido de cobre (II) (1:1) se descompone por completo hasta convertirse en óxido de cobre a 350 °C.

Tabla 9. Propiedades físicas de polvo del Ejemplo 6 antes y después del tratamiento térmico.

		Carbonato de cobre (II):hidróxido de cobre (II) Material en bruto	Pigmento de la invención sometido a tratamiento térmico óxido de cobre (II)
Propiedades físicas de polvo	D10 (µm)	20,5	0,6
	D50 (µm)	33,1	0,9
	D90 (µm)	60,5	1,4
	Tamaño de cristalito (nm)	---	28,7
	Intervalo	1,2	0,9
SSA (m ² /g)		15,23	3,9

- 10 Las características anteriores y otras de la invención se describen más por completo en lo sucesivo en el presente documento y se señalan en particular en las reivindicaciones, exponiendo la siguiente descripción con detalle determinadas realizaciones ilustrativas de la invención, siendo estas indicativas, sin embargo, de solo unas algunas de las diversas maneras en que se pueden emplear los principios de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un pigmento de óxido de cobre reflectante infrarrojo, que comprende:
- 5 a. proporcionar partículas de óxido de cobre de partida que son al menos el 99 % de CuO puro, y que tienen las siguientes características:
- 10 i. un tamaño de partícula D_{10} de 0,25-2 micrómetros,
 ii. un tamaño de partícula D_{50} de 0,5-6 micrómetros,
 iii. un tamaño de partícula D_{90} de 1-30 micrómetros,
 iv. un intervalo ΔD de 1-12, y
 v. un SSA de 5-50 m²/g,
- 15 b. calentar las partículas de óxido de cobre a una temperatura de 482 °C (900 °F) a 871 °C (1.600 °F), durante un tiempo de 1-1.000 minutos, y
 c. moler las partículas de óxido de cobre lo suficiente como para producir partículas de óxido de cobre acabadas, que tienen las siguientes características:
- 20 i. un tamaño de partícula D_{10} de 0,3-2 micrómetros,
 ii. un tamaño de partícula D_{50} de 0,6-3 micrómetros,
 iii. un tamaño de partícula D_{90} de 0,9-5 micrómetros,
 iv. un intervalo ΔD de 0,7-3,0, y
 v. un SSA de 2-10 m²/g.
- 25 2. El método de la reivindicación 1, en el que las partículas de óxido de cobre de partida tienen, además, un tamaño de cristalito de 1-19,5 nanómetros.
3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que las partículas de óxido de cobre acabadas tienen, además, un tamaño de cristalito de 19,6-42 nanómetros.
- 30 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las partículas de óxido de cobre de partida no contienen ninguna adición intencionada de cualquier elemento seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición temprana, metales de transición tardía, metales de posttransición, metales pobres, tierras raras y metaloides.
- 35 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que no existe ninguna adición intencionada de metal o de óxidos de metal, que resultara suficiente para provocar una transformación del óxido de cobre (II) que se aleje del sistema de cristal monoclinico.
- 40 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas de óxido de cobre de partida no contienen ninguna adición intencionada de cualquier metal seleccionado del grupo que consiste en Bi, Sb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag y Cd.
- 45 7. El método de la reivindicación 1, en el que las partículas de óxido de cobre de partida comprenden, además, hasta un total del 1 % de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Si, In, Sn, Ce, Ta y F, o en donde se añaden tales elementos de manera intencionada a las partículas de óxido de cobre de partida.
- 50 8. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, la Etapa (a1): combinar, con las partículas de óxido de cobre de partida, del 0,001 al 0,4 % en peso de una fuente de al menos uno seleccionado del grupo, que consiste en Mg, Al, Si, In, Sn, Ce, Ta y F.
- 55 9. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, la Etapa (a1): combinar, con las partículas de óxido de cobre de partida, el 0,01-1 % en peso de una fuente de al menos un óxido, seleccionado del grupo que consiste en TiO₂, ZnO, Bi₂O₃ y Nb₂O₅.
- 60 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que se lleva a cabo el calentamiento de las partículas de óxido de cobre a una temperatura de 593 °C a 815 °C (de 1.100 °F a 1.500 °F).
11. Un método de preparación de un pigmento de óxido de cobre reflectante infrarrojo, que comprende:
- 60 a. proporcionar partículas de óxido de cobre de partida que son al menos el 99 % de CuO puro, y que tienen las siguientes características:
- 65 i. un tamaño de partícula D_{10} de 0,4-1,2 micrómetros,
 ii. un tamaño de partícula D_{50} de 0,9-5,1 micrómetros,
 iii. un tamaño de partícula D_{90} de 2,0-22,2 micrómetros,

ES 2 772 301 T3

- iv. un intervalo ΔD de 1,6-8,8,
 - v. un SSA de 22-39 m²/g, y
 - vi. un tamaño de cristalito de 10-18 nanómetros,
- 5 b. calentar las partículas de óxido de cobre a una temperatura de 593 °C a 815 °C (de 1.100 °F a 1.500 °F), durante un tiempo de 20-120 minutos, y
- c. moler las partículas de óxido de cobre lo suficiente como para lograr al menos una característica seleccionada del grupo, que consiste en:
- 10 i. un tamaño de partícula D_{10} de 0,5-0,9 micrómetros,
- ii. un tamaño de partícula D_{50} de 0,8-1,5 micrómetros,
- iii. un tamaño de partícula D_{90} de 1,3-2,8 micrómetros,
- iv. un intervalo ΔD de 0,9-1,4 y
- v. un SSA de 3,0-4,5 m²/g, y
- 15 vi. un tamaño de cristalito de 25-38,5 nanómetros.
12. Una pintura o un recubrimiento, que comprenden partículas preparadas mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la pintura o el recubrimiento presentan una reflectancia solar total sobre negro, de acuerdo con la ASTM E903, que se calcula basándose en la irradiancia espectral de referencia convencional ASTM G173, de al menos el 17 %.
- 20
13. La pintura o el recubrimiento de la reivindicación 12, en donde la pintura o el recubrimiento presentan al menos uno de los siguientes: (a) un tono de masa "L" CIELAB de 27 a 29, (b) un tono de masa "a" de 0 a +1 y (c) un tono de masa "b" de -1 a +0,5.
- 25
14. La pintura o el recubrimiento de la reivindicación 13, en donde la pintura o el recubrimiento presentan al menos dos de (a), (b) y (c).
15. Un óxido de cobre, que comprende partículas de óxido de cobre que son al menos el 99 % de CuO puro y que tienen las siguientes características:
- 30
- a. un tamaño de partícula D_{10} de 0,3-2 micrómetros,
 - b. un tamaño de partícula D_{50} de 0,6-3 micrómetros,
 - c. un tamaño de partícula D_{90} de 0,9-5 micrómetros,
 - d. un intervalo ΔD de 0,7-3,0,
 - e. un SSA de 2-10 m²/g, y
 - f. un tamaño de cristalito de 19,6-42 nanómetros.
- 35
16. Una composición de pintura o de recubrimiento o de plástico, que comprende el pigmento de óxido de cobre de la reivindicación 15.
- 40
17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que se proporcionan las partículas de óxido de cobre de partida, mediante el tratamiento térmico de al menos un compuesto de cobre, en donde el cobre está en el estado de oxidación +1 o +2, y se descompone u oxida al calentarse hasta convertirse en óxido de cobre (II).
- 45

Figura 1. Tamaños de cristalito de dos partículas de óxido de cobre diferentes (material en bruto de CuO C y material en bruto de CuO D), ambas sin someter a tratamiento y sometidas a tratamiento térmico a valores seleccionados de 232 °C a 885 °C (de 450 °F a 1.625 °F).

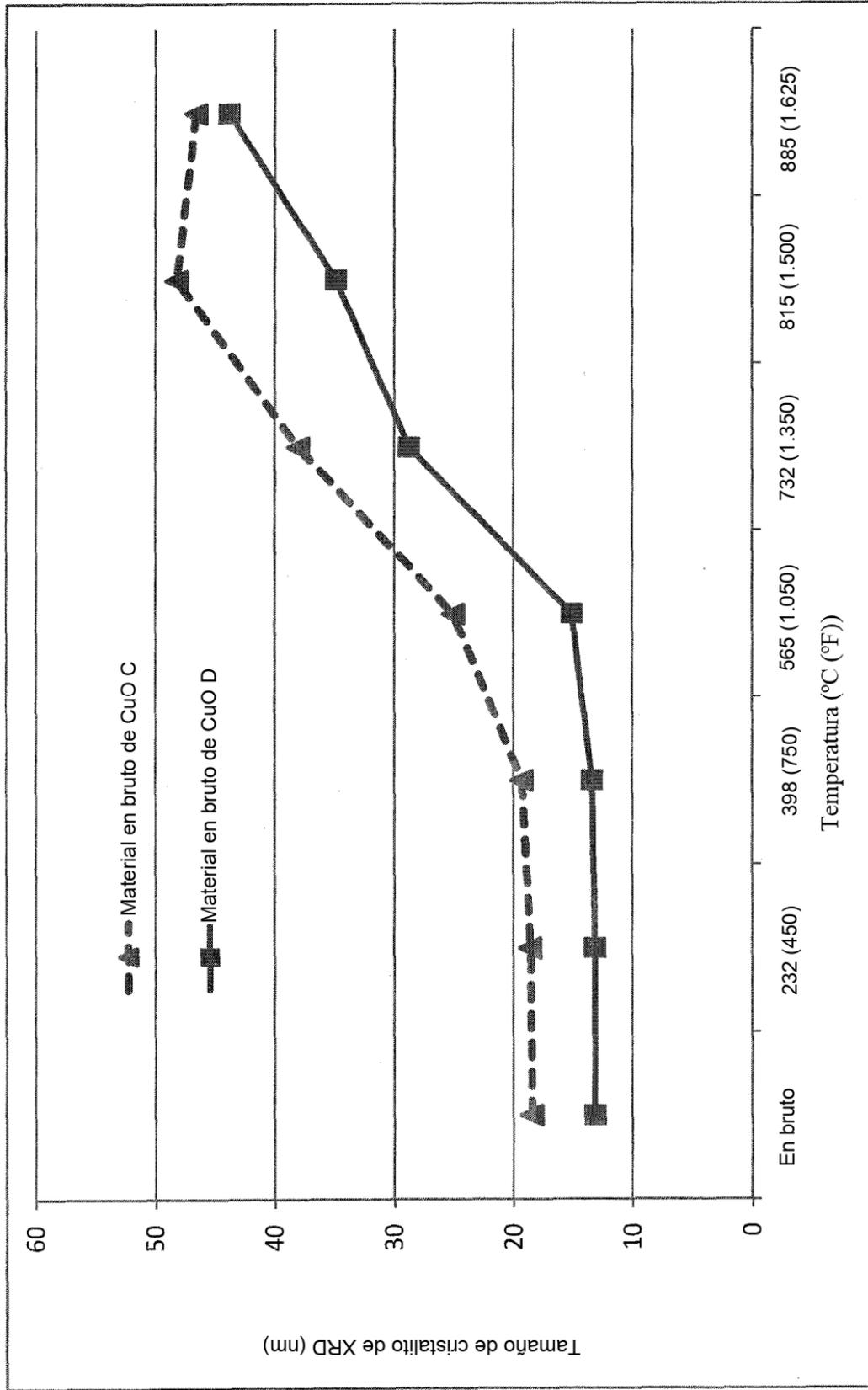


Figura 2. Espectro infrarrojo de pigmentos de óxido de cobre en bruto y procesados de acuerdo con la invención.

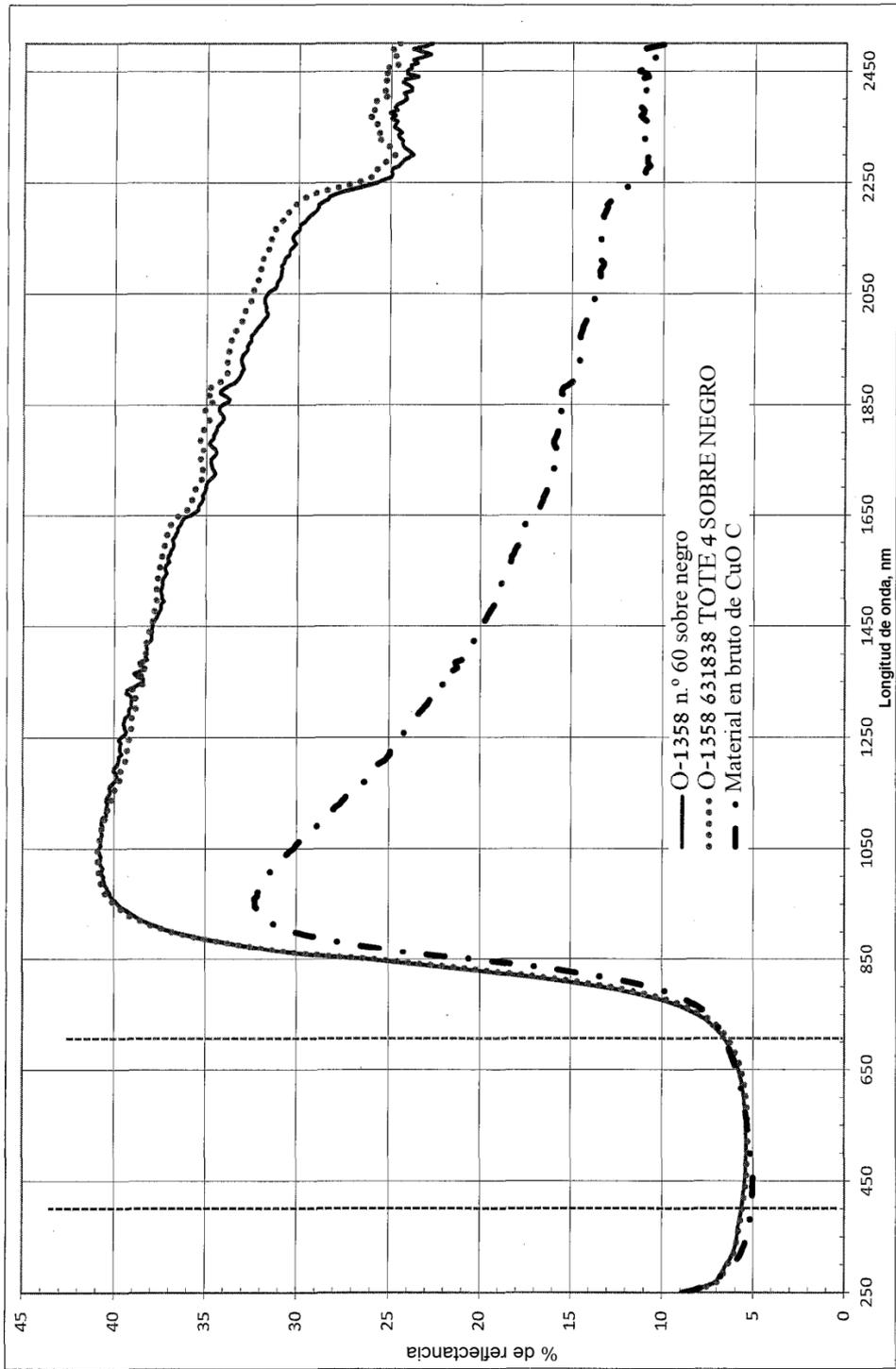


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula de polvos sometidos a tratamiento térmico a diversas temperaturas

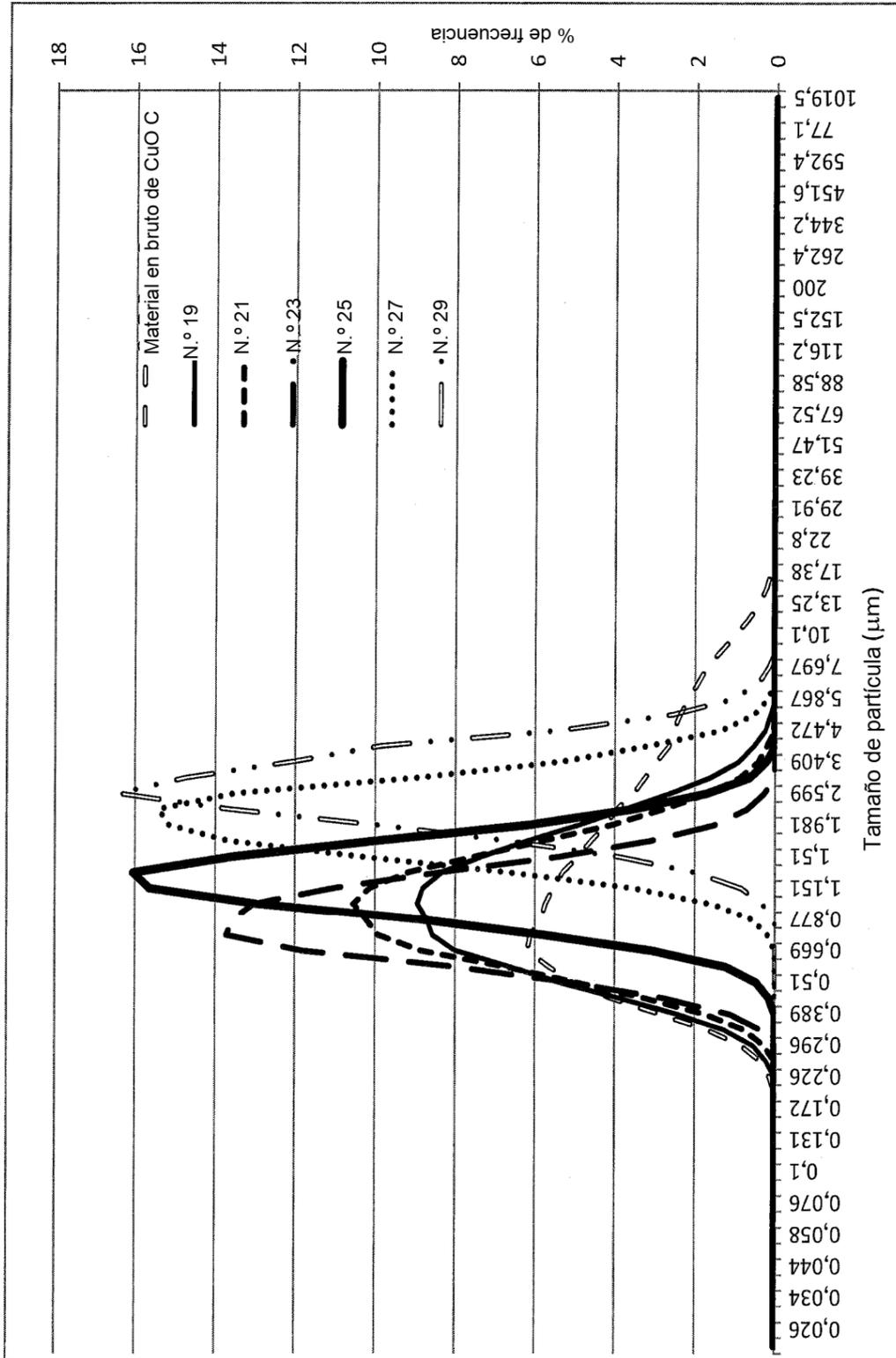


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula de polvos sometidos a tratamiento térmico a diversas temperaturas

