

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 470285	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 22-12-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 864.744	32 FECHA 27-12-77	33 PAIS U.S.A.
---	----------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION UN METODO PARA PRODUCIR UN PIGMENTO MACARADO DE MICA REVESTIDO DE TiO <sub>2</sub> RESISTENTE A LAS CONDICIONES ATMOSFERICAS EXTERIORES.
---

71 SOLICITANTE (S) THE MEARL CORPORATION
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 217 North Highland Avenue Ossining, New York Estados Unidos de America.
--

72 INVENTOR (ES) Carl J. RIEGER                      Louis ARMANINI
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE ELEUTERIO GONZALEZ VACAS.-
--

**POOR  
QUALITY**

ANTECEDENTES DEL INVENTO.-

La formación de un revestimiento, particularmente adecuado para superficies metálicas exteriores, como pueden ser automóviles, es compleja.

5.- El revestimiento debe conservarse esencialmente inalterable en su aspecto durante un periodo de varios años, estando expuesto a variadas condiciones atmosféricas.

10.- Los dos principales componentes de un revestimiento son el vehículo y el pigmento. El vehículo puede variar mucho en cuanto a sus propiedades de estabilidad. El pigmento también puede variar considerablemente en lo que se refiere a sus propiedades de estabilidad, y en algunos casos, se produce cierta interacción entre el pigmento y el vehículo, al estar sometido a condiciones climáticas reales.

15.- El bióxido de titanio es el pigmento más importante en este tipo de revestimientos, y existe gran cantidad de información disponible sobre métodos y técnicas para aumentar las propiedades de estabilidad del bióxido de titanio. Una buena revisión sobre la literatura al respecto la brinda "Titanium, Its Occurrence, Chemistry and Technology", Jelks Barksdale, Ronald Press, Nueva York, Segunda Edición, 1966, páginas 533-567.

20.- No obstante el pigmento nacarado de mica revestido de bióxido de titanio es una entidad más complicada que el bióxido de titanio pigmentario con respecto a las propiedades de estabilidad del revestimiento al ser expuesto a las condiciones atmosféricas. Así, los métodos y técnicas usadas para estabilizar el bióxido de titanio

25.-

30.-

pigmentario resultan ineficaces o insuficientes para -  
brindar estabilidad a las plaquetas de mica revestidas  
de bióxido de titanio, puesto que existen reacciones -  
que conciernen a la interfaz mica-bióxido de titanio,  
5.- así como al bióxido de titanio sólo.

El principal esfuerzo, en el pasado, para im-  
partir estabilidad al bióxido de titanio pigmentario -  
se ha centrado en los revestimientos destinados a su-  
perficie exteriores de madera, conocidos como pinturas  
10.- comerciales en el mercado. Ha sido reconocido que la --  
radiación solar en la zona de luz negra era la causa -  
principal de la desgradación de la película. Sólo re--  
cientemente se ha reconocido que la alteración por agen-  
tes atmosféricos de la película, que lleva a su deterio-  
15.- ro, es mucho más complicada que la simple exposición a  
la luz negra del sol. El deterioro de la película del  
revestimiento se debe a la combinación de la luz negra  
del sol, a la humedad y al calor. Cada uno de estos - -  
agentes pueden tener un efecto diferente en el vehículo,  
20.- en el pigmento, o en ambos, y en la actualidad no es po-  
sible determinar claramente los diversos mecanismos de  
las reacciones químicas y físicas que se producen. In-  
dudablemente también tienen lugar muchas interacciones.

El empleo de pigmentos de plaquetas de mica -  
25.- revestidos de bióxido de titanio en revestimientos de  
metal destinados a estar en el exterior, se ha enfrenta-  
do con dos principales obstáculos. Uno, un reconocimien-  
to incompleto de las condiciones climáticas que conducen  
a la película a su desgradación, y otro, un tratamiento  
30.- inadecuado del pigmento para brindarle una mayor estabi-

lidad.

- Es de relevante importancia el reconocimiento actual de que no sólo se vé afectada la película -- por los diversos agentes antes mencionados, sino que
- 5.- también los cambios de estas condiciones pueden conducir a la desgradación de la película del revestimien- to. Este reconocimiento se describe adecuadamente en el documento "Correlation of Laboratory to Natural -- Weathering", de G.W. Grossman, Journal of Coatings --
- 10.- Technology, vol. 49, nº 633, pp. 45-54, Octubre 1.977. A partir de ahora, los efectos de las variaciones cí- clicas en la radiación de luz negra, humedad y tempera- tura se designarán como "esfuerzos de alterabilidad a la intemperie".
- 15.- Las pruebas de alterabilidad o intemperiza- ción estandar en la industria consisten en someter -- los paneles de metal revestidos al clima exterior de Florida, durante un periodo de hasta dos años. Las -- condiciones son allí muy duras, ya que el ciclo diario
- 20.- incluye la noche con bajas temperaturas y gran humedad, posiblemente con cierta condensación del agua en los - paneles, cambio en la intensa luz solar por la mañana, junto con aumentos substanciales de la temperatura, la posibilidad de agua líquida en el panel proveniente -
- 25.- de lluvias por la tarde seguida nuevamente por la luz del sol y disminución de la humedad, y finalmente nue- vamente la noche con temperaturas que bajan mucho y -- aumento de la humedad.
- Evidentemente, facilitaría enormemente el exa
- 30.- men de los pigmentos en cuanto a su esfuerzo de altera-

- bilidad a la intemperie, el uso de condiciones climáticas simuladas en laboratorio. Se ha descubierto que esto puede efectuarse mediante el uso de un instrumento de laboratorio, la máquina de prueba de materiales a la intemperización ultravioleta cíclica, Q-U-V, que --
- 5.- brinda condiciones climáticas cíclicas para paneles metálicos revestidos de modo que en un ciclo de 24 horas las variaciones de luz negra, gotas de agua, y temperatura pueden ofrecerse a los paneles. Se ha visto que --
- 10.- después de una exposición de alrededor de un mes en el Q-U-V-, pueden clasificarse diversas muestras de paneles metálicos revestidos, en el mismo orden que los expuestos a las condiciones climáticas exteriores de Florida durante dos años.
- 15.- Debe reconocerse que este tipo de comprobación es mucho más pertinente y completa que muchas de las pruebas de laboratorio realizadas en el pasado. El Fadómetro es inadecuado debido a que sólo se refiere a la exposición a la radiación. El Gabinete de Humedad --
- 20.- de Cleveland es insuficiente para este tipo de comprobación, puesto que los paneles sólo son sometidos al calor y a la humedad. Otros instrumentos que presentan ya sea la humedad como la radiación ultravioleta solas resultan inadecuados por las mismas razones. Además, --
- 25.- la radiación de luz negra debería presentar una intensidad substancial con una longitud de onda de 310 a 390 mm., y ciertos instrumentos de luz ultravioleta cuentan con intensidades escasas a ese nivel.
- 30.- Finalmente, la radiación de luz negra, la humedad y la temperatura deben aplicarse a los paneles de

prueba sobre una base cíclica, ya que el aspecto más serio de esta prueba es la de esfuerzo de alterabilidad a la intemperie.

- Aunque se han llevado a cabo muchos trabajos en el pasado para modificación del bióxido de titanio pigmentario, a fin de mejorar sus diversas propiedades de estabilidad, las pruebas se han realizado en condiciones de exposición única, como ser radiación a la luz negra, calor o humedad. Las pruebas para cada una de estas condiciones independientemente son inadecuadas para predecir el comportamiento de alterabilidad a la intemperie del papel revestido. Cuando los pigmentos de mica revestidos de bióxido de titanio se incorporan en la película, la correlación entre la intemperización real y cualquiera de los tests de estabilidad, individuales citados, es pobre.
- 5.-  
10.-  
15.-

- Utilizando la máquina de prueba de materiales a la intemperización ultravioleta, cíclica, Q-U-V, para someter a prueba los paneles con revestimientos que contienen mica revestida de bióxido de titanio la clasificación de la resistencia al cambio es excelente, comparada con la exposición a las condiciones climáticas de Florida del Sur.
- 20.-

- Los conocidos pigmentos nacarados de mica recubiertos de bióxido de titanio o los convencionales, por ejemplo aquellos que se preparan conforme a Linton, U.S. 3.087.828, revelan muy poco esfuerzo de alterabilidad a la intemperie cuando el pigmento se incorpora en un vehículo adecuado, revestido en un panel metálico, y es sometido a prueba en el Q-U-V.
- 25.-  
30.-

Los pigmentos nacarados de mica recubiertos de bióxido de titanio no han recibido tratamiento especial a fin de hacerlos más resistentes al cambio al ser sometidos al esfuerzo de alterabilidad de la in--  
5.- temperie, y por otra parte, el bióxido de titanio se halla en forma de cristal de octaedrita (anatase).

Es conocido el tratamiento del bióxido de -  
titanio pigmentario con compuestos de cromo, con obje  
to de impartirles mejores propiedades de estabilidad.  
10.- Por ejemplo, la New Journal Oil and Colour Chemists' -  
Association, 20, 352, 1937 mostró el uso del oleato de  
cromo en pinturas pigmentadas con bióxido de titanio  
para aumentar la estabilidad de la película. El trata  
miento de partículas de pigmento directamente con com  
15.- puestos de cromo antes de su incorporación en el vehí  
culo también ha revelado ser efectiva. New, U.S. - -  
2.242.320, utilizó naftenato de cromo como superficie  
de revestimiento como  $TiO_2$ .

Nelson, U.S. 2.346.322 utilizó el depósito  
20.- de bióxido de titanio calcinado para mejorar la resis  
tencia a la desintegración en polvo y decoloración, -  
con una combinación de 0.5% de cromo como óxido, 2.0%  
de silicato de zirconio y 1.0% de alúmina.

Schaumann, U.S. 2.226.142 y U.S. 2.062.137  
25.- añadió un compuesto de cromo al pigmento de bióxido -  
de titanio antes de la calcinación, y Coffelt, U.S. -  
2.045.836 muestra la precipitación de bióxido de tita  
nio en presencia de ácido crómico para formar un pig  
mento de bióxido de titanio que contiene un ion de cro  
30.- mato. Dawson, U.S. 2.232.168 prevé para el revestimien

to de bióxido de titanio calcinado con pequeñas cantidades de óxidos acuosos de aluminio (0.25 - 2% como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y cromo (0.01-2% como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) seguido de secado.

- 5.- Existe un ejemplo anterior de mica recubierta de bióxido de titanio que recibe un tratamiento de compuesto de cromo III para aumentar la estabilidad, y es el Jackson, U.S. 3.832.208. En esta patente, el tratamiento de compuesto de cromo se limita a un único compuesto específico, cloruro metacrilatocrómico y la efectividad del tratamiento sólo se obtiene si este compuesto permanece esencialmente no-hidrolizado. Así mismo, el tratamiento busca impartir una buena resistencia al cambio a la película que contiene el pigmento únicamente cuando está expuesto a condiciones de humedad.
- 10.-
- 15.-

El objetivo de este invento es proporcionar un pigmento nacarado de mica recubierto de  $\text{TiO}_2$  con resistencia a las condiciones exteriores, que ofrezca gran brillo y tenga una elevada resistencia a los esfuerzos de alterabilidad a la intemperie. Este y otros objetivos del invento resultarán evidentes a aquellos capacitados en la técnica según la descripción detallada que se expone a continuación.

20.-

#### RESUMEN DEL INVENTO.-

- 25.- El invento se relaciona con un pigmento perla de mica revestido de  $\text{TiO}_2$  resistente a las condiciones exteriores y a su preparación. El pigmento se obtiene preparando una mica revestida de  $\text{TiO}_2$  -rutilo, calcinada bajo amplias temperaturas condiciones climáticas y tratando posteriormente al pigmento calcinado a fin de
- 30.-

obtener de éste un revestimiento de hidróxido de cromo III.

DESCRIPCION DETALLADA.-

5.- El pigmento nacarado resistente a las condiciones exteriores de este invento se realiza preparando una mica revestida de  $TiO_2$ -rutilo, que se calcina a una amplia temperatura/condiciones climáticas dando un revestimiento posterior de hidróxido de cromo II.

10.- La forma rutilo es esencial pero sola no resulta suficiente. Las condiciones de calcinación para lograr la estructura cristal del rutilo o las condiciones/de calcinación máximas, utilizadas normalmente para la mica revestida de bióxido de titanio en la que el bióxido de titanio está en forma de cristal anastático, también son insuficientes. La calcinación debe efectuarse

15.- se bajo amplias temperaturas/condiciones climáticas, -- que normalmente no se usan. La combinación de estos dos factores no es suficiente para una buena resistencia al esfuerzo de intemperización, y el producto requiere un tratamiento posterior con un compuesto de cromo III para darle un revestimiento de hidróxido de cromo III. -

20.- Los pigmentos anacarados de mica revestidos de bióxido de titanio que adicionalmente cuentan con bióxido de titanio en forma de cristal de rutilo, han sido sometidos a amplias temperaturas/condiciones de calcinación y tienen un post-revestimiento de hidróxido de cromo -

25.- III que revela poseer gran resistencia al esfuerzo de intemperización.

30.- El producto de este invento difiere de los productos de la literatura mencionada anteriormente,

- en dos importantes aspectos. El primero es que el presente invento maneja pigmentos nacarados de mica revestidos de bióxido de titanio y este pigmento más complejo introduce otros factores en las características de
- 5.- inestabilidad del pigmento. Es bien sabido para aquellos familiarizados con este tipo de pigmento que un tipo de degradación o cambio de pigmento en un revestimiento implica la interfase del bióxido de titanio y de la mica. Por supuesto estos problemas no se plantean
- 10.- con el bióxido de titanio pigmentario. Además, el óxido de estaño debe de estar presente en el producto de mica revestido de bióxido de titanio a fin de que el bióxido de titanio entre en la modificación del rutilo, mientras que el óxido de estaño no es un componente necesario en
- 15.- el bióxido de titanio pigmentario en la forma rutilo. Dado que existen diferencias químicas entre  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , la mica revestida de rutilo puede manifestar diferente reacción química y estabilidad en base al rutilo pigmentario.
- 20.- La segunda diferencia importante es que el producto de este invento muestra resistencia al cambio sometido a esfuerzo de intemperización, y que los antecedentes con bióxido de titanio pigmentario tratado no estaban enfocados hacia esta característica.
- 25.- Es un hecho que tanto la composición del producto de este invento como el método de comprobación son complejos. El pigmento incluye como mínimo cuatro partes o procesos que son esenciales tanto para obtener un pigmento nacarado de gran brillo como una buena
- 30.- resistencia al esfuerzo de intemperización. Estos inclu-

- yen mica, revestimiento de bióxido de titanio en la mica, en forma de cristal de rutilo, amplia calcinación del producto, y un post-revestimiento con hidróxido de cromo III. El método de prueba del panel de
- 5.- metal con un revestimiento que contenga este pigmento incluye radiación de luz negra, humedad, y calor, y todos ellos se presentan de una manera alterna y cíclica. Aunque se han propuesto mecanismos para las reacciones físicas y químicas individuales, que pueden
- 10.- hacerse, no cabe duda que también se producen interacciones. Por ejemplo, la reacción del bióxido de titanio debida a la radiación de luz negra, que puede llevar a la desintegración en polvo, puede acelerarse en condiciones de humedad. Por consiguiente, no es posible aislar factores específicos en la estructura del pigmento o procesar y relacionarlos con factores causales únicos en las condiciones de esfuerzo a la alterabilidad atmosférica.
- 15.-

- Las plaquetas de mica utilizadas en este
- 20.- invento suelen ser de 1-75 micrones de longitud, preferentemente 5-40 micrones, y de 0.03 a 3.0 micrones de espesor, preferentemente 0.10-1.0 micrones. La superficie de estas plaquetas de mica calculada mediante el método BET es de aproximadamente 1-10 metros<sup>2</sup>/gramo, preferentemente de alrededor de 2-6 metros<sup>2</sup>/gramo.
- 25.-

- La preparación de los pigmentos perlados de mica revestidos de TiO<sub>2</sub> que contienen el TiO<sub>2</sub> en forma de rutilo cristalino se describe en De Luca y colab., U.S. 4.038.099, que se incorpora aquí como referencia.
- 30.- El revestimiento inicial de la mica debe ser un compues

to de estaño a fin de asegurarse de la forma cristal del rutilo en el producto calcinado final, y esto se logra de manera más conveniente tratando la suspensión acuosa de la mica con una solución de cloruro estánico o de sulfato estánico. En general, la concentración de la mica en esa suspensión puede oscilar entre 1-25% por peso, preferentemente 5-15%.

5.-

El tratamiento con el compuesto de estaño se describe en De Luca y colab., U.S. 4.038.099, que se incorpora aquí como referencia.

10.-

El revestimiento de bióxido de titanio puede lograrse añadiendo una solución de sulfato titánico acidificador a la suspensión acuosa de mica, previamente tratada con un compuesto de estaño. La solución de sulfato titánico suele tener una concentración de 2-12% expresada como  $TiO_2$ , con unos valores preferentes entre 3.0-6.0% y que también contiene 10-30% de ácido sulfúrico. El sistema puede calentarse a 70-110°C para efectuar la electrólisis del sulfato titánico y ello conduce al revestimiento de las plaquetas de mica con hidróxido de titanio amorfo hidratado. Las plaquetas de mica revestidas pueden entonces separarse de la solución de reacción por filtración, lavarlas con agua destilada y secarlas en un horno a 80-130°C durante 1-6 horas. El

15.-

20.-

25.-

revestimiento de  $TiO_2$  también puede efectuarse partiendo de una solución de  $TiCl_4$  u otro compuesto de titanio soluble. En general, el  $TiO_2$  después de la calcinación tiene un espesor de 20-350 milimicrones.

30.-

La calcinación para convertir el óxido hidratado en forma cristalina puede hacerse a temperaturas

elevadas durante lapsos prolongados a fin de obtener un máximo de protección a la intemperización. La calcinación debe ser equivalente a un mínimo de 950°C - durante 30 minutos. La temperatura real puede ir de -

- 5.- 900°C hasta unos 1000°C ó superior y el lapso puede ser mayor o menor de 0.5 horas. Con temperatura máxima se requiere menos tiempo para realizar la cantidad mínima de calcinación. Por ejemplo, una calcinación a 900°C durante 90 minutos, a 925° durante 50 minutos, 10.- a 950°C durante 30 minutos, y a 1000°C durante 15 minutos son esencialmente equivalentes.

- 15.- El tratamiento posterior de hidróxido de cromo III del pigmento calcinado se realiza hidrolizando una solución diluída de una sal de cromo III soluble, como el cloruro o el sulfato para revestir las plaquetas con una capa fina de hidróxido de cromo III. La solución puede contener aprox. 0.5 - 5.0% de Cr., preferentemente un 1% a 2.5% de Cr.

- 20.- El post-tratamiento puede realizarse mediante una mezcla del producto calcinado en agua a temperatura ambiente, con una concentración adecuada, i.e. aprox. 5-15% de pigmento, y regulando el pH de la mezcla hasta un 5.5/6.5 con un reactivo apropiado como ser ácido sulfúrico diluído. Mientras se mezcla, se 25.- añade una solución salina de cromo III, preferentemente en proporción constante durante aprox. 0.1-2.0 horas, y preferentemente alrededor de 0.25-0.75 hora, - el pH de la mezcla se mantiene a un 6.0 mediante adición de cantidades adecuadas de una base como el NaOH 30.- diluído.

Se añade suficiente solución de cromo III -  
para lograr un equivalente de alrededor de 0.2-1.0%,  
preferentemente un 0.3-0.6%, como base de cromo sobre  
el peso total del pigmento. Finalmente se añade la -  
5.- solución de cromo III, la mezcla puede filtrarse, la  
varse con agua, y secarse durante 1-2 horas a alrede  
dor de 90-120°C. No se requiere calcinación suplemen  
taria del producto.

Los pigmentos de mica revestidos de  $TiO_2$  re  
10.- sistentes a las condiciones exteriores que resultan  
pueden incorporarse en pinturas y otros tipos de reves  
timientos secantes mediante procedimientos conocidos -  
en la técnica.

Los revestimientos resultantes en metal, c  
15.- rámica, ladrillo, piedra, plástico y similares dan re  
sultados satisfactorios sometidos a condiciones ext  
riores. Los pigmentos también pueden incorporarse a  
diversos plásticos, como se aplica en la técnica. Así;  
20.- los pigmentos pueden estar suspendidos o sustentados  
en cualquier medio resinoso transmisor de la luz.

En los ejemplos que siguen, el pigmento fue  
incorporado en una resina acrílica termoestable y ro  
ciado en paneles de metal imprimidos. Estos paneles,  
tras haber sido secados en caliente para solidificar  
25.- el sistema, fueron sometidos a esfuerzos de intemperi  
zación en la máquina de prueba de materiales a la in  
temperización ultravioleta cíclica Q-U-V.

El mencionado aparato funciona durante un -  
ciclo de 24 horas, durante el cual las lámparas UV du  
30.- rante 4 horas aplican una temperatura de unos 65°C, -

seguido esto por un ciclo de condensación del agua de 4 horas, a una temperatura de aprox. 50°C. Este ciclo se repite tres veces durante un lapso de 24 horas, so metiendo así a los paneles de prueba a un día tropi--

- 5.- cal caluroso simulado seguido inmediatamente por una noche húmeda cálida, durante la cual se condensa la - humedad en los paneles. Mientras los paneles están to  
10.- avía húmedos con la humedad condensada, se los some- te a una intensa luz UV al repetirse el ciclo UV. Es esta combinación de efectos i.e. luz UV intensa en sa  
perficies húmedas a temperaturas elevadas, la que se ha revelado más nociva para la mayoría de los materia  
les poliméricos en revestimientos de paneles metáli--  
cos.

- 15.- Paneles múltiples de la misma muestra fueron expuestos en la Q-U-V al mismo tiempo, y se retiró un panel del aparato de comprobación periódicamente, exami  
nándolo visualmente para detectar cualquier signo de - cambio de su aspecto. Así mismo se utilizó un brillan-  
20.- cómetro (difusionímetro) para calcular los cambios del brillo ( en ángulos de brillo de 20 y 60°) del panel - expuesto comparado con su brillo original (antes de la exposición). Una manera conveniente de expresar esta -  
pérdida de brillo es refiriéndose al porcentaje de bri  
25.- llo que perdura después de un número determinado de ho ras de exposición en el verificador Q-U-V.

- Los periodos de prueba adecuados son de 168 horas (1 semana), 336 horas (2 semanas), 504 horas (3 semanas) y 672 horas (4 semanas). Después de estos pe-  
30.- riodos de exposición, pueden llevarse a cabo clasifica

5.- ciones con paneles de prueba de los mismos materiales expuestos a las condiciones atmosféricas naturales en Florida del Sur. Se reveló una excelente correlación - entre las pruebas Q-U-V y los dos años de exposición en Florida del Sur, en cuanto a que el grado de cambio en la apariencia de los paneles es del mismo orden - - (correlación) para el Q-U-V como para las condiciones climáticas, durante dos años, en el sur de Florida.

10.- Los tests revelaron que las muestras de mica revestida con rutilo tratado con hidróxido de cromo III de este invento superan en duración a otros pigmentos - de tipo mica revestida, que incluyen mica revestida-ruti- lo pero sin el post-tratamiento de hidróxido de cromo -- III. Superan en mucho a las micas revestidas-octaedrita, 15.- convencionales. Estas clasificaciones se basan en los cambios visibles antedichos en la apariencia y en la -- pérdida de brillo (lecturas en el brillancímetro) debida a los esfuerzos de intemperización.

20.- A continuación se exponen algunos ejemplos de este invento, aunque el mismo no está limitado a este grupo particular de condiciones experimentales.

Ejemplo 1 - Revestimiento para mica de  $TiO_2$  - octaedrita (anatase)

25.- La mica revestida de bióxido de titanio re- flector-perlado con revestimiento de  $TiO_2$  en la estruc- tura de cristal octaedrita fue preparada recubriendo - plaquetas de mica adecuadas con una solución de sulfa- to titánico acidificante, y luego sometiendo las pla- 30.- quetas a una alta temperatura de calcinación a fin de convertir el revestimiento de bióxido de titanio acuo-

so en una forma octaedrita cristalina.

Así, las plaquetas de mica de 32 g. de las dimensiones antes descritas fueron mezcladas en 118 ml. de agua y la mezcla se calentó a 70°C. En esta temperatura,

- 5.- se añadieron durante unos 10 minutos, 82 ml. de un stock filtrado de solución de sulfato de titanio -- conteniendo el equivalente de 10.0% y 26% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La mezcla fue entonces calentada para que refluyera unos 45 minutos y mantenida en ese estado de reflujo durante 60 minutos.

10.- La mezcla fue filtrada, lavada con 2 litros de agua destilada y calcinada a 950° durante 30 minutos. Después de la calcinación, la difracción de los rayos X revelaron que el producto era TiO<sub>2</sub> octaedrita en mica.

- 15.- La muestra fue dispersada en un 3% de resina termoes estable acrílica (Rohm & Haas AT-56 degradada por una resina de melamina, Cymel 248-8), rociada en paneles de acero imprimados de Bonderite-40, que fueron secados en caliente a unos 120°C durante 20 minutos para endurecer el sistema y luego sometidos a esfuerzos de intemperización en la máquina de Q-U-V durante un tiempo de exposición total de 672 horas. Como anteriormente se expuso, los paneles fueron rociados por cuadruplicado, y cada 168 horas, se retiró uno de la prueba.

- 25.- La observación visual reveló un cambio del aspecto del panel que se produjo en las primeras 168 horas de exposición. Algunos cambios resultaron similares al efecto de desintegración en polvo. Así mismo, se señalaron pérdidas de brillo; la pérdida aumentaba con el mayor tiempo de exposición en la máquina Q-U-V

30.-

hasta el final del periodo de exposición de 672 horas (4 semanas). Sólo perduró un 20% del brillo original. Las lecturas de brillo finales figuran en la Tabla 1.

Ejemplo 2 - Revestimiento en mica de  $TiO_2$ -

5.- rutilo.

Una mica recubierta de bióxido de titanio, perlada-reflejante con el revestimiento de  $TiO_2$  en estructura de cristal de rutilo se preparó según un procedimiento similar al del ejemplo 1, anterior, excepto --

10.- que la mica fue pre-tratada con un compuesto de estaño, utilizando un procedimiento similar al del ejemplo 1B de De Luca y colab. U.S. 4.038.099, de la manera siguien

te. A 118 ml de agua destilada se añadieron 32 gr. de plaquetas de mica de las dimensiones antes descritas, y a esta mezcla, a temperatura ambiente, se agregaron 8.0 ml. de solución  $SnCl_4$  al 15%. Esta última se preparó -- añadiendo 20 gr. de  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  sólido a una solución -- consistente en 65 ml. de agua destilada y 5 ml. de ácido hidroc

15.- hidroc  
20.- clórico (o clorhídrico) concentrado, seguido de la dilución en 100 ml. del volumen total con agua destilada.

La mezcla se calienta a  $70^\circ C$  durante aproximadamente 30 minutos y luego se añaden 82 ml. de una solución filtrada de sulfato de titanio. Esta última solu--

25.- ción contiene el equivalente de 10% de  $TiO_2$  y 26% de --  $H_2SO_4$ . La mezcla se calienta luego para que refluya, unos 45 minutos, y se mantiene refluendo otros 60 minutos -- más.

Se filtra entonces la mezcla, se la lava con  
30.- agua destilada y se la calcina a  $950^\circ C$  durante 30 minu

tos. El producto calcinado mostró una pauta de poder de difracción a los rayos X que fue la de  $TiO_2$ -rutilo en mica.

- 5.- La prueba en el aparato Q-U-V se llevó a cabo al igual que en el ejemplo 1. Se observaron cambios a los esfuerzos de intemperización, aunque menos pronunciados que en el ejemplo 1. Por ejemplo, sólo se produjeron leves cambios en la apariencia durante las primeras 168 horas de exposición y cambios visuales más pronunciados con exposiciones más prolongadas en el Q-U-V.
- 10.- Así mismo, como puede verse en la tabla 1, el porcentaje de brillo que perduró después de cada periodo de exposición, aunque mejor que en relación con el ejemplo 1, no fue tan bueno como el del ejemplo 5 siguiente.

15.- Ejemplo 3. Revestimiento de  $TiO_2$  -rutilo en Mica - Temperatura y tiempo de calcinación bajos.

- 20.- Se preparó una mica revestida de bióxido de titanio-perlada-reflajante con revestimiento de  $TiO_2$  en la estructura de cristal de rutilo, exactamente del mismo modo que en el ejemplo 2. No obstante, se calcinó durante sólo 15 minutos a  $900^\circ C$ . en comparación con los 30 minutos a  $950^\circ C$  para el producto del ejemplo 2.

- 25.- Esta muestra fue rociada en paneles metálicos con un sistema acrílico idéntico al utilizado en el ejemplo 2, y fue probado de manera similar en el Q-U-V. Los cambios de aspecto de los revestimientos después de la exposición fueron casi iguales a los de ejemplo 1, y se produjeron algunas alteraciones en las primeras 168 horas de prueba en el Q-U-V.

- 30.- La pérdida de brillo, comparada con las mues

tras no expuestas, resultó bastante grande. Ver Tabla 1 para la comparación con los otros ejemplos. Estos - marcados cambios que tuvieron lugar debido a los esfuerzos de intemperización revelan que teniendo sólo la estructura rutilo de  $TiO_2$  no se obtiene una resistencia a las condiciones atmosféricas.

Ejemplo 4. Revestimiento en mica de  $TiO_2$  - - anastático con tratamiento posterior de Hidróxido de - - cromo III.

10.- Se preparó una mica revestida de bióxido de titanio perlada-reflejante con un revestimiento de  $TiO_2$  en estructura de cristal anastática según un método similar al del ejemplo 1, excepto que después de la calcinación a  $950^{\circ}C$  durante 30 minutos, se aplicó el siguiente post-tratamiento para revestir las plaquetas de hidróxido de cromo III.

15.- 200 gramos del material calcinado se mezclaron en 3400 ml. de agua destilada, y el pH se ajustó a 6.0 utilizando 2M  $H_2SO_4$ , añadido gota a gota. Luego se disolvieron 64 ml. de una solución de  $Cr Cl_3$  al 5% en 200 ml. de agua destilada, y esta solución se añadió con un índice constante a la mezcla anterior durante aproximadamente 30 minutos. El pH se mantuvo constante a 6.0 durante esta adición de cloruro de cromo III, --

20.- añadiendo una solución de hidróxido de sodio al 10% tal como se revelará necesario.

25.- Después de añadir toda la solución de cloruro de cromo III, se filtró la mezcla, se la lavó con agua, y se la secó a  $110-120^{\circ}C$  durante 1 hora. La mica revestida con  $TiO_2$  anastático estaba ahora recubierta con --

30.-

una fina capa de hidróxido de cromo III.

5.- Nuevamente las muestras fueron incorporadas en el mismo vehículo acrílico utilizado en los ejemplos anteriores y rociado en paneles metálicos llevándolos al Q-U-V. Los cambios visuales sólo fueron leves en los primeros periodos de exposición, por ejemplo a las 168 y 336 horas, pero no se observó una desintegración en polvo definida después de 672 horas.

10.- La cantidad de brillo perdido también se redujo considerablemente con respecto a la pérdida en el producto del ejemplo 1, a saber, el  $TiO_2$  anastático en mica, pero sin el tratamiento de hidróxido de cromo III.

15.- La protección a la intemperización proporcionada al pigmento por el tratamiento ulterior de hidróxido de cromo III puede observarse comparando la pérdida de brillo entre el ejemplo 1 y el ejemplo 4, en la tabla 1.

Ejemplo 5 - Revestimiento de  $TiO_2$  rutilo en mica, con post-tratamiento de hidróxido de cromo III.

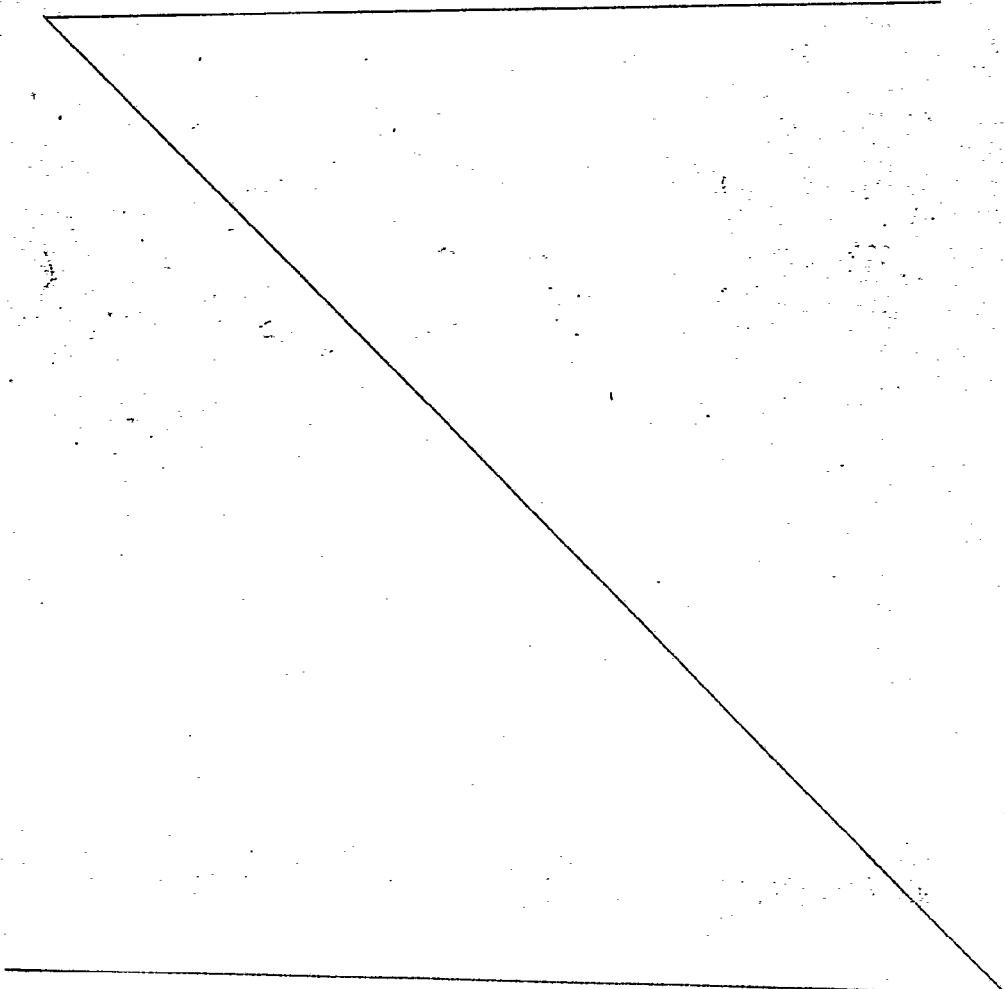
20.- Se preparó una mica revestida de bióxido de titanio perlado-reflejante con revestimiento de  $TiO_2$  en estructura de cristal de rutilo, de la misma manera que en el ejemplo 2. Fue calcinado a  $950^{\circ}C$  durante 30 minutos, y luego, para mejorar la resistencia a la intemperización, se le aplicó un tratamiento de hidróxido de cromo III como en el ejemplo 4 anterior.

25.- Ello resultó en una mica revestida de bióxido de titanio con una estructura traslúcida de rutilo, que fue bien calcinada y post-tratada para obtener una  
30.- capa de hidróxido de cromo III.

El producto fue sometido a prueba en el Q-U-V en un vehículo acrílico termoestable de una manera similar al procedimiento de prueba anterior.

Solo muy leves cambios se observaron incluso después de un periodo máximo de prueba de 672 horas en la máquina Q-U-V. No se detectó desintegración en polvo, y sólo una debilitación del color.

Así mismo, la cantidad de brillo conservada al término de la prueba de intemperización fue de aproximadamente el 85% del brillo original, en comparación con solo el 20% para la mica revestida anastática (el ejemplo 1 y los productos finales enumerados en la tabla 1.



CUADRO 1.- VARIACIONES DE LA RESISTENCIA A LOS ESFUERZOS DE INTEMPERIZACION DE LAS MI  
CAS REVESTIDAS DE TiO<sub>2</sub> EN FUNCION DE VARIACIONES DE PRODUCTOS

ejemplos n <sup>o</sup>	estructura TiO <sub>2</sub>	temperatura calcination	Tiempo calci nacion minutos	Tratamiento Hidroxido - de Cromo III	Cambio color	desinte gracion en polvo	brillo - que perdu ra. (60%brillo
1	octaedrita	950°C	30	no	grande	marcada	20%
2	rutilo	950°C	30	no	moderado	moderada	50%
3	rutilo	900°C	15	no	grande	marcada	35%
4	octaedrita	950°C	30	sí	ligero- moderada	leve	70%
5	rutilo	950°C	30	sí	leve	ninguna	85%

Ejemplo 6. Revestimiento de  $TiO_2$  rutilo en mica con tratamiento de hidróxido de cromo III, y reflejo color oro.

5.- El procedimiento es similar al del ejemplo 5 anterior, excepto que la cantidad de mica utilizada se redujo a 15 g. Esta reducción en la superficie disponible de mica, mientras se mantiene la concentración de sulfato titánico a los mismos niveles de los ejemplos previos, produce un revestimiento más grueso de  $TiO_2$  en las plaquetas de mica. La reflexión de color obtenida es ahora rojo-naranja después del período de reflujo, el que después de calcinarse a  $950^\circ$  durante 30 minutos, pasa a ser amarillo-dorado.

10.- Este producto recibió un tratamiento ulterior de hidróxido de cromo III como en el ejemplo 4 y fue sometido al aparato Q-U-V como se hizo en los casos anteriores.

15.- Después de 672 horas en el Q-U-V, sólo se observó un leve cambio de color en el panel, y el porcentaje de brillo que perduraba (en comparación con el brillo original) era de aproximadamente el 80%.

20.- Ejemplo 7. Revestimiento de  $TiO_2$  rutilo en mica con tratamiento de hidróxido de cromo III y reflejo color azul.

25.- El procedimiento es similar a los de los ejemplos 5 y 6 anteriores, salvo que la cantidad de mica usada se redujo a 7 gramos. Esta reducción de la superficie disponible de mica, mientras se mantiene la concentración de sulfato de titanio en los mismos niveles del ejemplo 5, resulta en una capa de revestimiento más grueso.

30.-

sa de  $TiO_2$  sobre las placas de mica. El reflejo de color obtenido fue verde después del reflujo, y tras la calcinación a  $950^\circ$  durante 30 minutos, se obtuvo un reflejo de color azul brillante.

- 5.- Este producto recibió un tratamiento ulterior de hidróxido de cromo III como en el ejemplo 4, y fue sometido a la prueba del Q-U-V. Después de 672 horas en dicho Q-U-V sólo se observó una ligera alteración del color (un leve empalidecimiento del reflejo azul). El porcentaje de cambio del brillo también fue reducido, perdurando aproximadamente un 75% de éste después del periodo de prueba.

- 10.- Ejemplo 8. Mica revestida de  $TiO_2$  rutilo de polipropileno con muestras loreadas, con tratamiento de hidróxido de cromo III.

- 15.- A la mica revestida de  $TiO_2$  rutilo, grueso, perlado, con tratamiento de hidróxido de cromo III, preparada como en el ejemplo 5, se la incorporó en una concentración de pigmento del 1% en polipropileno, mediante mezcla seca de 1 parte de pigmento con 99 partes de pastillas de polipropileno y moldeo por inyección en trozos de color gradual.

- 20.- Estos trozos fueron aplicados a paneles de aluminio de 3" x 5" y expuestas al Q-U-V junto con muestras de control, realizadas con los productos del ejemplo 1 anterior.

- 25.- Los trozos de color hechos con el pigmento descrito en el ejemplo 5 revelaron mucho menos cambio en apariencia que las muestras de control gradual, hechas con el pigmento del ejemplo 1. Este cambio de apariencia

30.-

de los trozos con polipropileno fue mayor que el manifestado por los paneles metálicos rociados, en primer lugar debido a que el polipropileno en sí cambia debido a la exposición UV. No obstante, en todos los casos, el pigmento de este invento mostró menos cambio en las muestras graduales que los otros pigmentos.

Ejemplo 9 - Pruebas de intemperización exterior durante dos años.

10.- Los paneles de acero secados con calor preparados como se describió en los ejemplos 1, 2 y 5 (salvo que el secado duró 30 minutos) fueron montados en una valla de prueba a 45° de cara al sur, en Miami, Florida. Se expusieron paneles múltiples de cada uno simultáneamente y la parte superior de todos fue cubierta para permitir una adecuada comparación de los revestimientos expuestos y no expuestos. Se retiró y examinó un panel por vez. Los datos de la tabla II siguiente muestran que el producto de este invento dio mejores resultados seguido por la mica revestida de  $\text{TiO}_2$  rutilo y finalmente la mica revestida de  $\text{TiO}_2$  octaedrita. La observación visual coincide esencialmente con los resultados de lectura de brillo de 60°.

TABLA II - PRUEBAS DE INTEMPERIZACION EXTERIOR DURANTE DOS AÑOS

ejemplo nº	Estructura TiO <sub>2</sub>	Tratamiento de cromo	Cambio de color	Desintegración en polvo	% del brillo (60º) que perdura después meses			
					6	12	18	24
1	octaedrita	no	acusado	marcada	67	52	46	42
2	rutilo	no	moderado	moderada	76	62	58	54
3	rutilo	sí	leve	ninguna	80	79	77	74

Diversos cambios y modificaciones pueden llevarse a cabo sin apartarse del espíritu y el alcance - de este invento y todas las materializaciones expuestas constituyen una mera ilustración del mismo. En toda esta especificación y sus reivindicaciones, todas las porciones y porcentajes son por peso y todas las temperaturas están en grados centígrados a menos que se indique lo contrario.

5.-

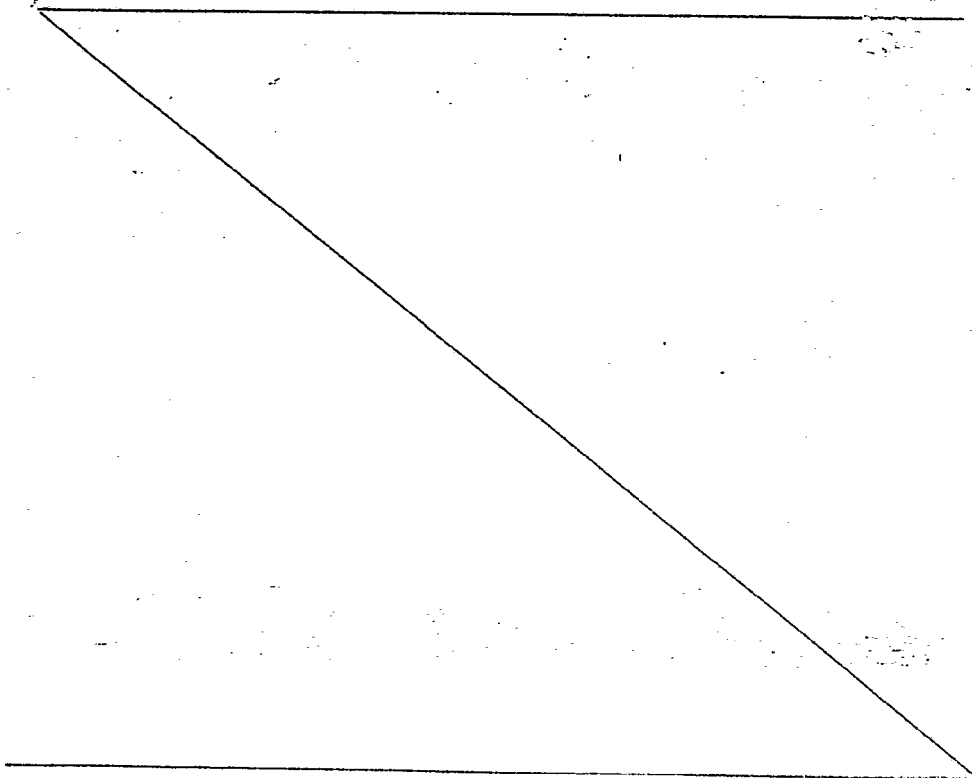
La presente solicitud que corresponde a la - depositada en U.S.A. bajo el número 864.744 de fecha .. 27 de Diciembre de 1.977, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10.-

NOTA

15.-

Se declara como de propiedad y novedad para - todo el territorio español, el contenido de las siguientes:



REIVINDICACIONES

1ª.- Un método para producir un pigmento nacado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, caracterizado por:

5.- a) Tratar las partículas micáceas con una solución que contiene un compuesto de estaño.

b) Revestir dichas partículas con bióxido de titanio en forma amorfa, por decantación de un baño de revestimiento que contiene compuesto de titanio.

10.- c) Calcinar dichas partículas durante un lapso y a una temperatura como mínimo equivalente a  $950^{\circ}C$  durante 30 minutos, y

d) Revestir las partículas calcinadas con hidróxido de cromo III por decantación de un baño de revestimiento que contiene un compuesto de cromo III.

15.-

2ª.- Un método para producir un pigmento nacado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, según reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho baño que contiene un compuesto de cromo III lleva aproximadamente 0.5-5.0% de cromo.

20.-

3ª.- Un método para producir un pigmento nacado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, según reivindicación 2ª, caracterizado además porque dicho baño de revestimiento -- conteniendo un compuesto de cromo III, lleva aproximadamente 1-2.5% de cromo.

25.-

4ª.- Un método para producir un pigmento nacado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, según reivindicación 1ª, ca

30.-

**POOR  
QUALITY**

racterizado además porque la cantidad de cromo revestido es de alrededor de 0.2-1.0% del peso total del pigmento.

- 5.- 5ª.- Un método para producir un pigmento nacarado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, según reivindicación 4ª, caracterizado además porque la cantidad de cromo revestido es de aproximadamente 0.3-0.6% del peso total del pigmento.
- 10.- 6ª.- Un método para producir un pigmento nacarado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, según reivindicación 1ª, que se caracteriza por contener partículas micáceas que tienen en su superficie un revestimiento traslúcido de bióxido de titanio en forma rutilo, que ha sido calcinado durante un tiempo y a una temperatura al menos equivalente a 950°C durante 30 minutos; dicho revestimiento tiene un revestimiento de hidróxido de cromo III sobre el mismo.
- 15.- 7ª.- Un método para producir un pigmento nacarado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, según reivindicación 6ª, cuyo pigmento se caracteriza además porque en dichas partículas micáceas son escamas de mica cuyas mayores dimensiones son 1 a 75 micrones y con superficies específicas de aproximadamente 1-10m<sup>2</sup>/g, y en las que el revestimiento rutilo tiene un espesor de 20-350 milimicrones.
- 20.- 8ª.- Un método para producir un pigmento nacarado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las con--
- 25.-
- 30.-

diciones atmosféricas exteriores, según reivindicación 7, cuyo pigmento se caracteriza además porque el cromo es aproximadamente el 0.2-1.0% de dicho pigmento.

5.- 9ª.- Un método para producir un pigmento nacarado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, según reivindicación 8ª, cuyo pigmento se caracteriza porque las mayores dimensiones son 5-40 micrones y la superficie de aproximadamente 2-6  $m^2/g$ .

10.- 10ª.- Un método para producir un pigmento nacarado de mica revestido de  $TiO_2$  resistente a las condiciones atmosféricas exteriores, constituyendo un compuesto anacarado caracterizado por un medio resinoso que transmite la luz, que tiene en suspensión o basado en él al pigmento anacarado de la reivindicación 6ª.

15.- 11ª.- UN METODO PARA PRODUCIR UN PIGMENTO NACARADO DE MICA REVESTIDO DE  $TiO_2$  RESISTENTE A LAS CONDICIONES ATMOSFERICAS EXTERIORES.

20.- Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de TREINTA Y UNA hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 22 Diciembre 1.978

E. GONZALEZ VICAS  
S. P.

