

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Titulo de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

USO DE DIÓXIDO DE TITANIO EN PARTÍCULAS PARA REDUCIR LA TRANSMISIÓN DE RADIACIÓN INFRARROJA CERCANA

2 Datos del Solicitante

Nombre:	A. SCHULMAN PLASTICS	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
Dirección:	Pedro Colomalaan 25, B-2880	Domicilio/País de constitución:	BELGICA - ANTWERPEN - BORNEM

Identificación:

☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA
☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT
☐ PASAPORTE

Número: 900043378-

3 Solicitantes

Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1. A. SCHULMAN PLASTICS	NN	900043378

4 Datos del Inventor

Nombre:	Ann SWINNEN	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
----------------	-------------	-------------------------------	-----------------------------------

Dirección:		Hazendreef 7D, B-3140	Domicilio/País de constitución:	BELGICA - VLAAMS-BRABANT - KEERBERGEN
Identificación:				
☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT ☒ No Aplica				
Número:			-	
5	Inventor(es)			
Apellidos - Nombres		Domicilio		
1.	SWINNEN Ann	BELGICA		
2.	THEUNYNCK Dominique	BELGICA		
3.	DELMONTTE Ann	BELGICA		
4.	DAPONTE Tony	BELGICA		
6	Datos Inventor(es)			
	País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	BELGICA	VLAAMS-BRABANT	KEERBERGEN	Hazendreef 7D, B-3140
2.	BELGICA	ANTWERPEN	BRASSCHAAT	Frilinglei 53, B-2930
3.	BELGICA	VLAAMS-BRABANT	DILBEEK	Beukendreef 5, B-1700
4.	BELGICA	ANTWERPEN	ZWIJNDRECHT	Dorp West 141, B-2070
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			

Nombre:	CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
Dirección:	CARRERA 11 NO. 86-53	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 66783790-			
Presentación de Poder			
Año de Radicación			
Número de Radicación			
8	Datos Solicitud: PCT / WO		
Número Solicitud:	PCT/EP2014/071772	Fecha Solicitud:	10/10/2014
Número Publicacion:	WO 2015/052319	Fecha Publicacion:	16/04/2015
9	Declaraciones de prioridad	☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen COMUNIDAD EUROPEA	Codigo del país CE	(31) No. Solicitud 13188310.0 (32) Fecha 11/10/2013
10	Reivindicaciones		
Número reivindicaciones:		33	Pago Reivindicaciones: Si
11	Reducción de tasas.		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas			

☐ Universidades públicas o privadas

☐ Entidades sin ánimo de lucro

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

12	Documentos Anexos
-----------	--------------------------

☒ Reivindicaciones

☒ Descripción

☒ Dibujos y/o Figuras

☒ Resumen

☐ Certificado Depósito Material Biológico

☐ Uso de Conocimiento tradicional

☐ Listado de secuencias

☐ Artes finales 12 x 12 cm

☐ Poderes, si fuere el caso

☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad

☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad

☒ Otros Anexos

USO DE DIÓXIDO DE TITANIO EN PARTÍCULAS PARA REDUCIR LA TRANSMISIÓN DE RADIACIÓN INFRARROJA CERCANA

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere al campo de producción de películas de poliolefinas. Más particularmente, la invención se refiere a la producción de una película que tiene una baja transmisión de radiación infrarroja, pero para la cual una alta porción de luz visual se pasa a través en una forma dispersa.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La exposición a la luz del sol durante grandes periodos de tiempo por lo general tiene efectos devastadores en la mayoría de las entidades físicas. Por lo tanto, los colores de los objetos rápidamente se destiñen y muchos materiales pueden exhibir deformación y distorsión bajo grandes fluctuaciones de temperatura. La exposición prolongada provoca deterioro de muchos materiales y sus aspectos estéticos, por lo general denominados "envejecimiento", normalmente conducen a un tiempo de vida significativamente reducido y la necesidad de reemplazo. También las plantas, animales y seres humanos con frecuencia se ven afectados por la exposición prolongada a la luz del sol. La protección de la luz del sol por lo tanto se ha vuelto una característica importante en muchas circunstancias.

20

25

La radiación de la luz del sol ocurre para aproximadamente 45% de su energía como luz visible, en la escala visible relativamente estrecha de longitudes de onda de aproximadamente 380 a aproximadamente 700 nanómetros (nm), pero también para aproximadamente 5% como radiación ultravioleta (UV) en la escala de longitudes de onda más cortas de 280 a 380 nm y para aproximadamente 50% como radiación infrarroja (IR) en la escala incluso más amplia de las longitudes de onda de 700 nm hasta aproximadamente 1 mm.

30

Para hacer superficies transparentes, tal como vidrio, se han desarrollado más películas de plástico especiales de protección de energía, que absorben tan selectivamente como es posible, la radiación de la escala, no visible para el ojo, pero bien la escala de UV perjudicial o la escala de IR de generación de calor. La escala de radiación infrarroja se divide comúnmente, en un lado, en la escala de radiación infrarroja cercana, N-IR o NIR o IR A&B, hasta una longitud de onda de aproximadamente 2500 nm, y la longitud de onda larga o escala de IR lejana, que cubre la escala hasta 50,000 nm o 50 μ m, y de acuerdo con algunos autores incluso hasta e incluyendo 1 mm. Ya que la radiación solar tiene una parte mayor de energía de radiación con longitudes de onda en la

35

escala de IR cercano, las mejoras tecnológicas se han enfocado mayormente en ella. Por lo tanto, se ha desarrollado películas que tienen una mejor función de absorción infrarroja, que proporciona una distribución de calor más uniforme y una temperatura interior más placentera a una alta incidencia de luz. Un inconveniente de estas películas es que la radiación absorbida se convierte en calor en la película. Por lo tanto, esta absorción puede provocar incrementos locales de temperatura, que se pasan al sustrato en donde se ha aplicado la película. Con muchos sustratos, tal como vidrio, dichos incrementos locales de temperatura conducen a altas tensiones mecánicas, e incluso pueden conducir a la ruptura del vidrio. Un segundo inconveniente es que el calor absorbido, aunque se transmite al interior en una forma más uniforme, puede aún provocar localmente un incremento considerable de temperatura, que aún puede ser indeseable.

Por lo tanto, una alta absorción de la energía solar incidente no necesariamente conduce a soluciones sencillas. Para limitar o evitar estos inconvenientes, tanto como sea posible, las películas fueron desarrolladas con propiedades reflejantes de IR, especialmente dirigidas a la reflexión en la escala de radiación de NIR. Estas películas ofrecen una reducción de la absorción de calor de un vehículo o construcción equipados con las mismas en verano, de manera que se pueda ahorrar energía de enfriamiento.

US 6797396 describe una película de capas múltiples dieléctrica birrefringente transparente para luz visible pero reflejando por lo menos 50% de luz en la región de longitud de onda de 700-2000 nm, y se hace de capas de polímeros diferentes y no contiene ningún metal.

Para hacer un objeto más resistente a exposición de luz del sol, los materiales en partículas que reflejan el sol se pueden agregar al material de construcción del objeto, en particular cuando éste es un polímero, o a la pintura o revestimiento con el cual el objeto es entonces revestido. Los materiales en partículas de dióxido de titanio convencionales son conocidos por proporcionar reflectancia solar alta. Estos materiales en partículas tienen un fuerte color blanco, y con las cantidades necesarias no son útiles cuando se desea un objeto de color oscuro. Estos materiales en partículas tampoco son adecuados para objetos que necesitan ser transparentes a luz visible, tal como películas de polímeros transparentes o revestimientos finales claros.

WO 2009/136141 A1 describe un material en partículas de dióxido de titanio (TiO_2) con un tamaño grande del cristal. El material en partículas se establece para absorberse con fuerza en la región UV del espectro (300-400 nm), para dispersarse de manera eficiente en la región INR (700-2500 nm) y para mostrar dispersión baja y baja absorbancia en la región visible del espectro (400-700 nm). El material en partículas de este modo muestra alta reflexión de la radiación de NIR y, de manera simultánea, baja reflectancia de luz visible en comparación con los materiales en partículas convenciones. El material en partículas especial se combina con un colorante no blanco dentro de un vehículo y mantiene una cubierta de un solo revestimiento que tiene reflectividad solar

y un color no blanco. Por lo tanto es adecuado para proporcionarse en concentraciones relativamente bajas a alta reflexión de radiación de NIR y reflectancia disminuida de luz visible en comparación con materiales en partículas convencionales. El material en partículas puede además revestirse con un material de óxido de metal para reducir su actividad fotocatalítica. Los materiales en partículas se sugieren para usarse en una amplia variedad de aplicaciones incluyendo artículos de plástico. Los materiales en partículas que se describieron se reportaron por tener un promedio de masa o tamaño de cristal promedio en masa de 0.79, un tamaño de cristal promedio de 0.97 micras y un tamaño de partícula promedio de 0.85 micras, o un tamaño de partícula promedio de 0.69 micras. Una muestra de material en partículas sin revestir se agregó a una resina de pintura alquídica para registrar su reflexión sobre negro, sobre la escala de longitud de onda de 400-2500 nm. El material en partículas sin revestir se utilizó en sistemas de pintura acrílica con varios colores no blancos, de los cuales se determinaron los espectros de reflectancia. Un material en partículas revestido se incorporó en una pintura a base de formaldehído de melamina alquídica y se midió su durabilidad a la intemperie. El material en partículas sin revestir se utilizó en placas de cloruro de polivinilo sin plastificar que se colorearon con Pigmento Verde 17 y negro de humo, de los cuales se midieron los espectros de reflectancia sobre la escala de longitud de onda de 400-2600 nm y se integraron para obtener un resultado para Reflectancia Solar Total. WO 2009/136141 A1 se centra en y solo mide la reflectancia de la radiación solar, también mencionada como "dispersión", en particular la radiación en la región de NIR del espectro solar, en un nivel secundario también en la región UV. Ni los datos de transmisión ni los datos de absorbancia se recolectaron para cualquiera de sus productos.

En agricultura, el uso de películas de polímero, en particular películas de poliolefina, se han difundido. Uno de los usos más importantes es en la construcción de invernaderos de bajo costo, en donde una atmósfera más controlada se puede establecer para hacer crecer cultivos agrícolas. Otro uso es la construcción de establos o refugios de bajo costo para animales, tal como aves. Dichas construcciones son muy rápidas de construir, e incluso pueden moverse y/o transportarse fácilmente.

Especialmente en climas calientes y soleados se prefiere el uso de películas que reflejan una alta porción de la radiación infrarroja de la luz del sol, principalmente en la región de Infrarrojo Cercano (NIR) así denominada de 700 nm hasta 2500 nm. Cuando dicha radiación infrarroja cercana entra al invernadero y choca con un substrato, calienta el substrato. Este substrato entonces incrementa su emisión de calor por convección, y también su emisión de radiación infrarroja de longitud de onda larga. Dicha radiación infrarroja de onda larga se refleja con facilidad por la mayoría de los materiales y su energía, una vez que entra en el invernadero, de este modo tiene una tendencia a permanecer dentro del invernadero. Este fenómeno conduce a un

calentamiento adicional de la atmósfera dentro del invernadero, incluyendo evaporación incrementada del agua del suelo, animales y cosecha. Esto coloca a la mayoría de los cultivos y animales en una situación de estrés, que por lo general no favorece su crecimiento ni su rendimiento económico. Una baja transmisión, preferiblemente por reflexión, de la radiación infrarroja, en particular de la parte de radiación de NIR de la luz del sol de este modo es importante para mantener la temperatura dentro del invernadero en la zona de comodidad más deseada para la mayoría de los cultivos agrícolas. También con los refugios para animales, es importante mantener la temperatura baja en el interior con el fin de reducir los niveles de estrés de los animales.

El uso de películas reflejantes de NIR para evitar entrada de calor se prefiere muy por encima de sus alternativas para reducir las temperaturas interiores del aire del invernadero, tal como ventilación, evaporación y blanqueamiento. En los climas calientes y soleados, el aire ambiental ya es más bien caliente de manera que la ventilación solo tiene efectividad limitada. Estos climas por lo general son muy áridos, con humedad relativa del aire ambiental cayendo por debajo del 10% a alrededor del mediodía, y con los recursos del agua siendo escasos y salados. La evaporación de agua típicamente lleva a la formación de sales, lo que deteriora con rapidez el rendimiento de la mayor parte de los sistemas de enfriamiento. El blanqueamiento es económico, pero se enjuaga con lluvia y también refleja la parte útil del espectro de la radiación solar.

Por lo tanto existe la necesidad de reducción selectiva de la transmisión de NIR, mientras deja lo más posible la luz visible que pasa.

De hecho, para la reacción de fotosíntesis, y por lo tanto para el crecimiento de plantas, las plantas necesitan la radiación en la parte de "Radiación fotosintéticamente activa" o "Radiación foto activa" (PAR) así denominada de la luz del sol, que sustancialmente todas caen dentro de la escala de la luz visual, especialmente en la región azul y roja de las mismas.

Para el propósito de la reflexión de la luz del sol, se han desarrollado las pantallas de efecto invernadero. Estas pantallas por lo general se colocan contra los techos de los invernaderos permanentes, por lo general contruidos de vidrio, y se pueden abrir o plegar mecánicamente, por lo general por medio de un sistema complejo de poleas y motores eléctricos, por lo general en reacción a un cambio en las condiciones ambientales. Las pantallas se tejen por lo general y comprenden tiras hechas de materiales metalizados o de metal, normalmente aluminio, que asegura la reflexión sustancialmente completa. Las pantallas por lo general comprenden además tiras de película de polímero transparente, lo que permite algo de la luz del sol incidente a través para la reacción de fotosíntesis. Un inconveniente de dichas pantallas es que una parte de la luz visible, y por lo tanto de la radiación PAR, se refleja.

Además, los invernaderos equipados con dichas pantallas representan una inversión importante al cultivador. Por lo tanto son asequibles principalmente con la escala superior de los

cultivos de cultivos. Una alternativa mucho más económica se puede ofrecer al construir el invernadero con una película de polímero agrícola.

DE 2544245 describe un material de vidrio de polimetilmetacrilato (PMMA) para construcciones y vehículos que contiene un pigmento de interferencia para el tamizado de la radiación de NIR con una longitud de onda de 800 a 1500 nm. El pigmento tiene un color azul-rojo y la luz transmitida a través del material de vidrio tiene un color amarillo-verde. Cuando se aplica a invernaderos, dicho vidriado puede tener el inconveniente de que las porciones de la luz visible que no se pueden utilizar por la planta se transmiten y convierten en calor, mientras que otras partes, tal como la parte roja, que se puede utilizar por la planta, se refleja.

Una buena película agrícola para los invernaderos se caracteriza por una combinación de una baja transmisión, preferiblemente una alta reflectancia, de la radiación en la región de longitud de onda de infrarrojo cercano con una alta transmisión de la radiación en la región de longitud de onda visual, en particular de PAR.

US 2008/0292820 A1 describe, en los párrafos [0033-0034], las partículas que absorben radiación IR que incluyen o están hechas de hexaboruro de lantano, LaB_6 . El hexaboruro de lantano es un efectivo absorbedor de NIR, con una banda de absorción centrada en 900nm. Las nanopartículas de absorción de radiación IR se pueden medir de manera que no impacten materialmente la transmisión de luz visible de la capa de aglutinante polimérico. Estas nanopartículas por ejemplo pueden tener cualquier tamaño útil, tal como 1 a 100, 30 a 75, o 30 a 75 nm.

Aunque las plantas necesitan energía de la radiación en la región de "Radiación foto activa" (PAR) así denominada, la mayoría de los cultivos aún sufren si se exponen directamente a esta parte de la luz del sol, e incluso pueden quemarse. Las plantas más bien prefieren recibir esta radiación en una forma difusa. Por lo tanto existe la necesidad de una película con alta reflectancia para radiación de NIR, combinada con una alta transmisión en una forma difusa de la radiación en la región visible que comprende la radiación de PAR.

WO 96/03029 describe películas de capas múltiples compuestas de capas alternativas de policarbonato (PC), con un índice de refracción $n_D=1.587$, y polimetilmetacrilato (PMMA), con un índice de refracción $n_D=1.491$, significativamente diferente de éste de PC. Las películas exhiben una reflexión fuerte de radiación a una longitud de onda en una banda de longitud de onda particular, cuya banda se puede cambiar por la variación del espesor de la capa, número de las capas alternativas y la selección de los materiales poliméricos, siempre que la diferencia en el índice de refracción sea mayor que 0.03. El Ejemplo 1 describe una película transparente por debajo de 700 nm y que se refleja con fuerza en la escala de 715-755 nm. La película contiene 100 microcapas que tienen un espesor de 100 nm (cada capa de PC) y 140 nm (cada capa de PMMA). En el Ejemplo 3, la película refleja de manera selectiva la luz verde alrededor de 540 nm, todavía es

transparente para otra radiación, incluyendo en la región de NIR. Un inconveniente de las películas que se proponen en WO 96/03029 es su complejidad en la producción y la selección de los materiales de polímero que son muy limitados. Otro inconveniente de las películas de las cuales la reflexión de la radiación se basa en la interferencia, es que su rendimiento depende del ángulo de incidencia de la radiación, en este caso la posición del sol con respecto a la orientación de la película. Por lo tanto estas películas sufren de una aceptabilidad relativamente limitada en términos de los campos en donde se pueden aplicar de manera razonable.

WO 96/26070 describe una película de polímero de tres capas, las tres capas completas contienen un pigmento de interferencia que consiste en un material portador transparente en la forma de plaquetas, que se revisten con uno o más óxidos de metal o plaquetas transparentes con un índice de refracción de más de 1.7. Los materiales portadores adecuados son silicatos estratificados, mica natural o sintética, plaquetas de vidrio y plaquetas de dióxido de silicio, se prefiere la mica natural. Los óxidos de metal utilizados pueden ser óxido de estaño, titanio, cromo, circonio, cerio, hierro y tungsteno y preferiblemente dióxido de titanio. El color de interferencia depende del espesor de la capa de óxido de metal. Preferiblemente, se utiliza un pigmento con un color de interferencia verde. Si se utiliza óxido de titanio, un espesor de la capa de 120 a 160 nm producirá un color de interferencia verde. Las partículas de la mica revestida que se utilizan tienen un tamaño de 5000 a 40000 nm. Una gran parte de los infrarrojos de onda corta de la luz del sol se refleja por los pigmentos de interferencia aplicados. Si se utiliza un pigmento de interferencia verde, entonces la parte verde de la luz incidente que no se utiliza por la planta también se refleja.

US 2008/0292820 A1 también describe una película de polímero de capas múltiples que tiene un valor de opacidad de por lo menos 10% para también controlar además las propiedades de protección contra el sol por medio de la difusión de la luz. Las propiedades reflectantes y de transmisión de la película reflectante de infrarrojos polimérica de capas múltiples son una función de los índices de refracción de las capas respectivas, en el documento tratadas como capas múltiples. Los metales se pueden incorporar en varias capas metálicas sucesivas en la película, y pueden cooperar como un filtro de interferencia Fabry-Perot para reflejar la luz IR y/o especialmente la luz de IR cercano así denominada. La película comprende además una capa de difusión o superficie. Ejemplificada está una capa reflectante de IR de capas múltiples que contiene 224 microcapas alternas de PET y coPMMA, que se laminó a una película decorativa de Fasara San Marino o Fasara Milano utilizando un adhesivo ópticamente transparente. Esas películas son incluso más complejas en comparación con las películas que se discutieron en la presente con anterioridad. De este modo sufren del mismo inconveniente de aceptabilidad limitada en términos de las áreas de aplicación.

El inconveniente de estas tecnologías a base de interferencia es que cada aplicación

puede necesitar una película especialmente diseñada para la misma. Una película particular por lo tanto solo se puede desempeñar bien en una aplicación muy específica.

US 2008/0008832 A1 describe gránulos para techar de color con tonos profundos que proporcionan reflectancia de calor solar incrementada. Se utiliza un revestimiento interior con pigmento blanco altamente reflectivo como un sustrato para reflejar radiación infrarroja adicional, mientras un revestimiento de color exterior con pigmentos de plaquetas de interferencia reflectiva de IR se utilizan para proporcionar los colores deseables. Se muestra que los pigmentos de plaquetas de interferencia de luz exhiben reflectancia de calor solar significativamente superior sobre el pigmento de color inorgánico tradicional, por ejemplo, pigmentos rojos de óxido de hierro.

US 2007/0065641 A1 describe gránulos para techar con reflectancia solar mejorada, que comprenden un material base de agregados minerales triturados y dimensionados en forma de gránulos y un material de revestimiento insolubilizado que cubre dichos gránulos que comprenden pigmentos de reflexión de IR oscuro y dióxido de titanio no pigmentario grueso. Cuando se incorporan en tejas para techos, estos gránulos muestran una Reflectancia solar total más alta (TSR) en comparación con un producto estándar de la misma apariencia visual.

JP2005330466A describe el uso de partículas reflectantes de IR con diámetro de 0.5 a 1.5 micrómetros, que pueden ser TiO_2 , revestidas con una película de resina transparente para radiación de IR. El revestimiento de la película puede contener un pigmento de absorción sustancialmente sin IR. Sin embargo, aunque estos productos tienen diámetros de partículas grandes, no se describen como hechos de un dióxido de titanio de tamaño de cristal grande como en los productos de la presente invención. Como se discutió abajo con más detalle, el tamaño de partícula y tamaño de cristal de una partícula de TiO_2 no son necesariamente los mismos.

Por lo tanto permanece la necesidad de una solución simple para proporcionar películas de polímero con alta reflectancia para la radiación de NIR, combinada con alta transmisión de radiación visible, por lo que la radiación en la región visible del espectro se transmite en una forma difundida. Una solución simple es necesaria con el fin de penetrar un número de aplicaciones muy sensibles al costo tal como invernaderos y refugios para animales.

La presente invención pretende obviar o por lo menos mitigar el problema arriba descrito y/o proporcionar mejoras generalmente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

De acuerdo con la invención, se proporciona el uso como se define en cualquiera de las reivindicaciones anexas.

La invención por lo tanto proporciona el uso de un material en partículas en un

artículo de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para permitir la transmisión de luz visible a través del artículo, por lo cual

- el material en partículas se basa en dióxido de titanio cristalino, es decir, que contiene TiO_2 , en la forma de cristal de anatasa y/o rutilo,
- 5 - las partículas del material en partículas se revisten con una capa de revestimiento orgánico y/o inorgánico,
- por lo menos 20% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm, como se mide por una centrifugadora de disco de rayos X,
- 10 - por lo menos 1.5% en peso y a lo sumo 40% en peso de las partículas en el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y por lo menos 280 nm.

En otra modalidad, la invención contempla el uso de una composición de polímero que contiene el material en partículas como se define en el uso del material en partículas de acuerdo con la presente invención en una concentración de 500 ppm en peso hasta 70% en peso, con
15 respecto al peso total de la composición, en la producción de un artículo de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para permitir la transmisión de luz visible a través del artículo.

En incluso otra modalidad, la invención proporciona una composición de película de polímero que contiene el material en partículas como se define en el uso de acuerdo con la presente invención en una concentración de 500 ppm en peso hasta 3.0% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente por lo menos 1000 ppm, más preferiblemente por lo menos 1500 ppm, incluso más preferiblemente por lo menos 2000 ppm e incluso más preferiblemente por lo menos 2500 ppm en peso, y opcionalmente a lo sumo 2.0% en peso, preferiblemente a lo sumo 1.0% en peso, más preferiblemente a lo sumo 8000 ppm en peso, incluso más preferiblemente a lo
20 sumo 7000 ppm en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo 6000 ppm, preferiblemente a lo sumo 5000 ppm, con respecto al peso total de la composición, en la producción de una película de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para permitir la transmisión de luz visible a través de la película de polímero.

Se ha encontrado que el material en partículas de acuerdo con la presente invención
30 es altamente adecuado en la producción de una película o tela agrícola. La cantidad alta de partículas en el material en partículas con un tamaño de partícula en la escala de 400-1000 nm proporciona transmisión reducida de radiación en la región de longitud de onda de NIR de 700-2500 nm, preferiblemente para una reflexión alta de esta radiación de NIR como parte de la luz del sol, en comparación con los materiales en partículas a base de TiO_2 convencionales conocidos de la
35 técnica. El tamaño de partícula de TiO_2 de rutilo convencional es de 250 a 400 nm, mientras que

TiO₂ de anatasa convencional tiene un tamaño de partícula de 200 a 400 nm. Esta transmisión reducida de la radiación de NIR provoca una afluencia reducida de energía de radiación solar en una construcción hecha con una película de polímero que comprende el material en partículas, tal como un invernadero o un refugio o establo para animales, de manera que la temperatura de la atmósfera en la construcción pueda mantenerse baja, conduciendo a menos evaporación de agua, a menor nivel de estrés de las plantas, cultivos y/o animales que se mantienen por debajo de la película de polímero o dentro de la construcción.

Se ha encontrado que el material en partículas también se puede utilizar en una película de forraje, es decir, una película que se utiliza para el almacenamiento exterior de producto natural tal como heno y otros esquejes de plantas para forraje verde para animales, por lo general hacia un periodo de invierno próximo, cuyo producto natural preferiblemente sufre una fermentación anaeróbica con el fin de incrementar su contenido de ácido láctico incrementando de este modo el valor nutricional del producto natural. Se ha encontrado que el uso del material en partículas de acuerdo con la presente invención también reduce la temperatura de la película de forraje así como del cercado definido por la película de forraje. Se ha encontrado que esta reducción en la temperatura proporciona mejores propiedades de barrera contra el oxígeno de la película y por lo tanto para un entorno anaeróbico más efectivo dentro del cercado lo que promueve la fermentación deseada.

Se ha encontrado además que la cantidad relativamente menor de las partículas en el material en partículas con un tamaño de partícula en la escala de 280-400 nm proporciona una transmisión incrementada de radiación en la región de longitud de onda de luz visible de 400-700 nm, en particular en la parte de PAR de esa región, tal como la región de luz azul y roja de la parte visible del espectro. Esto presenta la ventaja de que, en comparación con los materiales en partículas de TiO₂ convencional conocidos en la técnica, más de la parte de la luz del sol que es necesaria para la reacción de fotosíntesis se deja pasar a través de la película y alcanza los cultivos que crecen en el invernadero, de este modo el crecimiento de los cultivos así como su rendimiento de utilidad se pueden mejorar. La transmisión incrementada de la luz visible también es beneficiosa para cualquier vida animal por debajo de la película que contiene el material en partículas. Los animales dentro de un refugio o establo con una cubierta de película que contiene el material en partículas estarán más cómodos bajo la exposición incrementada a la luz del día, y por lo tanto experimentarán un nivel de estrés más bajo, en comparación con las películas que contienen los materiales en partículas de TiO₂ convencionales conocidos en la técnica. También las abejas dentro del invernadero, que aseguran la polinización de las flores de los cultivos que necesitan desarrollarse en los productos útiles, serán capaces de realizar mejor su tareas de polinización bajo la exposición incrementada a la luz del día proporcionada por una cubierta de película que contiene el material en

partículas, en comparación con los materiales en partículas de TiO_2 convencionales conocidos en la técnica.

Se ha encontrado además que la cantidad mínima de las partículas en el material en partículas con un tamaño de partícula en la escala de 280-400 nm también proporciona un alto grado de difusión de la luz visible transmitida del espectro de la luz del sol. Particularmente útil en climas calientes y soleados, pero también jugando a cierto grado en climas más moderados, esto trae la ventaja de que los cultivos y/o animales por debajo de la película que contiene el material en partículas también se exponen menos directamente a la parte visible de la luz del sol, de manera que corren un riesgo más bajo de sobrecalentarse e incluso quemarse, de manera que de nueva cuenta se reduce el nivel de estrés.

Se ha encontrado además que el material en partículas en uso de acuerdo con la presente invención exhibe una transmisión algo reducida también de radiación en la parte de UV del espectro solar, que oscila de aproximadamente 200 a aproximadamente 380 nm. Cuando se utiliza en dosificación del material en partículas relativamente alta en la película, tal como una película de forraje, esto puede además mejorar las propiedades de barrera contra el oxígeno de la película, y también desalentar a los insectos y moscas de meterse por debajo de la película de forraje. Cuando se usa en una dosificación de material en partículas relativamente modesta en la película, tal como con película agrícola para construcción del invernadero, esto también permite la transmisión de luz UV con una longitud de onda de aproximadamente 340 nm, una longitud de onda que no se percibe por el ojo humano pero que se captura por las abejas. Esto mejorará además el nivel de comodidad de las abejas por debajo de la película que contiene el material en partículas, de manera que estos insectos están más cómodos y activos en el desempeño de su tarea de polinización.

También se ha encontrado que la capa de revestimiento en las partículas del material en partículas puede proporcionar una actividad fotocatalítica reducida del material en partículas hacia la matriz de polímero en donde se integra. El dióxido de titanio es un adsorbente de UV fuerte y tras dicha exposición la energía absorbida se libera por la liberación de radicales. Estos radicales son capaces de deteriorar la mayor parte de las matrices del polímero. La provisión de una capa de revestimiento física, una clase de caparazón físico alrededor del dióxido de titanio, frena la migración de los radicales en la matriz, al incrementar la longitud de la trayectoria antes de que sean capaces de alcanzar la matriz, por lo que el tiempo para alcanzar la matriz puede ser importante en comparación con el tiempo de vida media del radical mismo, de manera que la mayor parte de los radicales puede desaparecer antes de que sean capaces de alcanzar la matriz de polímero.

Se ha encontrado además que la capa de revestimiento puede además proporcionar capacidad de dispersión mejorada de las partículas del material en partículas, y color amarillo reducido y/o mejor opacidad del artículo que contiene el material en partículas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se describirá en lo siguiente con respecto a las modalidades particulares y con referencia a ciertos dibujos pero la invención no se limita a los mismos sino solo por las reivindicaciones. Cualquiera de los dibujos que se describen sólo es esquemático y no limitante. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede ser exagerado y no trazado a escala para propósitos ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas no corresponden necesariamente a las reducciones actuales para la práctica de la invención.

Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones, se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Los términos son intercambiables bajo circunstancias apropiadas y las modalidades de la invención pueden operar en otras secuencias que las que se describen o ilustran en la presente.

Además, los términos superior, inferior, sobre, debajo y similares en la descripción y las reivindicaciones se utilizan para propósitos descriptivos y no necesariamente para describir las posiciones relativas. Los términos así utilizados son intercambiables bajo circunstancias apropiadas y las modalidades de la invención que se describen en la presente pueden operar en otras orientaciones que las que se describen o ilustran en la presente.

El término "que comprende", utilizado en las reivindicaciones, no se debe interpretar como restringido a los medios que se mencionan después; no excluye otros elementos o pasos. Se debe interpretar como especificar la presencia de las características establecidas, enteros, pasos o componentes como se refieran, pero no excluye la presencia o la adición de una o más características diferentes, enteros, pasos o componentes, o sus grupos. De este modo, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende los medios A y B" no se debe limitar a los dispositivos que consisten solo de los componentes A y B. Esto significa que con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B. Por consiguiente, los términos "que comprende" y "que incluye" abarcan los términos más restrictivos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en".

En el contexto de la presente invención, una película se define como un material que se extiende hacia afuera en dos dimensiones y se caracteriza por un espesor del material. En esta definición, una película también puede ser una hoja rígida. La película puede tener una o más capas. La película puede tener un espesor de material de hasta varios milímetros, tal como 5 mm, pero también ser más delgada, tal como 4 mm, 3 mm, 2 mm o 1 mm. La película puede tener múltiples capas que pueden estar en contacto entre sí, pero que también se pueden separar una de la otra, tal

como en un policarbonato de capas múltiples u hoja de PMMA. La película también se puede utilizar como parte de una tela tejida, tal como en pantallas de sombreado para invernaderos.

En el contexto de la presente invención, el tamaño de partícula se define como el diámetro de la esfera más chica que abarca completamente la partícula.

5 En el contexto de la presente invención, luz, y en particular luz visible, se define como una forma de la energía de radiación, en una o más longitudes de onda, que, cuando chocan con un objetivo, se pueden absorber, reflejar y/o transmitir. Por lo general, se lleva a cabo una combinación de estos tres fenómenos.

10 En el contexto de la presente invención, las concentraciones se expresan en unidades en peso, a menos que se especifique de otra forma. El término "promedio" se refiere a la medio estadística a menos que se especifique de otra forma. Tamaño promedio se refiere al "tamaño medio del volumen geométrico", a menos que se establezca de otra forma.

15 Aunque el tamaño de partícula promedio es promediado en una base en peso, el tamaño del cristal promedio se da en una base de número porque las técnicas analíticas utilizadas proporcionan sus resultados en esta base, a menos que se establezca de otra forma.

20 En una modalidad de la presente invención, el uso es además para difundir por lo menos parte de la parte de radiación fotoactiva de la luz visible, y preferiblemente la mayor parte de la luz visible, preferiblemente para incrementar la opacidad porcentual proporcionada por el artículo, más preferiblemente la opacidad se mide de acuerdo con ASTM D1003. Esto trae la ventaja de que nada de lo que se protege del sol por el artículo de polímero de acuerdo con el uso de la presente invención se expone menos a la incidencia directa de la parte visible de la luz del sol de manera se que reduce el sobrecalentamiento local. Esto trae una ventaja a las plantas y cultivos de un riesgo reducido para quema local, a animales un riesgo reducido de sobrecalentamiento local e incrementos al nivel de comodidad y por lo tanto reduce el nivel de estrés de las criaturas vivas bajo dicha protección.

25 En una modalidad de la presente invención, por lo menos parte del espectro de la luz UV, preferiblemente la luz UV percibida por las abejas, se transmite por el artículo de polímero, preferiblemente una forma difundida. Se ha encontrado que las abejas necesitan un espectro específico de la luz UV, que se calcula a alrededor de 340 nm, para mejorar la polinización del crecimiento de las plantas en los invernaderos.

30 En una modalidad de la presente invención, la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material en partículas muestra un pico mayor en la escala de 400-1000 nm, preferiblemente a lo sumo a 900 nm, más preferiblemente a lo sumo a 800 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo a 700 nm, preferiblemente a lo sumo a 650 nm, más preferiblemente a lo sumo a 600 nm, también preferiblemente por lo menos a 450 nm, más preferiblemente por lo menos

35

a 500 nm, y también preferiblemente la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material en partículas es unimodal y el único pico de la misma está en la escala especificada. Esto trae la ventaja de reducir además la transmisión de la radiación en la región de NIR del espectro solar y/o mejorar además la efectividad del material en partículas para lograr los efectos técnicos que son el propósito del uso de acuerdo con la presente invención.

En una modalidad de la presente invención, las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula promedio de por lo menos 400 nm y hasta 1200 nm, preferiblemente más de 400 nm, más preferiblemente por lo menos 450 nm, incluso más preferiblemente por lo menos 500 nm, preferiblemente por lo menos 600 nm, más preferiblemente por lo menos 700 nm, incluso más preferiblemente por lo menos 800 nm, y opcionalmente a lo sumo 1100 nm, preferiblemente a lo sumo 1000 nm, más preferiblemente a lo sumo 900 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 800 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 700 nm, preferiblemente a lo sumo 650 nm, más preferiblemente a lo sumo 600 nm e incluso más preferiblemente a lo sumo 550 nm. Esto trae la ventaja de reducir además la transmisión de la radiación en la región de NIR del espectro solar y/o mejorar además la efectividad del material en partículas para lograr los efectos técnicos que son el propósito del uso de acuerdo con la presente invención.

En una modalidad de la presente invención, por lo menos 30% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm, preferiblemente por lo menos 40%, más preferiblemente por lo menos 50%, incluso más preferiblemente por lo menos 60%, incluso más preferiblemente por lo menos 70%, preferiblemente por lo menos 80%, más preferiblemente por lo menos 90% en peso de las partículas del material en partículas con un tamaño de partícula en la escala especificada, y preferiblemente esta escala de tamaño de partícula es a lo sumo 900 nm, más preferiblemente a lo sumo 800 nm. Esto trae la ventaja de reducir además la transmisión de la radiación en la región de NIR del espectro solar y/o mejorar además la efectividad del material en partículas para lograr los efectos técnicos que son el propósito del uso de acuerdo con la presente invención.

En una modalidad de la presente invención, por lo menos 60% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de a lo sumo 1000 nm, preferiblemente por lo menos 70% en peso, más preferiblemente por lo menos 80%, incluso más preferiblemente por lo menos 90% e incluso más preferiblemente por lo menos 95% en peso de las partículas del material en partículas con un tamaño de partícula de a lo sumo 1000 nm. Esto trae la ventaja de reducir además la transmisión de la radiación en la región de NIR del espectro solar e incrementar la difusión de la luz visible en donde se trasmite y/o mejorar además la efectividad del material en partículas para lograr los efectos técnicos que son el propósito del uso de acuerdo con la presente invención.

En una modalidad de la presente invención, por lo menos 2.0% en peso de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de 400 nm y por lo menos 280 nm, preferiblemente por lo menos 3.0% en peso, más preferiblemente por lo menos 4.0% en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 5.0% en peso, preferiblemente por lo menos 7.0% en peso, más preferiblemente por lo menos 10% en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 15% en peso de las partículas con un tamaño de partícula en la escala especificada, y opcionalmente a lo sumo 35% en peso, preferiblemente a lo sumo 30% en peso, más preferiblemente a lo sumo 25% en peso, preferiblemente a lo sumo 20% en peso, más preferiblemente a lo sumo 15% en peso e incluso más preferiblemente a lo sumo 10% en peso de las partículas que tienen un tamaño de partícula en la escala especificada de 280-400 nm. Esto trae la ventaja de incrementar la difusión de la luz visible del espectro de radiación solar, mientras mantiene una transmisión alta de la luz visible, en particular la parte de PAR de los mismos, que se requiere para la reacción de fotosíntesis en las plantas.

En una modalidad de la presente invención, las partículas del material en partículas, antes de su uso, se han tratado para remover selectivamente las fracciones de tamaño particular, preferiblemente para remover cualquiera de las partículas que tienen un tamaño de partícula de por lo menos 5000 nm, preferiblemente por lo menos 3000 nm, preferiblemente las partículas se remueven por un tratamiento de centrifugado. Esto trae la ventaja de que menos partículas efectivas en el material en partículas se reducen y/o evitan, de manera que se mejora toda la efectividad del material en partículas para lograr sus efectos técnicos deseados.

En una modalidad de la presente invención, el dióxido de titanio tiene un contenido de TiO_2 de por lo menos 80% en peso, preferiblemente por lo menos 85% en peso, más preferiblemente por lo menos 90% en peso, preferiblemente por lo menos 92% en peso, más preferiblemente por lo menos 93% en peso. Esto trae la ventaja de que el material en partículas es más efectivo para lograr sus efectos deseados.

En una modalidad de la presente invención, el artículo de polímero contiene a lo sumo 100 ppm en peso de Fe_2O_3 , preferiblemente a lo sumo 80 ppm, más preferiblemente a lo sumo 60 ppm, incluso más preferiblemente 40 ppm, incluso más preferiblemente a lo sumo 20 ppm, preferiblemente a lo sumo 10 ppm, más preferiblemente a lo sumo 5 ppm, incluso más preferiblemente a lo sumo 1 ppm con el fin de evitar la degradación temprana de la película de polímero.

En una modalidad de la presente invención, por lo menos 50% en peso de los cristales de TiO_2 están en la forma de cristal de rutilo, preferiblemente por lo menos 60%, más preferiblemente por lo menos 70%, incluso más preferiblemente por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90%, más preferiblemente por lo menos 95%, incluso más preferiblemente por lo

menos 99%, incluso más preferiblemente por lo menos 99.5% en peso. Esto trae la ventaja de que la forma de rutilo ofrece un índice de refracción más alto, que resulta en partículas del material en partículas más efectivas para lograr sus efectos deseados. Una ventaja adicional es que menos material en partículas se necesita con el fin de lograr un nivel deseado de barreras de transmisión para la radiación de NIR, en combinación con el nivel deseado de transmisión de la luz visible. Cuando se optimiza, esto trae la ventaja de que los efectos logrados son más fuertes.

En una modalidad de la presente invención, el dióxido de titanio tiene un tamaño de cristal promedio de por lo menos 400 nm y hasta 1200 nm, preferiblemente más de 400 nm, más preferiblemente por lo menos 450 nm, incluso más preferiblemente por lo menos 500 nm, preferiblemente por lo menos 600 nm, más preferiblemente por lo menos 700 nm, incluso más preferiblemente por lo menos 800 nm, y opcionalmente a lo sumo 1100 nm, preferiblemente a lo sumo 1000 nm, más preferiblemente a lo sumo 900 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 800 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 700 nm, preferiblemente a lo sumo 650 nm, más preferiblemente a lo sumo 600 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 550 nm. Los solicitantes han encontrado que esta característica trae la ventaja de reducir además la transmisión de la radiación de la región de NIR del espectro solar e incrementar la difusión de la luz visible que se transmite, y/o mejorar además la efectividad del material en partículas para lograr los efectos técnicos que son el propósito del uso de acuerdo con la presente invención.

En una modalidad de la presente invención, el dióxido de titanio es sustancialmente blanco, preferiblemente el material en partículas tiene un valor de claridad L^* en el espacio de color de CIE $L^*a^*b^*$ de más de 80, preferiblemente por lo menos 85, más preferiblemente por lo menos 90, incluso más preferiblemente por lo menos 95, con un valor absoluto de a^* de menos de 5 y un valor absoluto de b^* de menos de 5. Los solicitantes han encontrado que en combinación con la cantidad de partículas que tienen un tamaño de partícula de menos de 400 nm, esta característica trae el efecto de difusión mejorada de la luz visible transmitida a través del artículo, sobre la escala completa de la luz visible, de manera que el riesgo de sobrecalentamiento local en cualquier cosa protegida por el artículo de la luz del sol incidente es reduce de manera más efectiva. El espacio de color de CIE $L^*a^*b^*$ describe todos los colores visibles al ojo humano y sirve como un modelo independiente del dispositivo que se utiliza como una referencia. Las tres coordenadas de CIELAB representan la claridad del color ($L^* = 0$ produce negro y $L^* = 100$ indica blanco difuso; blanco especular puede ser incluso más alto), que se expresa como su posición entre rojo/magenta y verde (a^* , valores negativos indican verde mientras que los valores positivos indican magenta) y su posición entre el amarillo y el azul (b^* , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo). Un valor L^* de 80 ya indica un color blanquecino claro, mientras que un valor de 95 indica un color muy claro. Un color más claro exhibe una absorción de calor más baja en comparación con

un color más oscuro. Por lo tanto la película, gracias a su característica, absorberá menos calor y de este modo puede tener un tiempo de vida más largo porque el procedimiento de envejecimiento se frenará.

En una modalidad de la presente invención, la capa de revestimiento representa de 0.50 a 20% en peso con respecto al peso total de las partículas del material en partículas, preferiblemente a lo sumo 15% en peso, más preferiblemente a lo sumo 10% en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo 5% en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo 3% en peso con respecto al peso total de las partículas del material en partículas. Se ha encontrado que estos niveles son efectivos para lograr los efectos deseados de la actividad fotocatalítica reducida, así como otros beneficios relacionados con la capa de revestimiento. La efectividad de la capa de revestimiento puede depender de la selección del material. Una capa de revestimiento que comprende SiO_2 por lo tanto puede ser más efectiva en comparación con una capa que comprende una concentración similar de Al_2O_3 , y por lo tanto se puede aplicar más delgada y representar un peso más bajo en comparación con el peso total de las partículas del material en partículas.

En una modalidad de la presente invención, la capa de revestimiento comprende uno o más materiales de óxido. Se ha encontrado que estos materiales son particularmente efectivos para reducir la actividad fotocatalítica de las partículas del material en partículas.

En una modalidad de la presente invención, el material de óxido es un óxido y/u óxido hidratado, es decir, un hidróxido, de uno o más elementos que son, con referencia a la Tabla Periódica de IUPAC con fecha del 22 de junio del 2007:

- grupo 4 y 12 metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn y/o
- grupo 13 a 15 elementos del bloque p seleccionados de Si, Al, P y Sn, y/o
- lantánidos,

preferiblemente el material se selecciona de Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , P_2O_5 , y sus combinaciones, más preferiblemente el material de óxido que comprende P_2O_5 , más preferiblemente en combinación con Al_2O_3 y/o SiO_2 . Se ha encontrado que estos compuestos son particularmente efectivos para reducir la actividad fotocatalítica de las partículas del material en partículas.

En una modalidad de la presente invención, las partículas del material en partículas se han presentado para un tratamiento de superficie orgánica, preferiblemente con un compuesto seleccionado de un poliol, una amina, una alcanolamina, un silano y un derivado de silano, tal como por ejemplo trietoxioctilsilano, un derivado de silicona, trimetiloopropano, pentaeritritol, trietanolamina, ácido alquil fosfónico, ácido n-octil fosfónico, trimetiloetano, y sus mezclas. Se ha encontrado de dicho tratamiento mejora la capacidad de dispersión de las partículas del material en partículas en su matriz circundante.

En una modalidad de la presente invención, el artículo es una película de polímero,

preferiblemente una película de poliolefina, preferiblemente una película a base de un polímero que tiene etileno como por lo menos un monómero, más preferiblemente un copolímero de etileno con por lo menos una alfa-olefina o copolímero de vinil éster, incluso más preferiblemente una película basada en un material seleccionado de la lista que consiste en polietileno, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de baja densidad de metaloceno (mLLDPE), copolímero de etilen vinil acetato, copolímero de etilen metil acetato, copolímero de etilen butenil acetato, copolímero de alcohol etilen vinílico (EVOH), copolímero de tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), polipropileno (PP), y mezclas de los mismos. Se ha encontrado que estos polímeros son particularmente adecuados como base para película u hoja agrícola, que consiste en una o más capas.

En una modalidad de la presente invención, el polímero del artículo comprende además por lo menos uno de los aditivos conocidos en la técnica, tal como por lo menos un aditivo seleccionado de la lista que consiste en un absorbedor de UV, un absorbedor de IR cercano, un absorbedor de IR lejano, un reflector de IR cercano, un reflector de IR lejano, un estabilizador, un antioxidante, un auxiliar de procesamiento, un agente antiestático, un colorante, una sal inorgánica, un pigmento de brillo perlado, una sustancia reflectiva de NIR, un agente antiempañamiento, un llenador, un agente antibloqueo, un estabilizador de luz, un agente de deslizamiento, un bloqueador de UV, un agente de difusión, y combinaciones de los mismos. Se ha encontrado que dichos aditivos proporcionan propiedades complementarias al artículo y/o mejoran los efectos ofrecidos por la presente invención.

En una modalidad del uso de la composición del polímero de acuerdo con la presente invención, la composición de polímero contiene el material en partículas en una concentración de 500 ppm en peso hasta 70% en peso, con respecto al peso total de la composición. Se ha encontrado que estos niveles son efectivos para lograr los efectos deseados. Dependiendo del nivel de concentración, el nivel de logro de los diferentes efectos se puede afectar más. Una concentración más alta de este modo conduce a una barrera más efectiva de la transmisión de la radiación de NIR, así como a una opacidad más alta y también un grado más alto de difusión de la luz visible transmitida, mientras que por otro lado, un nivel de concentración más bajo puede incrementar la transmisión de la luz visible, en particular de la parte de PAR de la misma. En climas calientes y soleados, por lo tanto sería beneficioso utilizar de acuerdo con la presente invención para trabajar con una concentración más alta del material en partículas, mientras que en el clima más moderado una concentración del material en partículas más baja puede ser fácilmente aceptable e incluso deseable debido a la transmisión de PAR más alta y sus beneficios relacionados con el crecimiento de la planta.

En una modalidad de la presente invención, la composición de polímero es una composición de mezcla maestra, preferiblemente la composición de mezcla maestra se basa en una poliolefina, más preferiblemente en un polímero que tiene etileno como por lo menos un monómero, más preferiblemente un copolímero de etileno con por lo menos una alfa-olefina o copolímero de vinil éster, incluso más preferiblemente en un polímero seleccionado de la lista que consiste en polietileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad de metaloceno (mLLDPE), copolímero de etilen vinil acetato, copolímero de etilen metil acetato, copolímero de etilen butenil acetato, copolímero de alcohol etilen vinílico, copolímero de tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), polipropileno (PP), y mezclas de los mismos.

En una modalidad de la presente invención, la composición de la mezcla maestra contiene de 2.0% en peso a 70% en peso del material en partículas, preferiblemente a lo sumo 60% en peso, más preferiblemente a lo sumo 50% en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo 40% en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo 30% en peso, preferiblemente a lo sumo 25% en peso, más preferiblemente a lo sumo 20% en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo 15% en peso e incluso más preferiblemente a lo sumo 10% en peso, preferiblemente a lo sumo 5.0% en peso, más preferiblemente a lo sumo 3.0% en peso del material en partículas. Se ha encontrado que estas concentraciones proporcionan una mezcla maestra que es muy adecuada para uso corriente abajo adicional, tal como en la producción de una película u hoja de polímero agrícola, que consiste en una o múltiples capas.

En una modalidad del uso de la composición de película de polímero de acuerdo con la presente invención, la composición de película de polímero contiene el material en partículas en una concentración de 500 ppm en peso hasta 3.0% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente por lo menos 1000 ppm, más preferiblemente por lo menos 1500 ppm, incluso más preferiblemente por lo menos 2000 ppm e incluso más preferiblemente por lo menos 2500 ppm en peso, y opcionalmente a lo sumo 2.0% en peso, preferiblemente a lo sumo 1.0% en peso, más preferiblemente a lo sumo 8000 ppm en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo 7000 ppm, incluso más preferiblemente a lo sumo 6000 ppm, preferiblemente a lo sumo 5000 ppm en peso, con respecto al peso total de la composición, en la producción de una película de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para incrementar la transmisión de luz visible a través de la película de polímero, preferiblemente también para la difusión incrementada de la luz visible a través de la película de polímero. Se ha encontrado que estos niveles son efectivos para lograr los efectos deseados. Dependiendo del nivel de concentración, el nivel de logro de los diferentes efectos se puede afectar más. Una concentración más alta de este modo conduce a una barrera más efectiva de la transmisión de la radiación de NIR, así como a una opacidad más alta y

también un grado más alto de difusión de la luz visible transmitida, mientras que por otro lado, un nivel de concentración más bajo puede incrementar la transmisión de la luz visible, en particular de la parte de PAR de la misma. En climas calientes y soleados, por lo tanto sería beneficioso utilizar de acuerdo con la presente invención para trabajar con una concentración más alta del material en partículas, mientras que en el clima más moderado una concentración del material en partículas más baja puede ser fácilmente aceptable e incluso deseable debido a la transmisión de PAR más alta y sus beneficios relacionados con el crecimiento de la planta y comodidad del animal.

En una modalidad de la presente invención, la composición de película de polímero se basa en una poliolefina, más preferiblemente en un polímero que tiene etileno como por lo menos un monómero, más preferiblemente en un polímero seleccionado de la lista que consiste en polietileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad de metaloceno (mLLDPE), copolímero de etilen vinil acetato, copolímero de etilen butenil acetato, copolímero de alcohol etilen vinílico, copolímero de tereftalato de polietileno, policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), polipropileno (PP), y mezclas de los mismos.

En una modalidad de la presente invención, la película de polímero tiene por lo menos una capa que se hace de la composición de película de polímero.

En una modalidad, la película de polímero que comprende por lo menos una capa que se hace de la composición de película de polímero de acuerdo con la presente invención comprende además por lo menos uno de los aditivos conocidos en la técnica, tal como por lo menos un aditivo seleccionado de la lista que consiste en un absorbedor de UV, un absorbedor de IR cercano, un absorbedor de IR lejano, un reflector de IR cercano, un reflector de IR lejano, un estabilizador, un antioxidante, un auxiliar de procesamiento, un agente antiestático, un colorante, una sal inorgánica, un pigmento de brillo perlado, una sustancia reflectiva de NIR, un agente antiempañamiento, un llenador, un agente antibloqueo, un estabilizador de luz, un agente de deslizamiento, un bloqueador de UV, un agente de difusión, y combinaciones de los mismos.

En una modalidad de la presente invención, por lo menos una capa en la película de polímero es una capa superior de una película de capas múltiples, que comprende además por lo menos una capa de película adicional, opcionalmente por lo menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o incluso 15 capas de película adicionales. Cuando se instala de forma apropiada, es decir, en la dirección correcta con respecto a la radiación de energía incidente, la capa superior de este modo no solo protege los objetos subyacentes y/o animales, sino también las capas subyacentes de la película completa, que representa una ventaja importante con respecto al tiempo de vida esperado de la película, por lo general independientemente de su aplicación.

En una modalidad de la presente invención, la película de polímero tiene una

transmisión en la región de luz visible, definida como la región de longitud de onda de 380-700 nm de por lo menos 30%, preferiblemente por lo menos 40%, más preferiblemente por lo menos 50%, preferiblemente por lo menos 55%, más preferiblemente por lo menos 60%, incluso más preferiblemente por lo menos 65%.

5 En una modalidad de la presente invención, la película de polímero tiene una transmisión en la parte fotosintéticamente activa de la región de visible de la luz del sol, la última definida como la región de longitud de onda de 400-700 nm de por lo menos 30%, preferiblemente por lo menos 40%, más preferiblemente por lo menos 50%, preferiblemente por lo menos 55%, más preferiblemente por lo menos 60%, incluso más preferiblemente por lo menos 65%.

10 En una modalidad de la presente invención, la película de polímero tiene una transmisión de la radiación infrarroja cercana en la región de longitud de onda de más de 700 hasta 2500 nm de a lo sumo 90%, preferiblemente a lo sumo 85%, más preferiblemente a lo sumo 80%, incluso más preferiblemente a lo sumo 75%, preferiblemente a lo sumo 70%, más preferiblemente a lo sumo 60%, incluso más preferiblemente a lo sumo 50%, incluso más preferiblemente a lo sumo 40%. Los solicitantes han encontrado que la película de acuerdo con la presente invención de este modo es más efectiva para lograr sus efectos deseados para mantener fuera la radiación de NIR.

15 En una modalidad de la presente invención, la película de polímero tiene una opacidad de por lo menos 20%, preferiblemente por lo menos 25%, más preferiblemente por lo menos 30%, incluso más preferiblemente por lo menos 35%, preferiblemente por lo menos 40%, más preferiblemente por lo menos 50%, incluso más preferiblemente por lo menos 60%, incluso más preferiblemente por lo menos 70%, preferiblemente por lo menos 80%, más preferiblemente por lo menos 90%, preferiblemente la opacidad se mide de acuerdo con ASTM D1003.

20 En una modalidad del uso de acuerdo con la presente invención, el uso es para reducir la temperatura en el interior de un invernadero y/o para incrementar el rendimiento del cultivo dentro de un invernadero.

25 Los procedimientos que son adecuados para preparar el dióxido de titanio con base en el material en partículas de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, el procedimiento de sulfato, el procedimiento de cloruro, el procedimiento de fluoruro, el procedimiento hidrotérmico, el procedimiento en aerosol y el procedimiento de lixiviación. Los detalles adicionales para la habilitación de la presente invención se pueden encontrar en US2013/0048925, y los documentos que se mencionan en la presente.

30 El dióxido de titanio mismo puede comprender uno o más dopantes que se pueden incorporar durante su preparación por medio de procedimientos conocidos. Los dopantes pueden incluir pero no se limitan a calcio, magnesio, sodio, níquel, aluminio, antimonio, fósforo, y/o cesio.

35 Las partículas de dióxido de titanio se pueden tratar como se conoce en la técnica con un agente de

revestimiento para formar dióxido de titanio revestido o dióxido de titanio dopado revestido. Por ejemplo, el primer material en partículas se puede dispersar en agua junto con el agente de revestimiento. El agente de revestimiento puede ser un óxido inorgánico u óxido hídrico, tal como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , silicato de sodio, cloruro de aluminio, etc. Después de revestir, el primer material en partículas se puede lavar y secar antes de pulverizarse, por ejemplo, en un molino de energía fluida o micronizador, para separar las partículas pegadas por el revestimiento. En esta etapa de molienda, un tratamiento de superficie orgánica, incluyendo polioles, aminas, ácidos alquil fosfónicos y derivados de silicona, también se pueden aplicar si se desea. Detalles adicionales se pueden encontrar en US 2013/0209717, y los documentos que se mencionan en la presente.

Los materiales en partículas a base de dióxido de titanio adecuados para uso de acuerdo con la presente invención pueden ser, pero no se limitan a, grados del tipo Altiris® 550 y/o Altiris® 800, ambos producidos por la compañía Huntsman.

Análisis

Tamaño del cristal

El tamaño promedio del cristal se puede determinar preferiblemente por microscopia de transmisión de electrones (TEM) en una muestra borrada con análisis de imagen de la fotografía resultante, por ejemplo, utilizando un Analizador de Imagen Quantimet 570. Esto se puede validar por la referencia al látex NANOSPHERE™ tamaño estándar 3200 de NIST con un tamaño certificado de 199 ± 6 nm.

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula promedio se puede determinar preferiblemente por la sedimentación de rayos X. Para medir el tamaño de partícula en este contexto, el producto se somete a mezclado de alto cizallamiento, en presencia de un dispersante adecuado, para dispersar las partículas sin pulverizar. La distribución de tamaño de partícula se mide utilizando un centrifugador de disco de rayos X Brookhaven XDC. El tamaño de partícula promedio, en una base en peso, se puede registrar.

ASTM 1003D

El comportamiento de dispersión y absorción de un espécimen transparente determinará qué tanta luz pasará a través y cuántos objetos aparecen a través del producto transparente. La medición objetivo de la transparencia se puede hacer utilizando un medidor de opacidad, por ejemplo, utilizando un BYK Gardner Haze-gard dual, de acuerdo con el siguiente principio: un haz de luz choca con el espécimen y entra en una esfera de integración. La superficie

interior de la esfera se reviste de manera uniforme con un material blanco mate para permitir la difusión. Un detector en la esfera mide la transmitancia total y la opacidad de transmisión. Un sensor de anillo entonces detecta la luz de dispersión de ángulo estrecho (claridad).

5 Transmisión y reflectancia

La transmisión y/o reflectancia se puede determinar preferiblemente al medir la cantidad de luz transmitida en la región de UV, visible y de infrarrojo cercano, preferiblemente utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR, tal como un Perkin Elmer Lambda 950 equipado con una esfera integrada grande PELA 1000 de 150 mm. Esto permite la medición del especular, difusión y reflectancia de los materiales así como una transmisión total de materiales transparentes y semi-opacos. La cantidad de luz transmitida que pasa a través de una muestra se puede detectar con este aparato en una escala de longitud de onda de 190 nm hasta 3300 nm.

15 Opacidad

La opacidad se mide preferiblemente de acuerdo con ASTM D1003, y se define en la presente como el porcentaje de la luz transmitida a través de un objeto que se dispersa más de 2.5° lejos de la dirección del haz incidente. Los materiales con valores de opacidad mayores que 30% se consideran de difusión. La prueba se realiza preferiblemente con un Espectrofotómetro, de acuerdo con el procedimiento B.

20

Transmitancia angular

La transmitancia angular se mide preferiblemente al utilizar un sistema Transvision que consiste en una esfera de integración grande con un diámetro interno de 1 m, un espectrofotómetro de disposición de CCD, una fuente de luz de Xenon y por lo cual el sistema se designa de acuerdo con ISO 13468. El dispositivo cumple las especificaciones del protocolo de medición desarrollado por TNO y Wageningen UR (véase: Ruigrok J., 2008, "Lichtmeetprotocol kasdekmaterialen", GLAM, TNO report 034-DTM-2010-03385, and Swinkels, 2012, "Transvision: un sistema de medición de transmisión de luz para materiales de cubierta de invernadero", Acta Hort., 956:563-568).

El dispositivo mide la transmitancia angular y hemiesférica, así como la opacidad espectral (1.5°) en la escala de 350-2000 nm para muestras claras y difusas. El ángulo de incidencia es el ángulo entre un haz incidente en una superficie y la línea perpendicular a la superficie en el punto de incidencia, denominada la normal. La transmitancia directa para x° se define como la transmitancia de luz con un ángulo de incidencia x , que se mide en grados de acuerdo con un sistema de grados que tiene 360 grados para un círculo completo.

35

EJEMPLOS

Las mezclas maestras de acuerdo con la presente invención (IMB 1 y 2) así como las mezclas maestras comparativas (CMB 1 y 2), todas sus composiciones se muestran en el Cuadro 1, se produjeron utilizando un extrusor de tornillo doble del tipo ZSK26, obtenido de Coperion, equipado con 14 zonas de temperatura consecutiva.

Como resina base un material de polímero de propósito general de polietileno (LDPE) de baja densidad molido se utilizó con un índice de fusión o índice de flujo de fusión de 21 g/10 min, medido de acuerdo con ASTM D1238 y ISO 1133 a 190°C con el peso estándar de 2.16 kg, y para el cual el código interno fue Ico N2105-1000. En CMB 1, Iriodin® SHR 9870 se utilizó como un pigmento de interferencia, como se suministra por Merck. Estos pigmentos se utilizaron ampliamente como un bloqueador de NIR. CMB 2 comprende un grado de TiO₂ de rutilo de pigmento, Tipure R103-07, suministrado por DuPont de Nemours, que se utiliza normalmente para aplicaciones en exteriores.

Altiris® tipos 550 y 800 se agregaron respectivamente a las mezclas maestras de la invención IMB1 y IMB2. Estos son grados de TiO₂, suministrados por la compañía Huntsman, que se designan especialmente para propósitos de bloqueo de NIR con una distribución de tamaño de partícula selectivo. Los grados de TiO₂ de tipo Altiris® contienen más de 93.0 % en peso de TiO₂, con más de 99.0 % en peso del mismo en la forma de cristal de rutilo. Las partículas de TiO₂ se revisten con un material que se basa en óxidos de Aluminio y/o Silicio, y no se han sometido a un tratamiento de carbono. Los grados de Altiris® de los tipos 550 y 800 tienen un tamaño de partícula publicado que oscila de 0.04-2.28 µm y 0.04-2.837 µm respectivamente, como se mide por la espectrometría de difracción láser (LDS) (BT-2003, Dandong better size Instruments, Ltd.). El dispersante utilizado fue hexametafosfato de sodio. El índice de refracción de las partículas de TiO₂ y el medio circundantes fueron 2.81 y 1.333, respectivamente. El tamaño de la partícula media medido es 0.36 µm para el grado Altiris® 550 y 0.41 µm para el grado Altiris® 800 (J. Song, 2014).

El extrusor de tornillo doble del tipo ZSK 26 se operó a una producción de 20 kg/hr y a una velocidad de 400 rpm. Los siguientes puntos de ajuste de temperatura se utilizaron para la formación de compuestos de las diferentes mezclas maestras: zonas T 2 hasta 9 = 180°C zona T 10 hasta 14 = 170°C.

CUADRO 1

% en peso	CMB 1	CMB 2	IMB 1	IMB 2
Ico N2105-1000	59.8	59.8	59.8	59.8
Iriodin®SHR 9870	40			
Altiris® 550			40	
Altiris® 800				40
Tipure R103-07		40		
Songnox 217 BFF	0.2	0.2	0.2	0.2

Escorene FL 00209, que se obtiene de la compañía Exxon Mobil Chemical, es un grado de etilen vinil acetato (EVA) que contiene 9% de vinil acetato (VA). Escorene FL 00209 se mezcló en seco con concentraciones que oscilan de 0.2% a 1.0% de las mezclas maestras comparativas CMB 1 y 2 y con las mezclas maestras de trabajo IMB 1 y 2, y cada una de las mezclas se alimentó posteriormente en una línea de extrusión de película de soplado del tipo Macchi 55, utilizando un troquel con un diámetro de 180 mm, un rendimiento de 75 kg/hr, y una relación de soplado (BUR) de aproximadamente 1.84, con el fin de producir un conjunto de monopelículas de soplado a base de EVA de aproximadamente 150 µm de espesor.

La figura 1 muestra la transmisión de luz visible total T, en la escala completa de 400 a 700 nm, como una función de la concentración C del aditivo en las películas, que se expresa en % en peso, que se muestra como la abscisa. En la figura 1, la etiqueta A representa una muestra en blanco que contiene solo Escorene, sin ningún aditivo, por lo tanto a 0%, la etiqueta B designa CMB 1, que contiene Iriodin® SHR 9870, la etiqueta C representa IMB 2 que contiene Altiris® 800, la etiqueta D representa IMB 1 que contiene Altiris® 550, y la etiqueta E designa CMB 2 que contiene Tipure R103-07.

La influencia en la transmisión de luz total en el área de PAR de una concentración de aditivo creciente en CMB 1 se limita relativamente, mientras que agregar un grado de TiO₂ de propósito general, tal como en CMB 2, da como resultado una disminución importante en la transmisión de luz total en concentraciones crecientes.

En comparación con la tecnología de NIR actualmente conocida, que se representa por las muestras de CMB 1, las muestras con el grado de Altiris® muestran una transmisión de luz visible más baja. Sin embargo, en comparación con las muestras que contienen TiO₂ de rutilo pigmentario convencional representado por las muestras de CMB2, en las muestras que contienen los grados de Altiris® muestran una transmisión de luz visible total mejor, que es beneficiosa para el

crecimiento de plantas en invernaderos. La transmisión de luz visible total comercialmente aceptable en invernaderos, que por lo general es mayor que 70%, se alcanza con un nivel de adición de hasta aproximadamente 0.6% de Altiris®550 y 800 en la película final, mientras que no más de 0.2% de TiO₂ de rutilo pigmentario convencional de tipo R103 se puede agregar antes de alcanzar este mismo límite de la transmisión de luz visible total aceptable.

La transmisión de luz visible total promedio como se muestra en la figura 1 es una primera indicación en la luz visible total que alcanza finalmente las plantas. Sin embargo también es importante tener una idea de la influencia del ángulo de la luz incidente en la transmisión de luz total de la película, a medida que el ángulo de la luz que se origina del sol varía con la hora del día.

Un inconveniente importante de la tecnología de NIR actualmente utilizada (representada por CMB 1) es que la transmisión de luz total depende del ángulo de luz incidente.

La figura 2 muestra la transmitancia angular (TA) en porcentaje, como una función del ángulo de la incidencia de luz A, que se expresa en grados (360° para un círculo completo, 0° siendo incidencia de luz perpendicular), que se mide para tres películas a base de EVA de 150 µm:etiqueta A: sin aditivo, etiqueta B': 2.4% de Iriodin SHR 9870 agregado, y la etiqueta D': 0.4% de Altiris® 550 agregado. La muestra con la etiqueta B' de este modo representa la tecnología de NIR convencional. La muestra con la etiqueta D' representa un ejemplo de trabajo de la presente invención. Las concentraciones para las muestras B' y D' se eligieron de manera que la transmisión de luz visible total en la dirección perpendicular a la película (= ángulo incidente 0°) fuera la misma para ambas muestras y dentro de la escala comercialmente aceptable.

En particular en los ángulos incidentes superiores A por arriba de 50°, la transmitancia de luz angular de Iriodin® SHR 9870 que contiene la muestra B' se reduce significativamente en comparación con la muestra D' que contiene el grado de Altiris® 550. Este experimento muestra que el grado del tipo Altiris® ofrece un efecto beneficioso cuando se utiliza en una estructura de invernadero, porque dará como resultado una transmisión total más alta de la luz durante todo el día.

En climas más calientes se utilizan comúnmente los bloqueadores de NIR, y en esos climas no solo es importante tener una transmisión de luz visible total alta, sino también obtener una parte de difusión más alta de esta transmitancia de luz. La luz difusa normalmente provoca efectos positivos en el crecimiento de cultivo, mientras que una intensidad excesivamente alta de luz directa puede conducir al daño de la planta debido a la sobreexposición local, como se explicó en la presente con anterioridad.

En la figura 3 el porcentaje de DT (%) de la luz difusa, que se expresa con respecto a la luz visible transmitida total, se muestra para una película de EVA de 150 µm como una función de la concentración C, que se expresa en % en peso, del aditivo en la película final. Similar a la

figura 1, las etiquetas A, B, C, D y E representan respectivamente el experimento en blanco, la CMB 1 que contiene Iriodin® SHR 9870, IMB 2 que contiene el grado de Altiris® 800, IMB 1 que contiene el grado de Altiris® 550, CMB 2 que contiene Tisure R103-07.

El bloqueador de NIR convencional, que se representa por CMB 1, demostró solo un efecto menor en la difusión de la luz transmitida. Los grados de Altiris® muestran como C y D ofrecen la ventaja de proporcionar una película con una transmisión de luz total alta combinada al mismo tiempo con un alto grado de difusión de la luz transmitida, en comparación con el TiO₂ de rutilo pigmentario convencional del tipo R103, que se muestra como E, del cual la figura 1 ha mostrado que la transmisión de luz visible total es significativamente más baja. A concentraciones más altas, es decir, mayores que 0.8% en una película de 150 µm, la porción de la luz difusa se puede volver más alta para los grados de Altiris® que para el TiO₂ convencional, y esto de nueva cuenta está en combinación con una transmisión de luz total significativamente más alta para los grados de Altiris®.

Para mostrar la diferencia en la transmisión de NIR entre la tecnología de bloqueo de NIR actualmente ofrecida y el grado Altiris®550, un espectro de UV-VIS-NIR se muestra en la figura 4 para diferentes niveles de aditivos. La transmisión de luz total de una película de EVA de 150 µm se muestra como una función de la longitud de onda λ expresada en nanómetros. La etiqueta A representa la muestra de película de 150 µm en blanco, las etiquetas B1, B2 y B3 representan respectivamente el 0.2 % en peso, 0.4 % en peso y 0.6 % en peso de las muestras de Iriodin® SRH 9870 para la tecnología de bloqueo de NIR convencional, las etiquetas D1, D2 y D3 representan respectivamente el 0.2 % en peso, 0.4 % en peso y 0.6 % en peso de las muestras de Altiris®, y las etiquetas E1, E2 y E3 representan respectivamente el 0.2 % en peso, 0.4 % en peso y 0.6 % en peso de las muestras de Tisure R103.

La región de la luz visible (V) y la región de luz de infrarrojo cercano (IR) también se indican en la figura 4. En una concentración igual del aditivo, el pigmento de Iriodin® SHR 9870 convencional (B) muestra una transmisión de NIR mucho más alta en comparación con el TiO₂ convencional (E) y también para el grado de Altiris® (D). El pigmento de Iriodin® SHR 9870(B) de este modo tiene un efecto de bloqueo de NIR más bajo que las dos alternativas que se muestran (D y E), en concentraciones iguales. También es notable que la forma de las curvas para el grado de Altiris (D) sea significativamente diferente de aquélla para el TiO₂ pigmentario convencional (E). El grado de Altiris® 550, en comparación con el TiO₂ pigmentario convencional (R103), combina una transmisión significativamente más alta en la región de luz visible para niveles de transmisión de NIR aproximadamente iguales.

De los espectros en la figura 4, la transmisión total promedio de respectivamente la luz visible (400-700 nm) y las escalas de radiación de NIR (700-2300 nm) fueron calculadas, siempre

con respecto a la intensidad del espectro solar en la longitud de onda correspondiente. Los porcentajes relativos promedio resultantes de la transmisión de la luz visible y las partes de NIR del espectro solar se resumen en el Cuadro 2.

5

CUADRO 2

10

15

Transmisión relativa (%) de las partes del espectro solar	Visible	NIR
EVA en blanco de 150 micras	90%	91%
0.2% Iriodin® SHR 9870 (CMB1 – B1)	89%	88%
0.2% Altiris® 550 (IMB1 – D1)	83%	83%
0.2% R103 (CMB2 – E1)	68%	81%
0.4% Iriodin® SHR 9870 (CMB1 – B2)	87%	85%
0.4% Altiris® 550 (IMB1 – D2)	76%	76%
0.4% R103 (CMB2 – E2)	59%	76%
0.6% Iriodin® SHR 9870 (CMB1 – B3)	87%	84%
0.6% Altiris® 550 (IMB1 – D3)	70%	70%
0.6% R103 (CMB2 – E3)	51%	70%

20

25

El cuadro 2 muestra que es claro que a concentraciones iguales del aditivo, el TiO₂ convencional es capaz de proporcionar un bloqueo de NIR aproximadamente igual pero al mismo tiempo resulta en una transmisión de luz visible total mucho más baja que tendrá un efecto negativo en el crecimiento del cultivo. En comparación con la tecnología de NIR actualmente utilizada (Iriodin® SHR 9870), el grado tipo Altiris® 550 requiere una velocidad de adición mucho más baja con el fin de alcanzar un bloqueo de NIR igual y al mismo tiempo ofrece además una difusión de luz más alta.

30

Habiendo descrito ahora en su totalidad esta invención, los expertos en la técnica apreciarán que la invención se puede realizar dentro de una amplia gama de parámetros dentro de lo que se reclama, sin apartarse del alcance de la invención, como se define por las reivindicaciones.

NOVEDAD DE LA INVENCION**REIVINDICACIONES**

- 5 1. El uso de un material en partículas en un artículo de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para permitir la transmisión de luz visible a través del artículo, por lo cual - el material en partículas se basa en dióxido de titanio cristalino, es decir, que contiene TiO_2 , en la forma de cristal de anatasa y/o rutilo, - las partículas del material en partículas se revisten con una capa de revestimiento orgánico y/o inorgánico, - por lo menos 20% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm, - por lo menos 1.5% en peso y a lo sumo 40% en peso de las partículas en el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y por lo menos 280 nm.
- 10
2. El uso como se reclama en la reivindicación 1, para la difusión de por lo menos parte de la parte de radiación foto-activa de la luz visible.
- 15
3. El uso como se reclama en la reivindicación 1 o 2, para transmitir por lo menos parte del espectro de luz UV.
4. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material en partículas muestra un pico mayor en la escala de 400-1000 nm, y preferiblemente la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material en partículas es unimodal y el pico sencillo de las mismas está en la escala especificada.
- 20
5. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula promedio de por lo menos 400 nm y hasta 1200 nm.
- 25
6. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 30% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm.
7. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 60% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de a lo sumo 1000 nm.
- 30
8. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 20% en peso de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y al menos 280 nm.
9. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, antes del uso, las partículas del material en partículas se han tratado para remover
- 35

selectivamente las fracciones del tamaño particular.

10. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de titanio tiene un contenido de TiO_2 de por lo menos 80% en peso.

5 11. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo de polímero contiene a lo sumo 100 ppm de Fe_2O_3 .

12. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 50% en peso de los cristales de TiO_2 están en la forma de cristal de rutilo.

10 13. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de titanio tiene un tamaño de cristal promedio de por lo menos 400 nm y hasta 1200 nm.

14. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de titanio es sustancialmente blanco, preferiblemente el material en partículas tiene un valor de claridad L^* en el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ de más de 80, con un valor absoluto de a^* de menos de 5 y un valor absoluto de b^* de menos de 5.

15 15. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de revestimiento representa de 0.50 a 20% en peso con respecto al peso total de las partículas del material en partículas.

16. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de revestimiento comprende uno o más materiales de óxido.

20 17. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde el material de óxido es un óxido y/u óxido hidratado, es decir, un hidróxido, de uno o más elementos que son, con referencia a la Tabla Periódica de IUPAC con fecha del 22 de junio del 2007: - grupo 4 y 12 metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn y/o - grupo 13 a 15 elementos del bloque p seleccionados de Si, Al, P y Sn, y - lantánidos.

25 18. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas del material en partículas se han presentado para un tratamiento de superficie orgánica.

19. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo es una película de polímero.

30 20. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero del artículo comprende además por lo menos uno de los aditivos que se conocen en la técnica.

35 21. El uso de una composición de polímero que contiene el material en partículas como se define en el uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en una concentración de 500 ppm en peso hasta 70% en peso, con respecto al peso total de la

composición, en la producción de un artículo de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para incrementar la transmisión de luz visible a través del artículo.

22. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de polímero es una composición de mezcla maestra.

5 23. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de mezcla maestra contiene de 2.0% en peso a 70% en peso del material en partículas.

10 24. El uso de una composición de película de polímero que contiene el material en partículas como se define en el uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en una concentración de 500 ppm en peso hasta 3.0% en peso, con respecto al peso total de la composición, en la producción de una película de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para incrementar la transmisión de luz visible a través de la película de polímero.

15 25. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de película de polímero se basa en un polímero seleccionado de la lista que consiste en polietileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad de metaloceno, copolímero de etilen vinil acetato, copolímero de etilen butenil acetato, copolímero de alcohol etilen vinílico, copolímero de tereftalato de polietileno, policarbonato, polimetilmetacrilato, polipropileno, y mezclas de los mismos.

20 26. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 25, en donde la película de polímero tiene por lo menos una capa que está hecha de la composición de película de polímero.

25 27. El uso como se reclama en la reivindicación 26, en donde la por lo menos una capa comprende además por lo menos uno de los aditivos seleccionados de la lista que consiste en un absorbedor de UV, un absorbedor de IR cercano, un absorbedor de IR lejano, un reflector de IR cercano, un reflector de IR lejano, un estabilizador, un antioxidante, un auxiliar de procesamiento, un agente antiestático, un colorante, una sal inorgánica, un pigmento de brillo perlado, una sustancia reflectiva de NIR, un agente antiempañamiento, un llenador, un agente antibloqueo, un estabilizador de luz, un agente de deslizamiento, un bloqueador de UV, un agente de difusión, y combinaciones de los mismos.

30 28. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la por lo menos una capa es una capa superior de una película de capas múltiples.

29. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, en donde la película de polímero tiene una transmisión en la región de luz visible de la luz del sol, de por lo menos 30%.

35 30. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, en donde la película de polímero tiene una transmisión en la parte fotosintéticamente activa de la región

visible de la luz del sol, de por lo menos 30%.

31. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30, en donde la película de polímero tiene una transmisión de la radiación infrarroja cercana en la región de longitud de onda de más de 700 hasta 2500 nm de a lo sumo 90%.

5 32. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31, en donde la película de polímero tiene una opacidad de por lo menos 20%.

33. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para reducir la temperatura en el interior de un invernadero y/o para incrementar el rendimiento del cultivo dentro de un invernadero.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se describe el uso de un material en partículas en un artículo de polímero, o una composición de polímero que contiene el material en partículas, en particular una mezcla maestra, así como de una composición de película de polímero, para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para permitir la transmisión de luz visible a través del artículo, por lo cual i. el material en partículas se basa en dióxido de titanio cristalino, ii. las partículas del material en partículas se revisten con una capa de revestimiento orgánico y/o inorgánico, iii. por lo menos 20% en peso de las partículas del material en partículas tienen un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm, y iv. por lo menos 1.5% en peso y a lo sumo 40% en peso de las partículas en el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y por lo menos 280 nm.

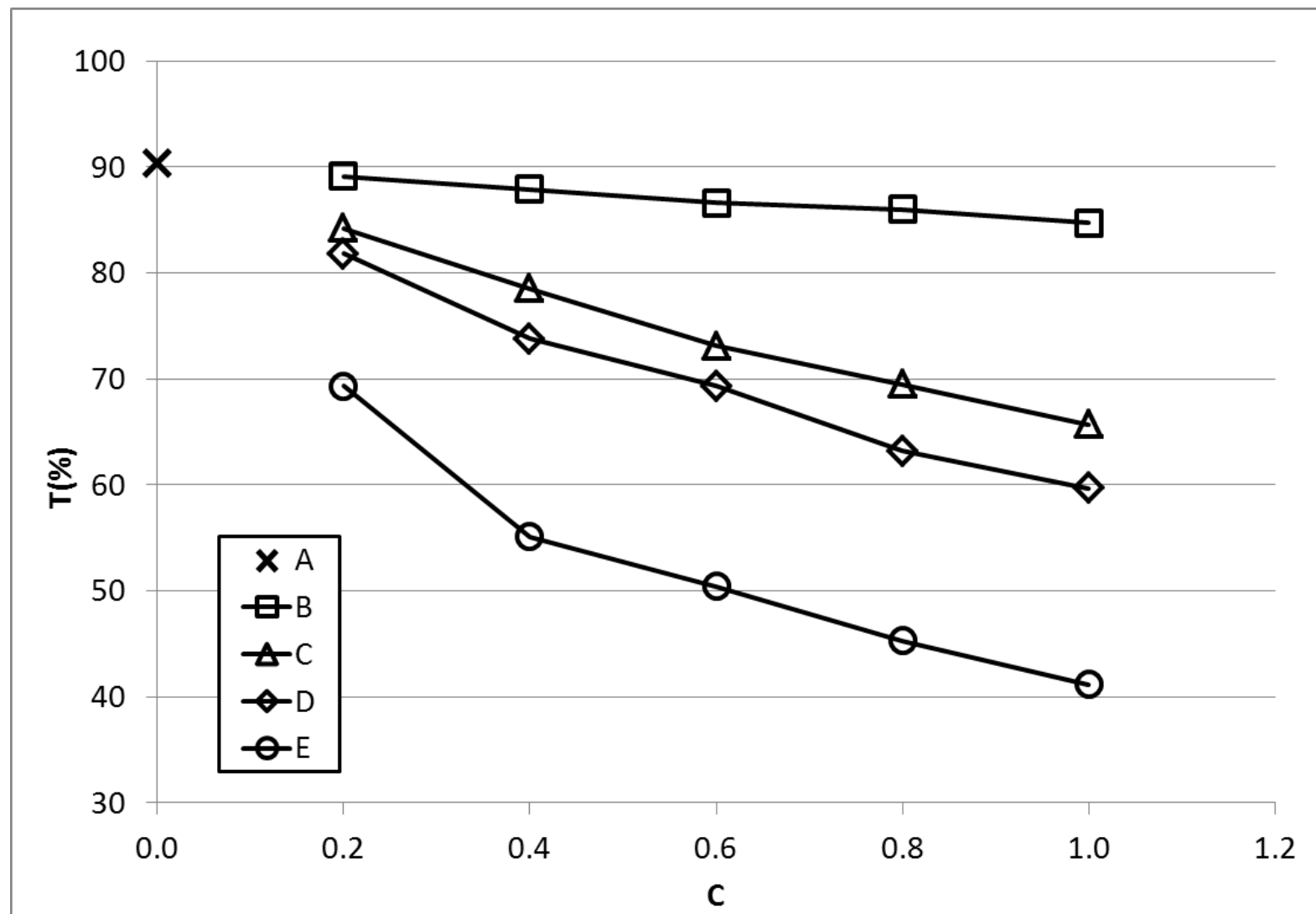


Figura 1

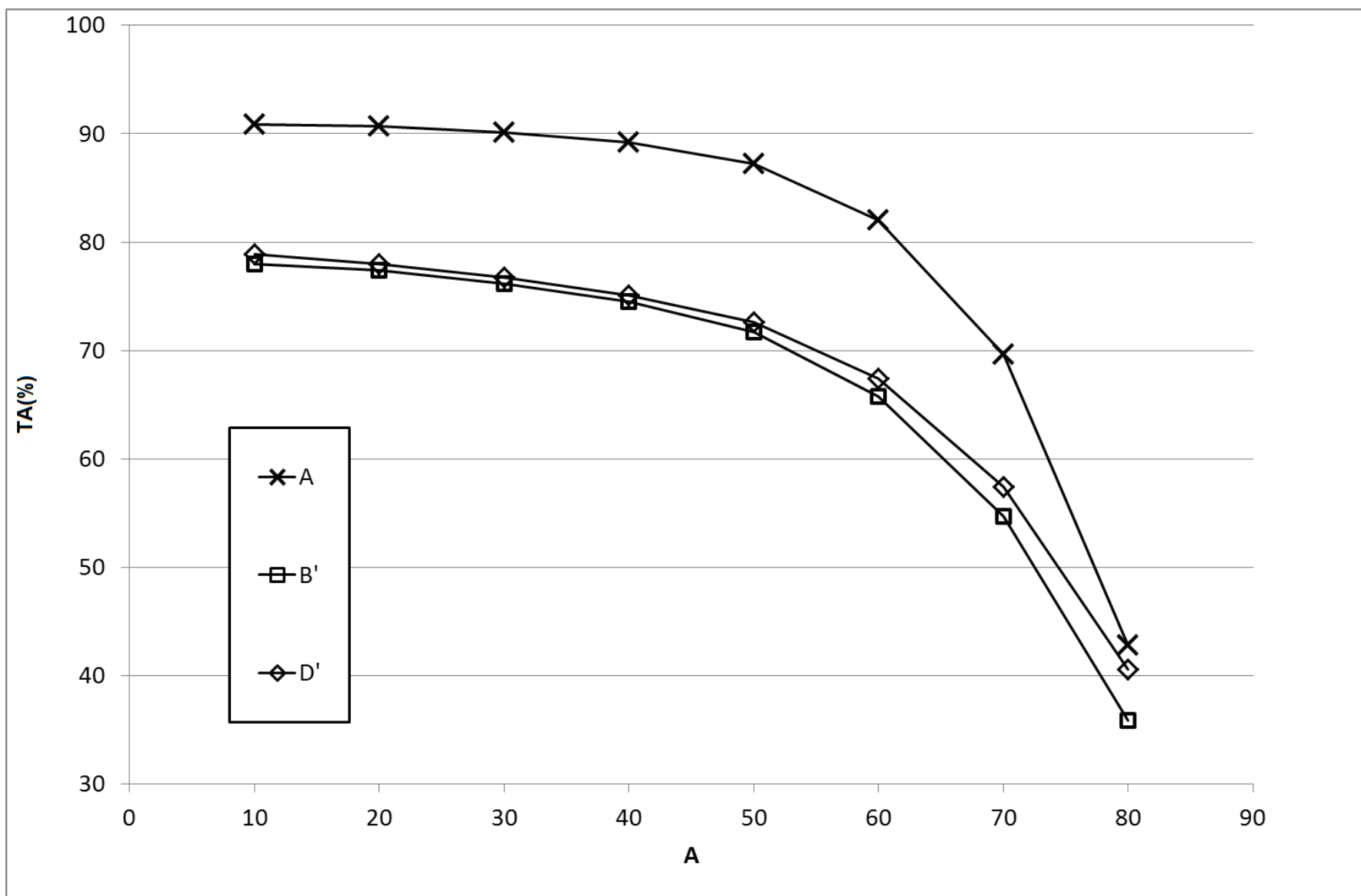


Figura 2

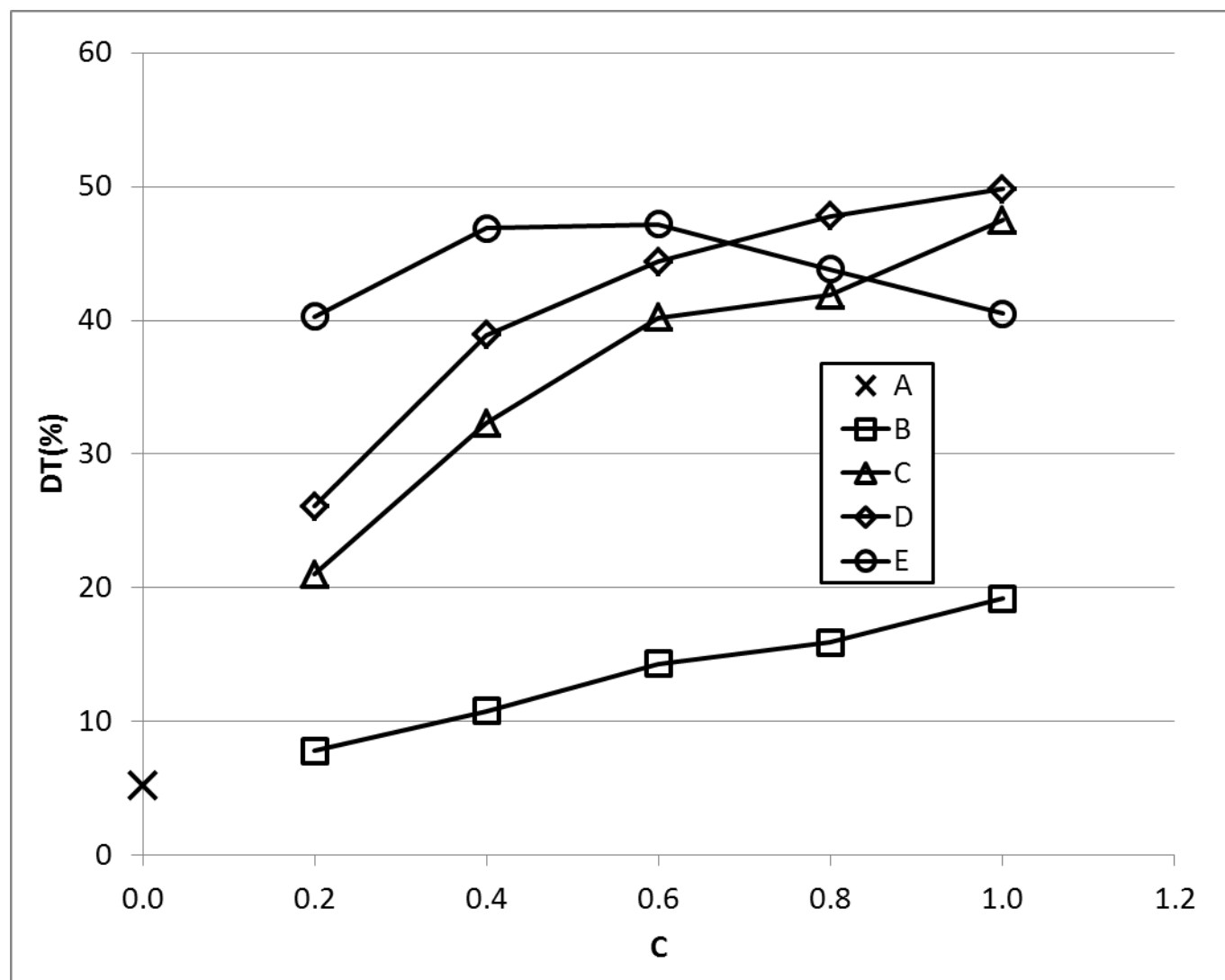


Figura 3

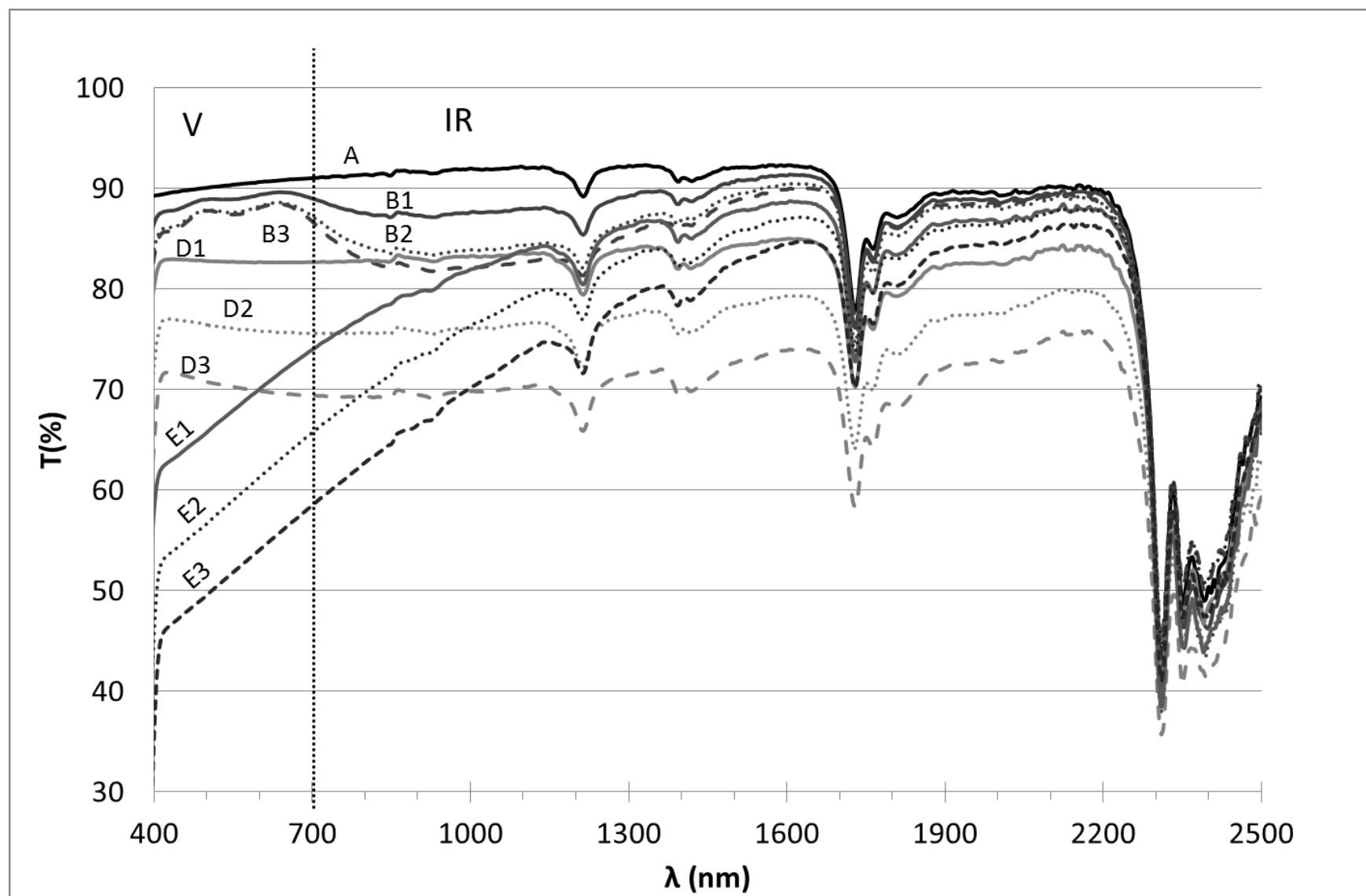


Figura 4

NOVEDAD DE LA INVENCION**REIVINDICACIONES**

- 5 1. El uso de un material en partículas en un artículo de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para permitir la transmisión de luz visible a través del artículo, por lo cual - el material en partículas se basa en dióxido de titanio cristalino, es decir, que contiene TiO_2 , en la forma de cristal de anatasa y/o rutilo, - las partículas del material en partículas se revisten con una capa de revestimiento orgánico y/o inorgánico, - por lo menos 20% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm, - por lo menos 1.5% en peso y a lo sumo 40% en peso de las partículas en el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y por lo menos 280 nm.
- 10 2. El uso como se reclama en la reivindicación 1, para la difusión de por lo menos parte de la parte de radiación foto-activa de la luz visible.
- 15 3. El uso como se reclama en la reivindicación 1 o 2, para transmitir por lo menos parte del espectro de luz UV.
4. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material en partículas muestra un pico mayor en la escala de 400-1000 nm, y preferiblemente la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material en partículas es unimodal y el pico sencillo de las mismas está en la escala especificada.
- 20 5. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula promedio de por lo menos 400 nm y hasta 1200 nm.
- 25 6. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 30% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm.
7. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 60% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de a lo sumo 1000 nm.
- 30 8. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 20% en peso de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y al menos 280 nm.
9. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, antes del uso, las partículas del material en partículas se han tratado para remover
- 35

selectivamente las fracciones del tamaño particular.

10. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de titanio tiene un contenido de TiO_2 de por lo menos 80% en peso.

5 11. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo de polímero contiene a lo sumo 100 ppm de Fe_2O_3 .

12. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 50% en peso de los cristales de TiO_2 están en la forma de cristal de rutilo.

10 13. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de titanio tiene un tamaño de cristal promedio de por lo menos 400 nm y hasta 1200 nm.

14. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de titanio es sustancialmente blanco, preferiblemente el material en partículas tiene un valor de claridad L^* en el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ de más de 80, con un valor absoluto de a^* de menos de 5 y un valor absoluto de b^* de menos de 5.

15 15. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de revestimiento representa de 0.50 a 20% en peso con respecto al peso total de las partículas del material en partículas.

16. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de revestimiento comprende uno o más materiales de óxido.

20 17. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde el material de óxido es un óxido y/u óxido hidratado, es decir, un hidróxido, de uno o más elementos que son, con referencia a la Tabla Periódica de IUPAC con fecha del 22 de junio del 2007: - grupo 4 y 12 metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn y/o - grupo 13 a 15 elementos del bloque p seleccionados de Si, Al, P y Sn, y - lantánidos.

25 18. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas del material en partículas se han presentado para un tratamiento de superficie orgánica.

19. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo es una película de polímero.

30 20. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero del artículo comprende además por lo menos uno de los aditivos que se conocen en la técnica.

35 21. El uso de una composición de polímero que contiene el material en partículas como se define en el uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en una concentración de 500 ppm en peso hasta 70% en peso, con respecto al peso total de la

composición, en la producción de un artículo de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para incrementar la transmisión de luz visible a través del artículo.

22. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de polímero es una composición de mezcla maestra.

5 23. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de mezcla maestra contiene de 2.0% en peso a 70% en peso del material en partículas.

24. El uso de una composición de película de polímero que contiene el material en partículas como se define en el uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en una concentración de 500 ppm en peso hasta 3.0% en peso, con respecto al peso total de la composición, en la producción de una película de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para incrementar la transmisión de luz visible a través de la película de polímero.

10 25. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de película de polímero se basa en un polímero seleccionado de la lista que consiste en polietileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad de metaloceno, copolímero de etilen vinil acetato, copolímero de etilen butenil acetato, copolímero de alcohol etilen vinílico, copolímero de tereftalato de polietileno, policarbonato, polimetilmetacrilato, polipropileno, y mezclas de los mismos.

15 26. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 25, en donde la película de polímero tiene por lo menos una capa que está hecha de la composición de película de polímero.

20 27. El uso como se reclama en la reivindicación 26, en donde la por lo menos una capa comprende además por lo menos uno de los aditivos seleccionados de la lista que consiste en un absorbedor de UV, un absorbedor de IR cercano, un absorbedor de IR lejano, un reflector de IR cercano, un reflector de IR lejano, un estabilizador, un antioxidante, un auxiliar de procesamiento, un agente antiestático, un colorante, una sal inorgánica, un pigmento de brillo perlado, una sustancia reflectiva de NIR, un agente antiempañamiento, un llenador, un agente antibloqueo, un estabilizador de luz, un agente de deslizamiento, un bloqueador de UV, un agente de difusión, y combinaciones de los mismos.

25 28. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la por lo menos una capa es una capa superior de una película de capas múltiples.

30 29. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, en donde la película de polímero tiene una transmisión en la región de luz visible de la luz del sol, de por lo menos 30%.

35 30. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, en donde la película de polímero tiene una transmisión en la parte fotosintéticamente activa de la región

visible de la luz del sol, de por lo menos 30%.

31. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30, en donde la película de polímero tiene una transmisión de la radiación infrarroja cercana en la región de longitud de onda de más de 700 hasta 2500 nm de a lo sumo 90%.

5 32. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31, en donde la película de polímero tiene una opacidad de por lo menos 20%.

33. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para reducir la temperatura en el interior de un invernadero y/o para incrementar el rendimiento del cultivo dentro de un invernadero.



ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

CAERS, Raf
Holidaystraat 5
B-1831 Diegem
BELGIQUE

Date of mailing (day/month/year) 02 December 2014 (02.12.2014)	
Applicant's or agent's file reference 2501784PC00	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2014/071772	International filing date (day/month/year) 10 October 2014 (10.10.2014)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 11 October 2013 (11.10.2013)
Applicant A. SCHULMAN PLASTICS	

The applicant is hereby notified of the date of receipt (or of obtaining by the International Bureau) of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to the date of receipt, **the priority document concerned was submitted to or transmitted to or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis)**. This Form replaces any previously issued notification concerning submission, transmittal or obtaining of priority documents.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
11 October 2013 (11.10.2013)	13188310.0	EP	27 November 2014 (27.11.2014)

The letters "NR" denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis). Where the applicant has failed to either submit, request to prepare and transmit, or to request the International Bureau to obtain the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

An asterisk "*" next to a date of receipt, denotes a priority document submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a); the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b) or the request to the International Bureau to obtain the priority document was made after the applicable time limit under Rule 17.1(b-bis)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 70	Authorized officer Agnès Wittmann-Regis e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--



(51) International Patent Classification:

A01G 9/00 (2006.01) C08K 9/02 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2014/071772

(22) International Filing Date:

10 October 2014 (10.10.2014)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

13188310.0 11 October 2013 (11.10.2013) EP

(71) Applicant: A. SCHULMAN PLASTICS [BE/BE]; Pedro Colomalaan 25, B-2880 Bornem (BE).

(72) Inventors: SWINNEN, Ann; Hazendreef 7D, B-3140 Keerbergen (BE). THEUNYNCK, Dominique; Frilinglei 53, B-2930 Brasschaat (BE). DELMOTTE, Ann; Beukendreef 5, B-1700 Dilbeek (BE). DAPONTE, Tony; Dorp West 141, B-2070 Zwijndrecht (BE).

(74) Agents: CAERS, Raf et al.; Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: USE OF PARTICULATE TITANIUM DIOXIDE FOR REDUCING THE TRANSMISSION OF NEAR-INFRARED RADIATION

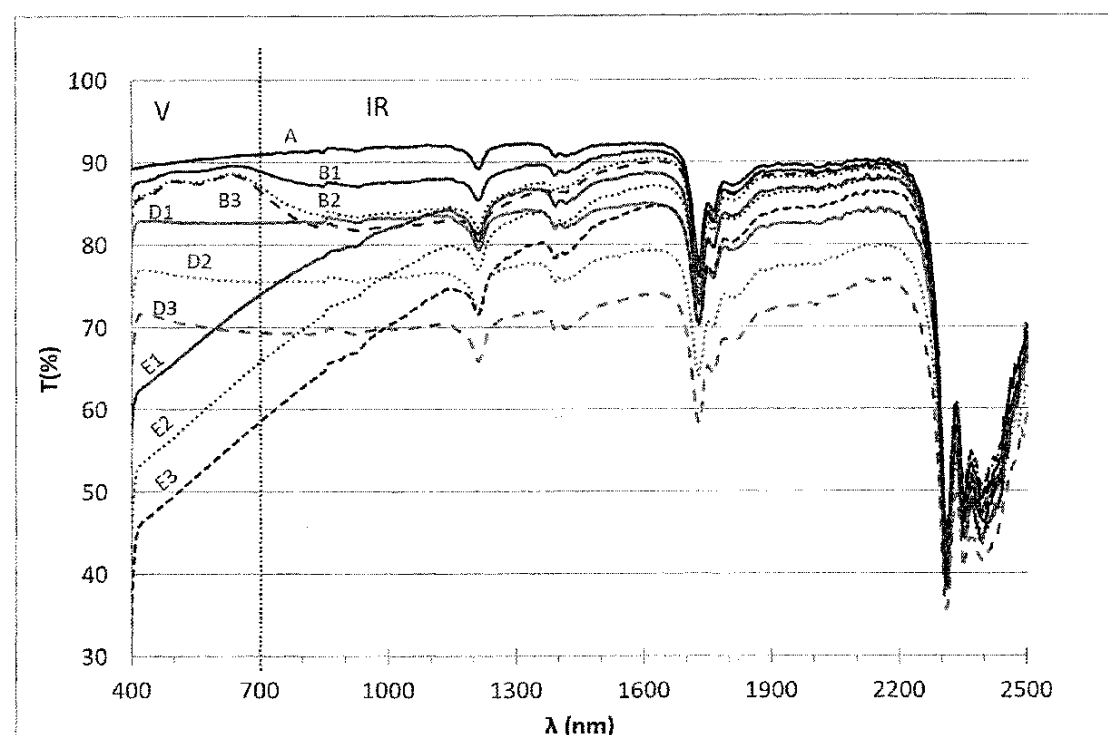


Figure 4

(57) Abstract: Disclosed is the use of a particulate material in a polymer article, or a polymer composition containing the particulate material, in particular a masterbatch, as well as of a polymer film composition, for reducing the transmission of near-infrared radiation and for allowing transmission of visible light through the article, whereby i. the particulate material is based on crystalline titanium dioxide, ii. the particles of the particulate material are coated with an organic and/or inorganic coating layer, iii. at least 20% by weight of the particulate material particles have a particle size of at least 400 nm and at most 1000 nm, and iv. at least 1.5% by weight and at most 40% by weight of the particles in the particulate material have a particle size of less than 400 nm and at least 280 nm.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 2501784PC/RC	FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/EP2014/071772	International filing date (day/month/year) 10.10.2014	Priority date (day/month/year) 11.10.2013	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. A01G9/00			
Applicant A. SCHULMAN PLASTICS			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <u>12</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority, unless those sheets were superseded or cancelled, and any accompanying letters (see Rules 46.5, 66.8, 70.16, 91.2, and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets containing rectifications, where the decision was made by this Authority not to take them into account because they were not authorized by or notified to this Authority at the time when this Authority began to draw up this report, and any accompanying letters (Rules 66.4bis, 70.2(e), 70.16 and 91.2). ☐ superseded sheets and any accompanying letters, where this Authority either considers that the superseding sheets contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, or the superseding sheets were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box (see Rule 70.16(b)). b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in the form of an Annex C/ST.25 text file, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3ter of Annex C of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 07.08.2015		Date of completion of this report 18.11.2015	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Schütte, Maya Telephone No. +49 89 2399-7291	



INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/EP2014/071772

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a) and (b))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-32 as originally filed

Claims, Numbers

1-31 filed in electronic form on

06-08-2015

Drawings, Sheets

1/4-4/4 as originally filed

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rules 70.2(c) and (c-bis)):
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
5. ☐ This report has been established:
- ☐ taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.1(d-bis) and 70.2(e)).
 - ☐ without taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91(Rules 66.4bis and 70.2(e)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/EP2014/071772

6. ☒ With regard to top-up searches (Rules 66.1^{ter} and 70.2(f)):
- ☒ A top-up search was carried out by this Authority on 31.08.2015 (all discovered documents are listed in the Supplemental Box Relating to Top-up Search).
 - ☐ Additional relevant documents have been discovered during the top-up search.
 - ☐ No top-up search was carried out by this Authority because it would serve no useful purpose.
7. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) has/have been received and taken into account in establishing this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded".

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-31</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-31</u>
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-31</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Reference is made to the following documents:

D1 AU 2009 307 557 A1 (HIRAOKA & CO LTD) 29 April 2010 (2010-04-29); -& DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 29 April 2010 (2010-04-29), SUZUKI, HIROSHI ET AL: "Highly translucent film materials", XP002734159, retrieved from STN Database accession no. 2010:529410

Also present as NZ 592462 A

D2 DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 22 April 2004 (2004-04-22), ANDO, SHIGERU ET AL: "High-refractive-index coating composition for fabrication of wavelength-selective optical reflector on glass or plastic substrate", XP002719220, retrieved from STN Database accession no. 2004:329084 ; -& JP 2004 122364 A (TOTO LTD., JAPAN) 22 April 2004 (2004-04-22)

The following document does not form prior art as priority presently claimed is considered to be valid.

D3 WO 2014/041499 A1 (EXTENDAY IP LTD [NZ]) 20 March 2014 (2014-03-20)

Item V

1 Article 33(2) PCT:

1.1 Present application relates to the use of particulate material in polymer articles to reduce near IR transmission and allow transmission of VIS. Said material is said to be coated crystalline TiO₂ in anatase or rutile form. The particles are further defined by their particle size, ie. at least 20% by weight of the particulate material particles have a particle size of at least 400 nm and at most 1000 nm, and at least 1.5% by weight and at most 40% by weight of the particles in the particulate material have a particle size of less than 400 nm and at least 280 nm.

1.2 D1 relates to a highly translucent film having good lighting properties in addition to UV ray and IR ray shielding. The film is made for greenhouses and comprises thermoplastic polymers and a mixture of mica and treated TiO₂ particles (cf. CAS). However the particles used in D1 do not have the particle size properties as presently claimed (cf. NZ 592462 A).

1.3 D2 relates to non treated TiO₂ particles used in IR reflective films.

1.4 The subject-matter of present application is considered to be novel.

2 Article 33(3) PCT:

2.1 Starting from D1 the present application differs in the claimed particle sizes of the additives used. Present application aims at providing compositions with a combination of reduced transmission of the radiation at NIR-wavelength and increased transmission of the radiation at the visible wavelength. D1 seeks to provide a composition with high light transmission and high UV- and IR-shielding abilities. The problem to be solved was the provision of an alternative to provide compositions with favourable radiation transmission or shielding. The use of the particles with given properties has not been suggested in D1 as the choice of the particle size teaches in the opposite direction. D2 does not give any hint thereto either.

2.2 The subject-matter of present application is considered to be inventive.

3 Article 33(4) PCT:

3.1 The subject-matter of the application is industrially applicable.

European Intellectual Property Architects

Patents, Trademarks, Designs, Copyright and Domain Name

GEVERS

NOMA

EUROPEAN PATENT OFFICE

Receiving Section

P.O. Box 5818

2280 HV RIJSWIJK (ZH)

Netherlands

By online filing

August 06, 2015

Agent ref.

Gevers ref. PAT2501784PC00/ RACA

International Application No. PCT/EP2014/071772, filed on October 10, 2014 in the name of A. SCHULMAN PLASTICS for "Particular use of a special particulate material"

Demand Chapter II

Dear Sirs,

This communication responds to the Written Opinion issued by the EPO as International Searching Authority (ISA) which accompanied the International Search Report (ISR) dated 15 January 2015. In addition, we are herewith filing the Demand, together with a Fee Sheet authorising payment of the Demand Fee.

The applicants request that a further Written Opinion be issued following substantive examination of the application, bearing in mind the following observations concerning the Written Opinion.

Where the application is referred to in this communication, reference is made to the application as filed.

With respect to the prior art that was cited in the ISR, for convenience of the Examiner the applicants enclose a copy of document NZ 592462 A, a document published on 27 April 2012, but which is believed to be a human translation into the English language of document D1 in the Japanese language, published on 29 April 2010. When referring to D1 in this submission, the applicants shall be referring to this English translation.

NV **GEVERS** PATENTS SA
Intellectual Property House
Holidaystraat, 5
B-1831 Diegem - Brussels (Belgium)

T : +32 2 715 37 11
F : +32 2 535 99 00
patents@gevers.eu
www.gevers.eu

BTW-TVA : BE 0451.659.120
RPR Brussel - RPM Bruxelles
BE87 732 0047379 94 CREGBEBB (CBC)
BE53 310 1012647 53 BBRUBEBB (ING)

BRUSSELS - PARIS - GENÈVE - ANTWERPEN - DIEGEN - GENT - HASSILT - LIÈGE - NEUCHÂTEL - TOULOUSE
Extract from the General Terms and Conditions - L'Annuaire van de Algemeene Vlaamse landen en hertogdommen - Extrait des Conditions Générales de vente
Full text - Volledige tekst - Texte complet www.gevers.eu/gevers-terms-and-conditions

1. Claim amendments

We are filing new pages 33-36 which should replace like-numbered pages as currently on file. The new pages introduce amendments to the claims. For convenience of the Examiner, an extra copy of this claim set is included in which the amendments are shown in tracked format, with deletions shown using strike-through characters and additions using underlined characters.

Claim 1 has been amended by specifying that the features listed are connected by the connector "and". Support for this amendment is provided by previous claim 1.

Claim 5 has been amended by specifying that the average particle size is an average "by weight". Support for this amendment is provided by page 25, lines 14-20 of the application as filed.

Claim 9 has been amended by specifying that it is "the particulate material", rather than the particulate material particles, which has been treated to selectively remove particular size fractions. Support for this amendment is provided by claim 9 as originally filed, as well as on page 16, lines 23-32 of the application as filed.

Previous claim 10 has been deleted. Subsequent claims have been renumbered accordingly.

Renumbered claim 16 has been amended by specifying that the groups of elements are connected by the connector "and/or". Support for this amendment is provided by page 19, line 17 of the application as filed.

Previous claim 31 has been deleted.

No further amendments are currently made to claims or description.

2. Clarity (Article 6 PCT)

The applicants submit that the objection raised in the Written Opinion under point 2.1 has now become moot. The applicants submit that the terms "particle size" and "average particle size" are now logically, diligently and consistently used throughout the claims and that their meaning is properly supported by the description.

The applicants firstly submit that the application as filed even defines the term "particle size", on page 14, lines 3-4, in spite of this being common general knowledge of the ordinary artisan in the art.

Claim 1 specifies that a specified fraction by weight of the particulate material, i.e. of the particles or powder, should have a particle size within well-specified ranges. These features each time give clear and unambiguous details about the particle size distribution of the particulate material, i.e. within what ranges of particle size one should retrieve a particular amount of the total of the particles when determining the particle size distribution. The applicants submit that there cannot possibly be any doubt about the meaning and delimitation of the related features in claim 1. The same applies to the features added by claims 6, 7 and 8.

NV GEVERS PATENTS SA
Intellectual Property House
Holidaystraat, 5
B-1031 Diegem - Brussels (Belgium)

T : +32 2 715 37 11
F : +32 2 535 99 00
patents@gevers.eu
www.gevers.eu

BTW-TVA : BE 0451.659.120
RPR Brussel - RPM Bruxelles
DE87 732 0047379 94 CREGREDB (GBC)
BE53 310 1012647 53 BBRUBEBB (ING)

The applicants submit that the above amendment removes any possible confusion about how the average particle size according to claim 5 should be taken, i.e. as the average by weight.

The applicants submit that it is therefore clear that the "average particle size" in accordance to the claims should be taken by weight, such as by the method described on page 25, lines 14-20 of the application as filed.

The applicants submit that the above amendment also removes any possible confusion about what is to be treated in accordance to claim 9.

The applicants are willing to delete the last sentence of the paragraph on lines 10-13 in the description on page 14, in case such amendment would be able to remove any possible confusion about how the "average particle size" as specified in the claims should be determined, in the mind of the Examiner.

3. Novelty

3.1. Current claim 16, previous claim 17

The applicants submit that the effective date of this claim is the priority date.

The applicants submit that previous claim 17, i.e. presently renumbered claim 16, after its amendment, is validly claiming priority to European application EP-A-1318810.0, filed 10 October 2013. The applicants submit that the subject matter of this claim 16 is retrieved verbatim on page 19, lines 3-14 of the priority filing.

The applicants conclude that the effective date of this claim is indeed the priority date.

The applicants submit therefore that the objection raised in the Written Opinion under point 3, Item VI (Rule 70.10 PCT) with regard to claim 17 is incorrect, and that the document D3 may not be cited as prior art against renumbered claim 16.

3.2. Claim 1

The applicants submit, contrary to the Written Opinion, that claim 1 is indeed novel over document D1 (WO 2010/047198 A1, herein referred to as NZ 592462).

The applicants submit that claim 1 is novel over D1 because “at least 20% by weight of the particulate material particles have a particle size of at least 400 nm and at most 1000 nm”, and because “at least 1.5% by weight and at most 40% by weight of the particles in the particulate material have a particle size of less than 400 nm and at least 280 nm”.

The Written Opinion stated that “the required (average) particle sizes/particle size distributions are considered to be implicitly disclosed” in D1. The applicants have to disagree with this statement.

The applicants submit that D1 makes use of the technology behind the commercial “Iriodin®” pigment, a technology which in the present patent application is presented as comparative to the technology of the present invention. Iriodin® SHR 9870 as supplied by the company Merck was used in the examples of the application as filed (see Table 1 on page 28, 2nd row and CMB 1, curve B in Figure 1, curve B’ in Figure 2, curve B in Figure 3, curves B1, B2 and B3 in Figure 4, Table 2, rows 2, 5 and 8). The Iriodin® technology makes use of mica platelets which are coated with a wafer-thin layer of metal oxide, in order to give a pearl luster effect by the interplay between transparency, refraction and multiple reflection. The commercial version is known to use 3 consecutive metal oxide coatings, based respectively on TiO₂, SiO₂ and TiO₂ such as disclosed and used in D1.

D1 relates to high light-transmission sheet material which offers high UV blocking and high IR blocking (page 1, lines 8-12; page 6, lines 5-15, page 7a, last paragraph). The sheet material uses a base fabric made from fibrous material (page 8, line 11), which may be woven, knitted or nonwoven (page 8, lines 22-24). The base fabric is provided with a front surface resin layer and a back surface resin layer (claim 1, page 6, lines 29-34). The front surface layer should be IR reflecting (same locations) and contains an amount of interference mica particles (claim 1, page 6, lines 36-37). According to page 10, lines 27-35, the interference mica particles are preferably coated with a titanium oxide thin layer or with a multi-layered thin layer comprised of three layers of titanium oxide/silicon oxide/titanium oxide, with a covering rate of 35 to 70%. In addition to the mica particles, so-called "ultrafine" zinc oxide or titanium oxide particles may be provided as part of the front surface layer and/or of the back surface layer (claim 1, page 7, lines 1-8).

In the examples, starting page 18, line 29, a polyester multifilament yard plain woven fabric served as the base fabric for all the examples. The base fabric was each time impregnated by immersion in a solvent dilution of the resin composition of a first formulation, subsequently squeezed and dried, followed by heat treatment to form an undercoat layer (page 19, lines 1-8). In all the examples, working and comparative, polyvinyl chloride (PVC) was used as the resin for the undercoat layer, except for working Example 4, where polyurethane (PU) was used. The front surface resin layer and the back surface resin layer were prepared as 0.26 mm thickness films by calendaring (page 19, lines 19-24; page 22, lines 31-36), and these were bonded respectively to the front surface and the back surface of the undercoat layer impregnated base fabric, to form the targeted sheet material (page 19, lines 25-30; page 23, lines 1-6). An extra acrylic-based stainproof layer was added on the front surface in Examples 8-11. In Example 12, a so-called photocatalytic (*which should in fact read "photocatalytic"*) stainproof layer was added using a dispersion of a sulphuric acid acidified of titanium oxide. Photocatalytic TiO₂ has a different surface treatment, which is capable of generating radicals for starting certain reactions. The term "photocatalytic" does not provide any information about particle size or particle size distribution, only about its surface treatment, which makes the particles unsuitable for longer term outdoor use, such as with the present invention.

In all of the working examples (Examples 1-12) and in comparative examples 2 and 4-8, the front surface layer contained interference mica particles having particle sizes 25-65 μm , with a $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ multiple layer thin film-coated structure (see e.g. page 20, lines 3-7). Only comparative examples 1 and 3 in D1 are without the mica particles.

As the “ultrafine” metal oxide particles, Al₂O₃ surface-coated zinc oxide or titanium oxide particles were used having a particle size of 0.02 μm (= 20 nm) (see page 20, lines 8-9; page 21, lines 4-5 and lines 30-31; page 23, lines 24-25; page 24, lines 34-35; page 25, lines 18-19; page 26, lines 3-4; line 36 to page 27, line 1; page 27, lines 23-24; page 28, lines 8-12; page 32, lines 10-11; page 33, lines 3-4 and lines 34-35; page 34, lines 28-29; page 35, lines 22-23). Only working examples 2, 3, 6, 7, 10 and 11, and possibly also working example 12, used the “ultrafine” titanium oxide particles.

NV GEVERS PATENTS SA
Intellectual Property House
Holidaystraat, 5
B-1031 Diegem - Brussels (Belgium)

T: +32 2 715 37 11
F: +32 2 535 99 00
patents@gevers.eu
www.gevers.eu

BTW-TVA : BE 0451.659.120
RPR Brussel - RPM Bruxelles
DE87 732 0047379 94 CREGENDO (CDC)
BE53 310 1012647 53 BURUBERU (ING)

BRUSSELS - PARIS - GENEVE - ANTWERPEN - DIJON - GENT - HASSELT - LIEGE - NEUCHÂTEL - TOULOUSE

In comparative examples 1-7, only "ultrafine" zinc oxide particles were used. In comparative example 8, instead of the ultrafine titanium oxide of working example 2, coarse titanium oxide particles were used which were stated to have a particle size of 0.6 to 1.5 μm (= 600-1500 nm). In absence of further details, one has to assume that these coarse titanium oxide particles were obtained by sieving out a fraction using two sieves having respective openings of 600 nm and 1500 nm.

The applicants point out that all the “ultrafine” metal oxide particles in the examples of D1 are stated to have a particle size of 0.02 μm (= 20 nm). In absence of any further detail about particle size distribution, this should be read as stating that the particles have a “nominal” or “average” size of 20 nm, i.e. that the particle sizes are evenly distributed around a central point of 20 nm.

The applicants further point out that the “ultrafine” metal oxide particles used in D1 have the same particle size throughout all the examples, working examples and comparative examples. Claim 1 of D1 specifies that the ultrafine particles should have a particle size in the range of 0.01 to 0.5 μm (= 10-500 nm), and comparative example 8 is used to demonstrate that coarse particles are undesired because they destroy the desired combination of effects. It may therefore be readily assumed that the “ultrafine” metal oxide particles in the examples of D1 have passed through a sieve having openings of 500 nm.

The combination of the expected absence of particles larger than 500 nm and an average particle size of 20 nm therefore excludes that the “ultrafine” metal oxide particles used in D1 may possibly have contained at least 20% by weight of particles having a particle size in the range of 400-1000 nm (= 0.4-1.0 μm), a feature which is required by present claim 1.

The coarse titanium oxide particles used in comparative example 8 of D1 were expectedly obtained as a sieved fraction in between two sieves of 600 and 1500 nm. This means that particles having a size lower than 600 nm are practically absent.

The applicants therefore submit that the coarse particles used in comparative example 8 of D1 cannot have contained at least 1.5% by weight of particles having a particle size of less than 400 nm and at least 280 nm, a feature which is required by present claim 1.

The applicants therefore submit that D1 does not disclose, explicitly nor implicitly, a use of particulate material that corresponds to the definition in present claim 1.

The applicants submit that therefore the use according to claim 1 is novel over the state of the art, in accordance with Art 33(2) PCT.

The difference of claim 1 with D1 is, as shown above under "novelty", the specifications about the particle size distribution specifying that "at least 20% by weight of the particulate material particles have a particle size of at least 400 nm and at most 1000 nm", and because "at least 1.5% by weight and at most 40% by weight of the particles in the particulate material have a particle size of less than 400 nm and at least 280 nm".

- (i) a reduced transmission of the radiation in the NIR wavelength region of 700-2500 nm (page 10, lines 9-13 in the application as filed), which is caused by the particulate material having a particle size in the 400-1000 nm range, and
- (ii) an increased transmission of radiation in the visible light wavelength region of 400-700 nm, in particular in the photo active radiation (PAR) part of that region (page 11, lines 1-4), which is caused by the presence of a relatively minor amount of particles in the particulate material having a particle size in the 280-400 nm range.

In addition, the use according to claim 1 may bring the possibility to control UV transmission, either by increased UV-shielding or to still allow transmission of UV light having a wavelength of around 340 nm, which is captured by bees (see page 11, line 31 to page 12, line 11).

It has been established above that D1 (WO 2010/047198 A1, herein referred to as NZ 592462), does not disclose the use of particulate material having a particle size distribution with the features specified in current claim 1.

Document D1 is concerned with providing a sheet material having a high light-transmission, a high UV shielding ability and a high IR shielding ability (page 6, lines 5-8). One may thus argue that D1 is concerned with providing, in addition to high UV shielding, some of the same effects which are sought after by the present invention.

The working examples 1-12 in D1 outperform comparative examples 1-4 and 6 on UV-A blocking rate, comparative examples 5 and 7-8 on visible light transmission, and comparative examples 1 and 3-4 significantly on heat shielding rate (IR shielding).

Compared to the working examples 1-12, the comparative examples in D1 teach that

- (i) the mica is necessary in sufficient quantity to bring the IR shielding (comparative examples 1 and 3-4),
- (ii) too much mica destroys the visible light transmission (comparative example 5),
- (iii) ultrafine metal oxide particles in addition to the mica may improve the UV-A shielding, provided these are added in sufficient quantities (comparative example 6),

NV GEVERS PATENTS SA
Intellectual Property House
Holidaystraat, 5
B-1831 Diegem - Brussels (Belgium)

T: +32 2 715 37 11
F: +32 2 535 99 00
patents@gevers.eu
www.gevers.eu

BTW-TVA : BE 0451.659.120
RPR Brussel - RPM Bruxelles
DE87 732 0047379 94 CREGEBB (CBC)
BE53 310 1012647 53 BBRUBBB (INC)

- (iv) when too much of the ultrafine metal oxide particles is used, the visible light transmission reduces significantly (comparative example 7), and
- (v) the visible light transmission is also destroyed when coarse metal oxide particles are used (comparative example 8).

The **objective problem** facing the person skilled in the art in possession of D1 may thus possibly be stated as to provide an alternative to the solution provided in document D1.

In order to obtain the desired combination of high IR shielding and high visible light transmission, D1 teaches to use appropriate quantities of the mica particles (teachings (i) plus (ii)) as well as metal oxide particles that are ultrafine (teachings (iii)-(v)).

The mica platelets in D1 are interference mica particles having a particle size of 25-65 μm (25000-65000 nm). The metal oxide particles in D1 should be ultrafine and have a particle size of 0.02 μm (20 nm). Titanium oxide may be used as the metal oxide in D1.

D1 teaches away of using any coarse metal oxide particles (0.6-1.5 μm in comparative example 8), because they result in a sheet that is inferior in visible light transmission (page 36, lines 23-25).

Document D1 therefore teaches away from the present invention, wherein it is found that a particulate material having a particle size distribution characterised by particular features is capable *as such and on their own* in providing the effects as specified in claim 1, i.e. reduced NIR transmission and high visible light transmission.

D1 teaches that large size mica particles in specific amounts are essential to obtain a the high IR shielding (teachings (i) and (ii)). D1 is unaware that the IR shielding effect may be obtained by titanium dioxide particles in the range of 400-1000 nm.

D1 is concerned with high visible light transmission, not at all with the diffusion of the transmitted visible light. D1 is completely unaware of the possible diffusion of the transmitted visible light by titanium oxide particles in the range of less than 400 nm and at least 280 nm.

There is thus no teaching in D1 that could possibly offer any suitable alternative to the combination of mica with ultrafine metal oxide particles in D1 to achieve the effects of high IR shielding and high visible light transmission, let alone bringing the extra effect of diffusing the transmitted visible light.

Document D2 (JP 2004122364) belongs to the field of energy shielding of window glass, plastic or the like, for buildings or vehicles (paragraphs [0003], [0018]).

D2 is concerned with providing a composition for a wavelength-selective high refractive index coating (abstract) in order to provide a heat ray-shielding effect (paragraph [0021]). D2 is thus concerned with only a small part of the problem addressed by the present invention and D1.

NV **GEVERS PATENTS SA**
Intellectual Property House
Holidaystraat, 5
B-1831 Diegem - Brussels (Belgium)

T : +32 2 715 37 11
F : +32 2 535 99 00
patents@gevers.eu
www.gevers.eu

BTW-TVA : BE 0451.659.120
RPR Brussel - RPM Bruxelles
DEB7 732 0047379 94 CREGEBDD (CDC)
BE53 310 1012647 53 BBRUBEBB (ING)

D2 proposes to provide a substrate having a high-refractive-index coating containing at least 40% by volume of fine rutile titanium oxide, at least 5% and not more than 40% of air, plus a binder, whereby the titanium oxide should have a refractive index of 1.9 or more. (paragraph [0027] in combination with Figure 13). The rutile titanium oxide particles should preferably have a particle diameter of 1-100 nm, more preferably 5-35 nm (paragraph [0037]).

D2 may therefore not possibly bring the skilled person, in possession of D1 and looking for an alternative to provide the same effects of NIR shielding and visible light transmission, to use particulate material based on crystalline titanium dioxide having a particle size distribution having the features specified by claim 1, and thereby having arrived within the scope of present claim 1.

Document D3 (WO 2014/041499 A1) was published after the effective date of the present set of claims. D3 may therefore not be considered for inventive step.

There is thus nothing in the state of the art that could possibly bring the person skilled in the art to arrive within the scope of present claim 1 without making an inventive step.

The applicants therefore submit that claim 1 is also inventive over the state of the art, in accordance with Art 33(3) PCT.

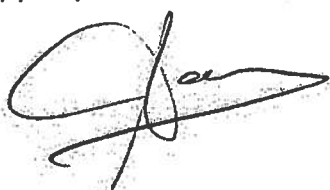
5. Summary

The applicants submit that, for the reasons given above, the use according to claim 1 is novel and inventive, and hence patentable.

The other claims are either directly or indirectly dependent on claim 1. These claims derive their patentability from this relationship.

The applicants hereby request that any further Report on Patentability to be issued by the IPEA would take account of the above arguments.

Sincerely yours,



Raf CAERS

European and Belgian Patent Attorney

EPO Registration No 9204160

Encl.: NZ 592462 A, published 27 April 2012.
Replacement pages 33-36 with amended set of claims 1-32
Amended claim set in tracked form

NV **GEVERS PATENTS SA**
Intellectual Property House
Hollidaystraat, 5
B-1831 Diegem - Brussels (Belgium)

T : +32 2 715 37 11
F : +32 2 535 99 00
patents@gevers.eu
www.gevers.eu

BTW-TVA : BE 0451.659.120
RPR Brussel - RPM Bruxelles
BE87 732 0047379 94 CREGEDD (CDC)
BE53 310 1012647 53 BBRUBEDD (ING)

CLAIMS

1. The use of a particulate material in a polymer article for reducing the transmission of near-infrared radiation and for allowing transmission of visible light through the article, whereby

- 5 - the particulate material is based on crystalline titanium dioxide, i.e. containing TiO_2 , in the anatase and/or the rutile crystal form,
- the particles of the particulate material are coated with an organic and/or inorganic coating layer,
- at least 20% by weight of the particulate material particles have a
10 particle size of at least 400 nm and at most 1000 nm, and
- at least 1.5% by weight and at most 40% by weight of the particles in the particulate material have a particle size of less than 400 nm and at least 280 nm.

2. The use according to claim 1 for diffusing at least part of
15 the photo-active radiation part of the visible light.

3. The use according to claim 1 or 2 for transmitting at least part of the UV light spectrum.

4. The use according to any one of the preceding claims wherein the particle size distribution of the particulate material particles shows
20 a major peak in the range of 400-1000 nm, and preferably the particle size distribution of the particulate material particles being unimodal and the single peak thereof being in the specified range.

5. The use according to any one of the preceding claims wherein the particulate material particles have an average by weight particle
25 size of at least 400 nm and up to 1200 nm.

6. The use according to any one of the preceding claims wherein at least 30% by weight of the particulate material particles have a particle size of at least 400 nm and at most 1000 nm.

7. The use according to any one of the preceding claims wherein at least 60% by weight of the particulate material particles have a
30 particle size of at most 1000 nm.

8. The use according to any one of the preceding claims wherein at least 2.0%wt by weight of the particles have a particle size of less

than 400 nm and at least 280 nm.

9. The use according to any one of the preceding claims wherein, prior to the use, the particulate material has been treated to selectively remove particular size fractions.

10. The use according to any one of the preceding claims wherein the polymer article contains at most 100 ppm of Fe_2O_3 .

11. The use according to any one of the preceding claims wherein at least 50% by weight of the TiO_2 crystals are in the rutile crystal form.

12. The use according to any one of the preceding claims wherein the titanium dioxide has an average crystal size of at least 400 nm and up to 1200 nm.

13. The use according to any one of the preceding claims wherein the titanium dioxide is substantially white, preferably the particulate material having a lightness value L^* in the CIE $L^*a^*b^*$ colour space of greater than 80, with an absolute value of a^* of less than 5 and an absolute value of b^* of less than 5.

14. The use according to any one of the preceding claims wherein the coating layer represents from 0.50 to 20%wt relative to the total weight of the particulate material particles.

15. The use according to any one of the preceding claims wherein the coating layer comprises one or more oxide materials.

16. The use according to the preceding claim wherein the oxide material is an oxide and/or hydrated oxide, i.e. a hydroxide, of one or more elements which are, referring to the Periodic Table of IUPAC dated 22 June 2007:

- group 4 and 12 transition metals selected from Ti, Zr and Sn and/or
- group 13 to 15 p-block elements selected from Si, Al, P and Sn, and/or
- lanthanides.

17. The use according to any one of the preceding claims wherein the particulate material particles have been submitted to an organic surface treatment.

18. The use according to any one of the preceding claims wherein the article is a polymer film.

19. The use according to any one of the preceding claims wherein the polymer of the article further comprises at least one of the additives known in the art.

20. The use of a polymer composition containing the particulate material as defined in the use according to any one of the preceding claims in a concentration from 500 ppm by weight up to 70%wt, relative to the total weight of the composition, in the production of a polymer article for reducing the transmission of near-infrared radiation and for increasing the transmission of visible light through the article.

21. The use according to the preceding claim wherein the polymer composition is a masterbatch composition.

22. The use according to the preceding claim wherein the masterbatch composition contains from 2.0%wt to 70%wt of the particulate material.

23. The use of a polymer film composition containing the particulate material as defined in the use according to any one of the preceding claims in a concentration from 500 ppm by weight up to 3.0%wt, relative to the total weight of the composition, in the production of a polymer film for reducing the transmission of near-infrared radiation and for increasing the transmission of visible light through the polymer film.

24. The use according to the preceding claim wherein the polymer film composition is based on a polymer selected from the list consisting of polyethylene, high-density polyethylene, low-density polyethylene, linear-low-density polyethylene, metallocene linear-low-density polyethylene, ethylene vinyl acetate copolymer, ethylene butenyl acetate copolymer, ethylene vinyl alcohol copolymer, polyethylene terephthalate copolymer, polycarbonate, polymethylmethacrylate, polypropylene, and mixtures thereof.

25. The use according to any one of claims 23-24 wherein the polymer film has at least one layer which is made from the polymer film composition.

26. The use according to claim 25 wherein the at least one

layer further comprises at least one of the additives selected from the list consisting of a UV absorber, a near IR absorber, a far IR absorber, a near IR reflector, a far IR reflector, a stabilizer, an antioxidant, a processing aid, an antistatic agent, a colorant, an inorganic salt, a pearl-lustre pigment, a NIR-reflective substance, an antifogging agent, a filler, an antiblock agent, a light stabilizer, a slip agent, a UV blocker, a diffusing agent, and combinations thereof.

27. The use according to the preceding claim wherein the at least one layer is a top layer of a multilayer film.

28. The use according to any one of claims 23-27, wherein the polymer film has a transmission in the visible light region of the sunlight, of at least 30%.

29. The use according to any one of claims 23-28, wherein the polymer film has a transmission in the photosynthetically active part of the visible region of the sunlight, of at least 30%.

30. The use according to any one of claims 23-29 wherein the polymer film has a transmission of the near-infrared radiation in the wavelength region from above 700 up to 2500 nm of at most 90%.

31. The use according to any one of claims 23-30 wherein the polymer film has a haze of at least 20%.

NOVEDAD DE LA INVENCION

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de un material en partículas en un artículo de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para permitir la transmisión de luz visible a través del artículo, por lo cual - el material en partículas se basa en dióxido de titanio cristalino, es decir, que contiene TiO_2 , en la forma de cristal de anatasa y/o rutilo, - las partículas del material en partículas se revisten con una capa de revestimiento orgánico y/o inorgánico, - por lo menos 20% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm, - por lo menos 1.5% en peso y a lo sumo 40% en peso de las partículas en el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y por lo menos 280 nm.
- 10 2. El uso como se reclama en la reivindicación 1, para la difusión de por lo menos parte de la parte de radiación foto-activa de la luz visible.
- 15 3. El uso como se reclama en la reivindicación 1 o 2, para transmitir por lo menos parte del espectro de luz UV.
4. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material en partículas muestra un pico mayor en la escala de 400-1000 nm, y preferiblemente la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material en partículas es unimodal y el pico sencillo de las mismas está en la escala especificada.
- 20 5. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula promedio en peso de por lo menos 400 nm y hasta 1200 nm.
- 25 6. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 30% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm.
7. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 60% en peso de las partículas del material en partículas tiene un tamaño de partícula de a lo sumo 1000 nm.
- 30 8. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 20% en peso de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y al menos 280 nm.
9. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, antes del uso, las partículas del material en partículas se han tratado para remover
- 35

selectivamente las fracciones del tamaño particular.

10. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo de polímero contiene a lo sumo 100 ppm de Fe_2O_3 .

11. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos 50% en peso de los cristales de TiO_2 están en la forma de cristal de rutilo.

12. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de titanio tiene un tamaño de cristal promedio de por lo menos 400 nm y hasta 1200 nm.

13. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de titanio es sustancialmente blanco, preferiblemente el material en partículas tiene un valor de claridad L^* en el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ de más de 80, con un valor absoluto de a^* de menos de 5 y un valor absoluto de b^* de menos de 5.

14. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de revestimiento representa de 0.50 a 20% en peso con respecto al peso total de las partículas del material en partículas.

15. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de revestimiento comprende uno o más materiales de óxido.

16. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde el material de óxido es un óxido y/u óxido hidratado, es decir, un hidróxido, de uno o más elementos que son, con referencia a la Tabla Periódica de IUPAC con fecha del 22 de junio del 2007: - grupo 4 y 12 metales de transición seleccionados de Ti, Zr y Zn y/o - grupo 13 a 15 elementos del bloque p seleccionados de Si, Al, P y Sn, y/o - lantánidos.

17. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas del material en partículas se han presentado para un tratamiento de superficie orgánica.

18. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo es una película de polímero.

19. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero del artículo comprende además por lo menos uno de los aditivos que se conocen en la técnica.

20. El uso de una composición de polímero que contiene el material en partículas como se define en el uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en una concentración de 500 ppm en peso hasta 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, en la producción de un artículo de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para incrementar la transmisión de luz visible a través del artículo.

21. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de polímero es una composición de mezcla maestra.

22. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de mezcla maestra contiene de 2.0% en peso a 70% en peso del material en partículas.

5 23. El uso de una composición de película de polímero que contiene el material en partículas como se define en el uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en una concentración de 500 ppm en peso hasta 3.0% en peso, con respecto al peso total de la composición, en la producción de una película de polímero para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para incrementar la transmisión de luz visible a través de la película de polímero.

10 24. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la composición de película de polímero se basa en un polímero seleccionado de la lista que consiste en polietileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad de metaloceno, copolímero de etilen vinil acetato, copolímero de etilen butenil acetato, copolímero de alcohol etilen vinílico, copolímero de tereftalato
15 de polietileno, policarbonato, polimetilmetacrilato, polipropileno, y mezclas de los mismos.

25. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 23 a 24, en donde la película de polímero tiene por lo menos una capa que está hecha de la composición de película de polímero.

26. El uso como se reclama en la reivindicación 25, en donde la por lo menos
20 una capa comprende además por lo menos uno de los aditivos seleccionados de la lista que consiste en un absorbedor de UV, un absorbedor de IR cercano, un absorbedor de IR lejano, un reflector de IR cercano, un reflector de IR lejano, un estabilizador, un antioxidante, un auxiliar de procesamiento, un agente antiestático, un colorante, una sal inorgánica, un pigmento de brillo perlado, una sustancia reflectiva de NIR, un agente antiempañamiento, un llenador, un agente antibloqueo, un
25 estabilizador de luz, un agente de deslizamiento, un bloqueador de UV, un agente de difusión, y combinaciones de los mismos.

27. El uso como se reclama en la reivindicación anterior, en donde la por lo menos una capa es una capa superior de una película de capas múltiples.

28. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, en
30 donde la película de polímero tiene una transmisión en la región de luz visible de la luz del sol, de por lo menos 30%.

29. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 23 a 28, en donde la película de polímero tiene una transmisión en la parte fotosintéticamente activa de la región visible de la luz del sol, de por lo menos 30%.

35 30. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 23 a 29, en

donde la película de polímero tiene una transmisión de la radiación infrarroja cercana en la región de longitud de onda de más de 700 hasta 2500 nm de a lo sumo 90%.

31. El uso como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 23 a 30, en donde la película de polímero tiene una opacidad de por lo menos 20%.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se describe el uso de un material en partículas en un artículo de polímero, o una composición de polímero que contiene el material en partículas, en particular una mezcla maestra, así como de una composición de película de polímero, para reducir la transmisión de radiación infrarroja cercana y para permitir la transmisión de luz visible a través del artículo, por lo cual i. el material en partículas se basa en dióxido de titanio cristalino, ii. las partículas del material en partículas se revisten con una capa de revestimiento orgánico y/o inorgánico, iii. por lo menos 20% en peso de las partículas del material en partículas tienen un tamaño de partícula de por lo menos 400 nm y a lo sumo 1000 nm, y iv. por lo menos 1.5% en peso y a lo sumo 40% en peso de las partículas en el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 400 nm y por lo menos 280 nm.

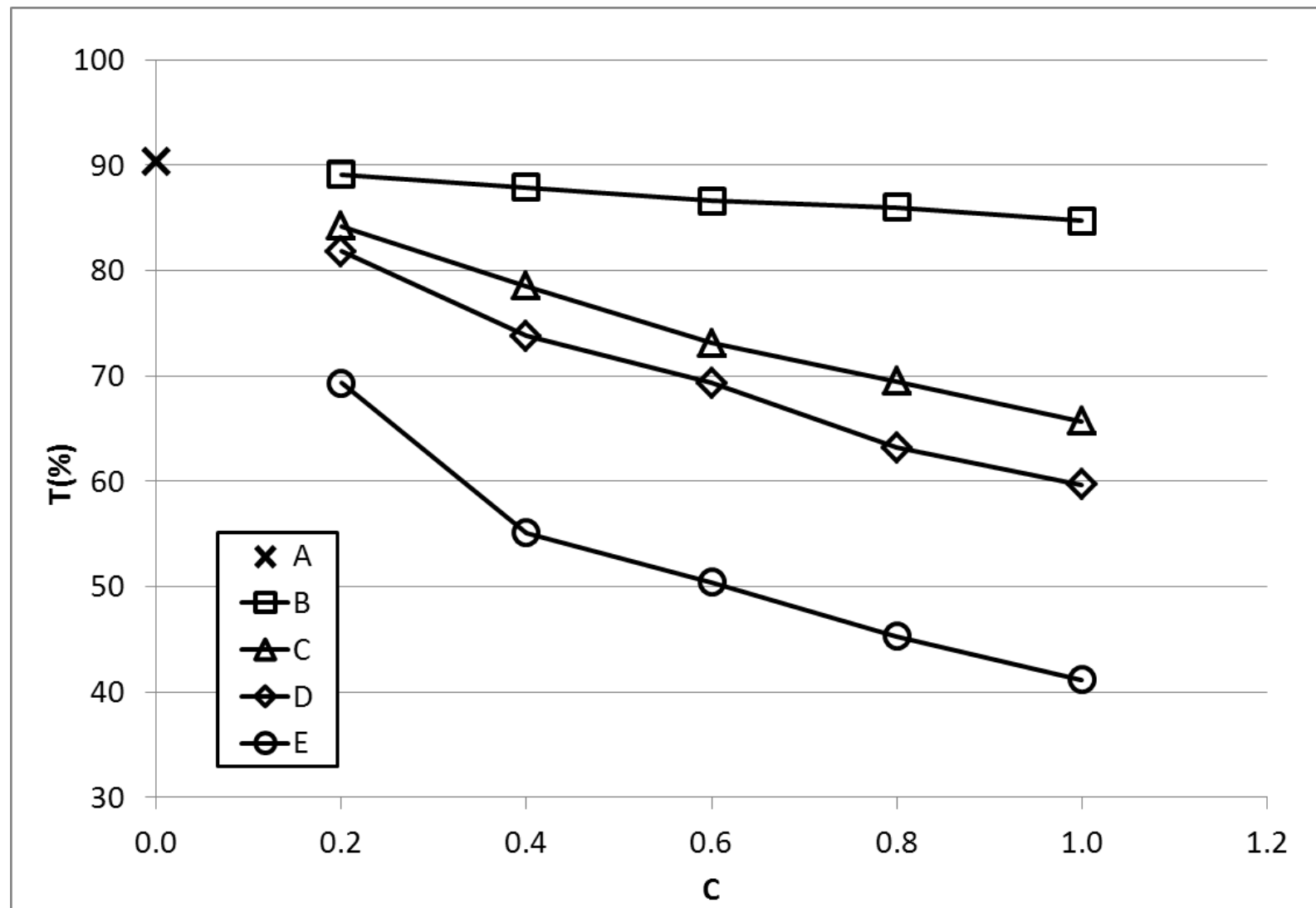


Figure 1

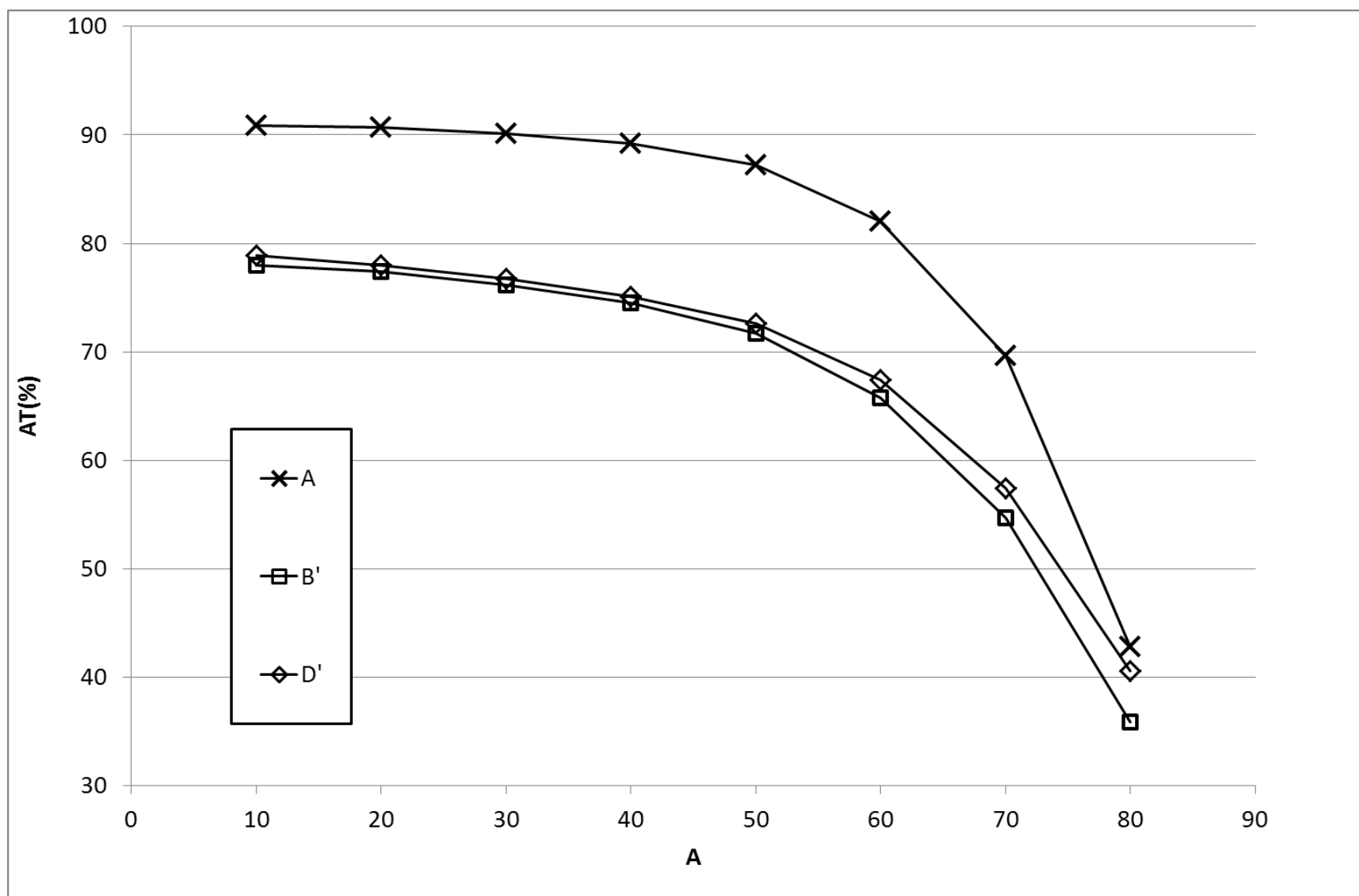


Figure 2

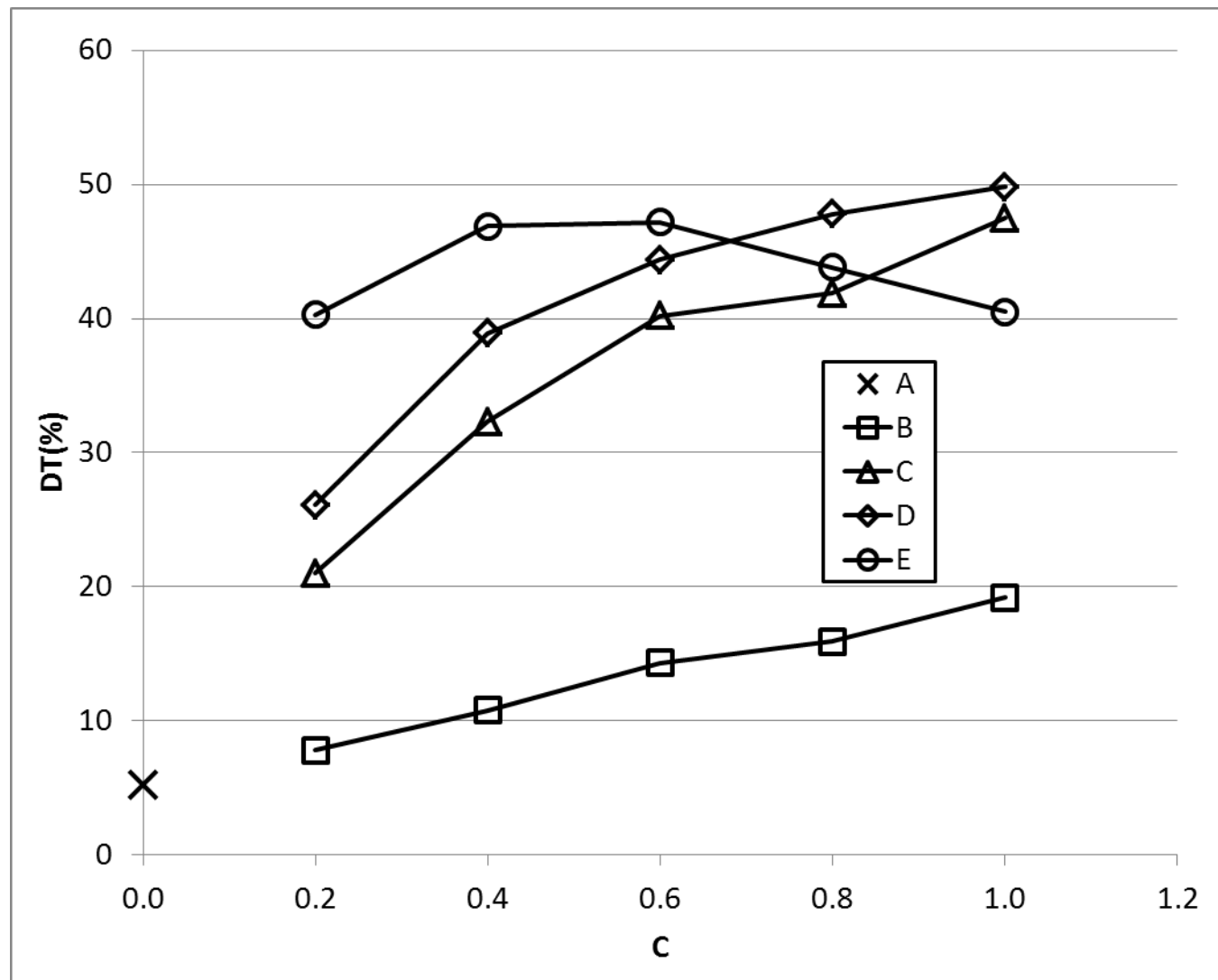


Figure 3

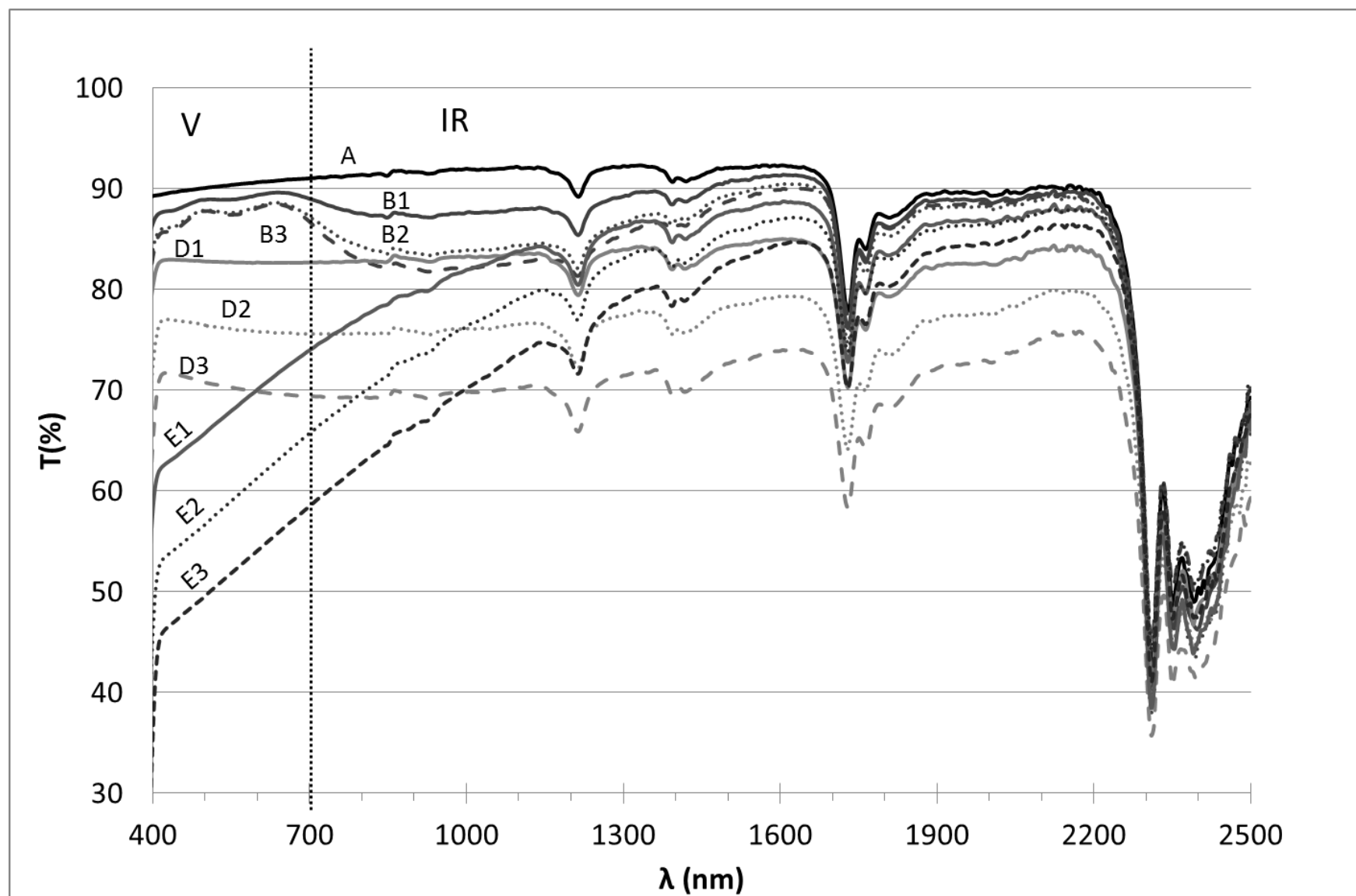


Figure 4