

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AM	Armenia	GB	Reino Unido	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	México
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Níger
BB	Barbados	GR	Grecia	NL	Países Bajos
BE	Bélgica	HU	Hungría	NO	Noruega
BF	Burkina Faso	IE	Irlanda	NZ	Nueva Zelanda
BG	Bulgaria	IT	Italia	PL	Polonia
BJ	Benin	JP	Japón	PT	Portugal
BR	Brasil	KE	Kenya	RO	Rumania
BY	Belarús	KG	Kirguistán	RU	Federación Rusa
CA	Canadá	KP	República Popular Democrática de Corea	SD	Sudán
CF	República Centroafricana	KR	República de Corea	SE	Suecia
CG	Congo	KZ	Kazajstán	SG	Singapur
CH	Suiza	LI	Liechtenstein	SI	Eslovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Eslovaquia
CM	Camerún	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lituania	SZ	Swazilandia
CS	Checoslovaquia	LU	Luxemburgo	TD	Chad
CZ	República Checa	LV	Letonia	TG	Togo
DE	Alemania	MC	Mónaco	TJ	Tayikistán
DK	Dinamarca	MD	República de Moldova	TT	Trinidad y Tabago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ucrania
ES	España	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finlandia	MN	Mongolia	US	Estados Unidos de América
FR	Francia	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistán
GA	Gabón			VN	Viet Nam

TITULO DE LA INVENCION

MÉTODO PARA LA ESTABILIZACION CROMATICA DE PIGMENTOS PARA
POLIMEROS, PROCEDIMIENTO PARA LA COLORACIÓN DE POLIMEROS, Y
5 PIGMENTOS OBTENIDOS POR DICHO MÉTODO

La invención se refiere a un procedimiento para
la coloración de polímeros, un método para estabilizar
cromáticamente pigmentos en sí convencionales que contienen
elementos metálicos, así como a pigmentos cromáticamente
10 estabilizados para la coloración de polímeros.

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

En las últimas décadas, se han ido sustituyendo
progresivamente diversos materiales convencionales tales como
metales, madera, cerámica y piedra, por materiales plásticos
15 basados en polímeros tales como por ejemplo el PVC, el P.E.
el P.E.T. y el P.M.M. A modo de ejemplo se pueden citar
muebles, cerramientos, perfiles, materiales de construcción
tales como puertas, marcos para ventanas, tableros para
carpintería, tubos, rejillas, así como fundas para cables
20 eléctricos, carcasas para todo tipo de aparatos, contenedores
y embalajes, mangueras, manguitos, objetos de menaje y para
el hogar, componentes mecánicos, y muchos más.

Tales polímeros se distinguen, en general, por
su bajo precio, su resistencia a los agentes degradantes
25 medioambientales, su fácil formabilidad, su bajo peso
específico, su impermeabilidad etc.

El inconveniente de los polímeros coloreados
por métodos convencionales ha sido tradicionalmente la
dificultad que presentaba su coloración debido a que, sobre
30 todo al quedar los artículos fabricados expuestos a factores
medioambientales, especialmente a la luz solar, y al
envejecer dichos artículos, se producía una migración de los
pigmentos. Aunque el pigmento quedaba aparentemente integrado
en la masa polimérica, de hecho quedaba aislado debido a la
35 formación de una interfase molecular que impedía su mezcla

homogénea con la masa polimérica. Ello conducía a la formación de estratos superpuestos y, en definitiva, a un decoloración irregular por zonas de los artículos poliméricos resultante, como mínimo, en un aspecto seriamente
5 deteriorado.

Por otra parte, cuanto más macromolecular fuera la estructura de los diversos polímeros y cuanto mayor fuera la resistencia a las deformaciones térmicamente inducidas y mayor la resistencia mecánica requerida, más se acentuaban
10 los problemas implicados en la coloración. Así, por ejemplo, en el caso del PVC, a parte de que los problemas de coloración anteriormente mencionados resultaban en que básicamente sólo está disponible en unas calidades
suficientes en color blanco, la incorporación de pigmentos presentaba el inconveniente de que también causaba una
15 excesiva modificación del coeficiente de dilatación lineal de los artículos, fragilización, envejecimiento prematuro, así como una excesiva bajada del punto de reblandecimiento.

Los esfuerzos en solucionar estos inconvenientes consistían básicamente en aumentar la homogeneidad de la
20 dispersión de los pigmentos en la masa polimérica mediante la incorporación de aditivos, tales como dispersantes y/o mediante el aumento de la temperatura en las boquillas de extrusión al formarse el artículo. Sin embargo, estos
25 esfuerzos no han producido resultados satisfactorios ya que, por una parte, la dispersión seguía siendo insuficiente para garantizar una coloración permanente y, por otra, por ejemplo en artículos de PVC, el pigmento comenzaba a migrar su
superficie externa. Al oxidarse el cloruro del PVC de la
30 superficie del artículo, también se producía una degradación irregular y progresiva del color además de una excesiva rugosidad de la superficie del artículo.

En los pigmentos actuales en sí conocidos que se emplean en la coloración de materiales poliméricos los
35 distintos colores básicamente se consiguen de acuerdo con el

elemento químico que se haya empleado en su elaboración. Así, a modo de ejemplo pueden citarse el cromo o cadmio en pigmentos amarillos, el cobalto en pigmentos azules, el cobre en pigmentos verdes, el hierro en pigmentos rojos, etc. Una característica común de la gran mayoría de estos pigmentos, es que tienen un peso molecular relativamente bajo por lo que su incorporación en materiales de pesos moleculares parecidos, suele producir una coloración satisfactoria. Sin embargo, cuando el material a colorear presentaba un peso molecular muy elevado, no era posible conseguir una dispersión homogénea del pigmento en el material, produciéndose la formación de las interfases y los consecuentes efectos adversos más arriba especificados. Los pigmentos comercialmente obtenibles comprenden un elemento metálico, por ejemplo bario, cadmio, cobalto, cobre, cromo, hierro etc. vehiculado en un soporte ("carrier") polimérico de por ejemplo P.E.T., P.P. o P.E., así como antioxidantes, estabilizantes y lubricantes. El conjunto de los componentes suele denominarse "masterbatch". "Masterbatches" típicamente empleados en la coloración de polímeros son los denominados FERROCOLOR de FERRO EMANEL y CROMOFIX de INDUSTRIAS QUÍMICAS AUXILIARES DEL PLÁSTICO, S.A.

La composición típica de "masterbatches" del tipo anteriormente mencionado son (en % en peso) 44-49% de un elemento metálico, 34-40% de un polímero, 4-7% de un antioxidante así como estabilizantes y lubricantes. Los "masterbatches" suelen incorporarse en una cantidad de 3 al 10% en peso en la grana del polímero a colorear. Las granzas poliméricas básicas, aparte del "masterbatch" suelen comprender hasta aproximadamente un 50% en peso de un polímero así como antioxidantes, lubricantes, estabilizantes etc.. Tales granzas son comercializadas por ejemplo por BAYER COMERCIAL HISPANA, S.A. y COMERCIAL HISPANA DE PLÁSTICOS, S.A.

35

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es resolver los inconvenientes anteriormente citados en la coloración de polímeros según el estado de la técnica, mediante pigmentos cromáticamente estabilizados que se distribuyen de manera homogénea en los polímeros a colorear.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la invención se logra esencialmente mediante el tratamiento previo de pigmentos que contienen elementos metálicos, en sí convencionales, de acuerdo con un método según el cual un pigmento en sí convencional se somete a disparos fotónicos de una luz de una longitud de onda supercorta determinándose la energía aplicable a los disparos fotónicos en función de la diferencia de los potenciales energéticos conocidos entre los orbitales interiores y exteriores de los elementos metálicos presentes en el pigmento, ajustándose la longitud de onda (λ) de la luz de longitud de onda supercorta que se aplica, a un valor de una constante resultante de la división de la velocidad de la luz (C) por la constante de Planck (K_p), de la que se resta un potencial energético superior al potencial energético de dichas órbitas interiores. Los disparos se aplican durante un tiempo que permite una exposición de los pigmentos de 0,1 segundos por cada 10 micras de grosor de los pigmentos a tratar.

De esta forma se consigue una modificación de la distribución de electrones en los orbitales exteriores de los elementos metálicos resultante en una mayor afinidad que posibilita que los pigmentos puedan interaccionar con las macromoléculas del polímero a colorear.

Mediante los disparos fotónicos de luz de longitud de onda supercorta sobre los pigmentos se consigue desplazar electrones desde los orbitales interiores a los orbitales exteriores de los elementos metálicos en los pigmentos, en un número inversamente proporcional al valor del peso molecular que se desea obtener. Este desplazamiento

puede conseguirse por ejemplo mediante empleo de radiadores o tubos de luz negra 50-N y 65 BL.K. de WESTINGHOUSE, RS 750 Y RS-45K de PHILIPS y PTL-60L de OSRAM, es decir mediante una transformación en sí convencional para otras aplicaciones de la luz "negra" que suele tener una longitud de onda de alrededor de $1,7 \times 10^{-9}$ cm (160 a 190 nm) entre los picos cuadrados, generada e impulsada fuera del radiador.

Para ello, el tiempo y la energía necesaria para la exposición a la luz negra del pigmento, se calcula partiéndose del peso molecular (n) de un pigmento en sí conocido, del peso molecular conocido del polímero (N), de la estructura atómica conocida en cuanto a número de electrones y valencia del elemento metálico contenido en el pigmento.

Así, el número de electrones (N) que se ceden desde los orbitales interiores (e) a los orbitales exteriores (E), según la siguiente fórmula

$$N = (e-E) \frac{1}{N - n}$$

La energía que debe aplicarse para posibilitar esta cesión se calcula de la siguiente fórmula

$$W_e \text{ (erg/seg.)} = N + K_p$$

De esta manera, el elemento metálico tratado presenta, en sus orbitales exteriores e interiores, una distribución modificada de sus electrones, de tal manera que los orbitales exteriores (E) presentan electrones adicionales provenientes por desplazamiento desde los orbitales interiores (e), en un número inversamente proporcional al valor del peso molecular del polímero.

Con los pigmentos así modificados, se posibilita una distribución homogénea de los pigmentos en la masa polimérica resultante en una estabilización cromática duradera, sin merma de las cualidades mecánicas ni la resistencia a los agentes medioambientales, del artículo polimérico coloreado con los pigmentos así tratados.

La luz a la que se exponen los pigmentos, tiene una longitud de onda comprendida entre 160 y 190 nanómetros, comúnmente denominada luz "negra". Preferentemente, se emite en pulsos y se modula para producir ondas cuadradas a fin de
5 que pueda penetrar a través los orbitales de los elementos metálicos y a través de las capas de formadas por los pigmentos.

La exposición a la luz negra de los pigmentos a tratar, es de 0,08 a 0,12 segundos y preferentemente de 0,1
10 segundos por cada 10 micras de grosor de los pigmentos a tratar.

La distancia (D), que permite variaciones de más/menos un 20% entre la fuente de luz negra y la superficie de la capa de pigmento, se calcula en base a la
15 ecuación

$$D = L \times k$$

donde L es igual a la longitud de onda de la luz, y k es una constante igual a $(2 \times 45) \times 10^6$ m. La constante k se determina en función de lo armónicos de la longitud de onda
20 multiplicada por 10^{-6} es decir por el factor de resonancia o de amplificación, de la longitud de onda.

La potencia de emisión de la fuente de luz negra (en W), se calcula en función de la capacidad de elevación de la temperatura, según el estándar del panel negro en grados
25 celsius, partiéndose de una rango de temperaturas de trabajo en el tratamiento de los pigmentos entre 20 y 33°C, preferentemente entre 25 y 28°C. El panel negro es un conocido patrón internacional de medida para el control de
30 temperaturas de un panel de 250 x 100 x 1 mm de acuerdo con la escala de grises de ASTM sobre el que se proyecta la fuente de energía que se pretende comprobar.

Convenientemente, la exposición de los pigmentos a la luz negra se realiza en un túnel por el que se pasa una cinta de transporte en la que se ha depositado una capa de
35 pigmentos de un grosor de 2 - 3 cm, calculándose la velocidad

de transporte (V) en base a la fórmula

$$V = e \times 0,10 \text{ m/seg}$$

donde e es igual a un múltiplo de 0,10 m.

También son tolerables velocidades hasta un 20% superiores o inferiores.

5 El factor e queda determinado en función a que se debe encontrar una velocidad de paso del pigmento que permita la "fotosensibilización" suficiente de todo el pigmento expuesto. Debe tenerse en cuenta al respecto que, básicamente, un exceso de exposición no resulta perjudicial pero que una exposición inferior puede resultar en un modificación insuficiente de los orbitales exteriores del pigmento.

10 Así a modo de ejemplo puede realizarse la exposición del pigmento a la luz negra, partiéndose de un espesor de la capa de pigmento de 0,025 m y un ancho de 0,31 m y de una longitud de la fuente de luz negra de 0,65 m, en cuyo caso cada franja longitudinal de 0,001 m de pigmento debe estar expuesto a la luz negra durante 1 segundo.

15 Una instalación adecuada para el tratamiento el pigmento es por ejemplo un túnel protegido de tal manera que esencialmente no emita luz negra ni sufra en su interior imisiones de luz ambiental, consistente en un cuerpo rectangular de 5500 x 400 x 450 mm por el que discurre una cinta transportadora a una velocidad de 300 a 430 m/h, alimentada con pigmento sin tratar por uno de sus extremos por una tolva de dosificación susceptible de depositar una capa de 2 a 3 cm de grosor de pigmento. La instalación además comprende seis tubos emisores de luz negra de 160 a 190 nm y distribuidos en parejas sucesivas equidistantemente en sentido longitudinal del túnel.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERENTES DE LA INVENCION

A continuación se ilustran características de la invención en base a algunos ejemplos.

35 **Ejemplo 1:** Se dispone un túnel del tipo anteriormente

mencionado, de geometría esencialmente paralelepípedica de 5500 x 450 x 400 mm en cuyo fondo se dispone una cinta transportadora convencional de un ancho de 310 mm que se mueve a una velocidad de transporte de 35 m/minuto (= 2.100 m/h), y en cuyo techo están dispuestos seis tubos luminiscentes convencionales WESTINGHOUSE 65 BL.K de 40 cm de longitud, de luz negra de 40W cada uno que emiten una luz con una longitud de onda de 180 nm, longitudinalmente en parejas longitudinal y transversalmente equidistantes . Mediante un dosificador convencional dispuesto en la entrada del túnel, se dispone continuamente en la cinta una capa de un pigmento "masterbatch" de la serie CROMOFIX de INDUSTRIAS QUÍMICAS AUXILIARES DEL PLASTICO, S.A. en una cantidad suficiente de un grosor esencialmente uniforme de 25 mm. En la salida del túnel se recoge el pigmento ya tratado en sacos de plástico convencionales.

De esta manera, partiéndose de una densidad aproximada del masterbatch de 700 kg/m³, se obtiene un rendimiento de 1.000 kg/h de pigmento tratado.

Ejemplo 2: El pigmento introducido en el túnel del ejemplo 1 es el pigmento CROMOFIX Ref. Master 1436 (Serie 0) apto para la coloración en amarillo Gc-04 de granzas de PVC. El elemento metálico presente en dicho pigmento en aproximadamente un 45% en peso es el cadmio.

Ejemplo 3: El pigmento introducido en el túnel del ejemplo 1 es el pigmento CROMOFIX Ref. Master 3003 (Serie 0) apto para la coloración en rojo Ro-01 granzas de PVC. El elemento metálico presente en dicho pigmento en aproximadamente un 48% en peso es el hierro.

Ejemplo 4: Se preparó un perfil rígido a base de PVC de composición en sí convencional, de color amarillo con un contenido de aproximadamente un 5% en peso del pigmento del

ejemplo 2 tratado según el ejemplo 1, de una longitud aproximada de 30 cm y de un ancho de unos 8 cm.

Se sometió la muestra a la determinación del coeficiente de dilatación lineal según norma UNE 53126-79. El
5 coeficiente resultante fue $7,6 \times 10^{-5}$.

Teniéndose en cuenta que, para aplicaciones tan sensibles de perfiles a base de PVC como por ejemplo su uso para guías de persianas, es suficiente un coeficiente de dilatación lineal de 5×10^{-1} , puede observarse que el
10 coeficiente de la muestra amarilla con el pigmento tratado de acuerdo con el ejemplo 1 tiene cualidades mecánicas excelentes.

Ejemplo 5: Se preparó un perfil rígido a base de PVC de
15 composición en sí convencional, de color rojo con un contenido de aproximadamente un 5% en peso del pigmento del ejemplo 4 tratado según el ejemplo 1, de una longitud aproximada de 30 cm y de un ancho de unos 8 cm.

Se sometió la muestra a la determinación del coeficiente de dilatación lineal según norma UNE 53126-79. El
20 coeficiente resultante fue $7,3 \times 10^{-5}$.

Teniéndose en cuenta que, para aplicaciones tan sensibles de perfiles a base de PVC como por ejemplo su uso para guías de persianas, es suficiente un coeficiente de dilatación lineal de 5×10^{-1} , puede observarse que el
25 coeficiente de la muestra amarilla con el pigmento tratado de acuerdo con el ejemplo 1 tiene cualidades mecánicas excelentes.

Ejemplo 6: Se cortó longitudinalmente el perfil del ejemplo
30 3 y una de las mitades se sometió a envejecimiento acelerado en un aparato XENOTEST-150, durante períodos sucesivos 24, 48, 72 y 96 horas, mientras que la otra mitad se mantuvo en oscuridad absoluta a 23°C y 50% de humedad relativa para que
35 actuara de muestra patrón.

Después de cada período, se procedió a la comparación visual de las muestras expuestas con la muestra patrón, no pudiéndose apreciar diferencia alguna entre los colores hasta las 72 horas y una aclaración apenas apreciable a la 96 horas.

Estos resultados confirman la alta estabilidad cromática de los artículos a base de PVC que incorporan los pigmentos de la presente invención, incluso en las condiciones de exposición a la luz extremas simuladas por el envejecimiento en el aparato XENOTEST.

Ejemplo 7: Se cortó longitudinalmente el perfil del ejemplo 4 y unas de las mitades se sometió a envejecimiento acelerado en un aparato XENOTEST-150, durante períodos sucesivos 24, 48, 72 y 96 horas, mientras que la otra mitad se mantuvo en oscuridad absoluta a 23°C y 50% de humedad relativa para que actuara de muestra patrón.

Después de cada período, se procedió a la comparación visual de las muestras expuestas con la muestra patrón, no pudiéndose apreciar diferencia alguna entre los colores.

Estos resultados también confirman la elevada estabilidad cromática de los artículos a base de PVC que incorporan los pigmentos de la presente invención, incluso en las condiciones de exposición a la luz extremas simuladas por el envejecimiento en el aparato XENOTEST.

Ejemplo 8: Se trataron, de acuerdo con las especificaciones del ejemplo 1, pigmentos "masterbatch" CROMOFIX Ref. Master 6004 (Serie 0, para color verde Ve-04) y Ref. Master 7436 (Serie 0, para color marrón Mr-10) de INDUSTRIAS QUÍMICAS AUXILIARES DEL PLÁSTICO, S.A.

Los pigmentos tratados se incorporaron en una proporción del 5% en peso, respectivamente en granzas de PVC en sí convencionales, y se prepararon, mediante extrusión

convencional, listones a base de PVC de forma en sí convencionales de 1 m de longitud, 3 mm de grosor y 8 cm de ancho.

5 Adicionalmente, de forma análoga, se preparó un tercer listón con el pigmento amarillo del ejemplo 2.

De cada uno de los tres listones, a saber un listón verde, un listón marrón y un listón amarillo, se cortaron transversalmente dos muestras de 10 cm de longitud.

10 De las 6 muestras obtenidas, tres, una de cada color, se sometieron a un ensayo de envejecimiento acelerado en una cámara ATLAS C135A WeatherOmeter, mientras que las otras tres muestras se mantuvieron en condiciones de oscuridad absoluta a 23°C y 50% de humedad relativa para constituir muestras patrón.

15 Las tres muestras sometidas a envejecimiento se colocaron en los dispositivos de amarre de la cámara ATLAS de tal forma que giraban alrededor de una lámpara de arco Xenon a una velocidad de 1 rpm de tal manera que sólo una de las caras de las muestras quedaba expuesta a la radiación de la lámpara. La radiación de la lámpara de arco Xenon, cuyo espectro va desde la zona ultravioleta hasta la infrarroja, se filtró para reducir las emisiones en longitud más corta y eliminar, en parte, los rayos infrarrojos, para que la radiación tenga una distribución lo más similar posible a la de la luz solar.

20

25

La cámara ATLAS se programó para reproducir ciclos repetitivos de degradación, quedando registrados durante dichos ciclos tanto la cantidad de radiación emitida como el número de horas de luz y oscuridad transcurridas, de acuerdo con las especificaciones siguientes:

30

-ciclos de 102 minutos de luz y 18 minutos de luz con pulverización de agua;

-temperatura del panel negro: 65°C ± 2;

-temperatura del bulbo seco: 38°C ± 2;

35 -humedad relativa: 40% ± 5;

- irradiación a 340 nm: 0,47 W/m²;
- duración total del ensayo: 497 horas.

Para detectar cambios de color en las muestras ensayadas respecto de las muestras patrón, se empleó un microcolorímetro Dr. Lange, capaz de realizar mediciones de color en tres coordenadas, a saber verde-rojo(a*), azul-amarillo (b*) y blanco-negro (L*), así como sus diferencias respecto al standard de referencia.

Las mediciones de color siguieron una sistemática en sí conocida y consistieron en primer lugar, en realizar una serie de calibraciones al negro y blanco standard del aparato. Posteriormente, se seleccionó el sistema CIE-LAB como programa de lectura, realizándose lecturas de color de cada una de las muestras, referenciadas a cada patrón. De esta manera, se obtuvieron una serie de muestras absolutas correspondientes a los patrones, en coordenadas L*, a*, b*, así como una serie de medidas indicando las diferencias existentes (ΔL^*), (Δa^*), (Δb^*) entre las muestras y dichos patrones en dichas coordenadas.

Los resultados de los ensayos que hacen referencia a las lecturas de color, de acuerdo con el sistema CIE-LAB, se reflejan en la siguiente tabla:

Tabla 1

Tiempo exposición (horas)	radicación recibida (KJ/m ²)	medidas color CIE-LAB	color amarillo	color verde	color marrón
0	0	ΔL^*	88	76,9	74,4
		Δa^*	-0,9	-29,2	9,2
		Δb^*	54	8,5	14,4

163	261,2	ΔL^*	3	0,1	-2,0
		Δa^*	0,6	-0,1	0,9
		Δb^*	-23,2	0,1	1,5
		ΔE^*	25,5	0,8	2,4

354	575,3	ΔL^*	4,3	-0,2	-2,1
		Δa^*	0,7	-1,0	0,6

		Δb^*	-34,2	0,2	1,2
		ΔE^*	34,5	1,3	2,1

5	497	812.7	ΔL^*	5,9	0,62
			Δa^*	0,7	-0,4
			Δb^*	-38,3	-1,3
			ΔE^*	38,75	3,2
					1,6

El valor ΔE^* resultante del sistema L^* , a^* , b^* ,
 10 especialmente expresivo para el reconocimiento de diferencias cromáticas, se calcula de la siguiente manera:

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

donde

$$\Delta L^* = L^*_p - L^*_m$$

$$15 \quad \Delta a^* = a^*_p - a^*_m$$

$$\Delta b^* = b^*_p - b^*_m$$

siendo p = patrón de color

m = muestra de color ensayada.

Los valores ΔE^* de la tabla 1 confirman plenamente la
 20 estabilidad cromática que confieren los pigmentos de la presente invención, en vistas de que se considera que existe una estabilidad cromática excelente cuando $\Delta E^* < 50$.

25

30

REIVINDICACIONES

1. Método para la estabilización cromática de pigmentos que contienen elementos metálicos para polímeros, caracterizado porque se expone una masa de pigmentos a la radiación de una luz pulsada de ondas cuadradas, de una longitud de onda comprendida entre 160 y 190 nm durante un tiempo y a una intensidad suficientes para desplazar electrones de los orbitales interiores de los elementos metálicos de los pigmentos hacia los orbitales exteriores de dichos elementos metálicos.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el pigmento se expone a la luz durante 0,08 a 0,12 segundos por cada 10 micras de grosor de la masa de pigmentos.
3. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el pigmento se expone durante al menos 0,1 segundos por cada 10 micras de grosor de la masa de pigmentos.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la luz pulsada de ondas cuadradas tiene una longitud de onda de 165 a 180 nm.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza a temperatura ambiente.
6. Procedimiento para la coloración de polímeros con pigmentos que contienen elementos metálicos en sí convencionales, caracterizado porque los pigmentos, con anterioridad a su incorporación a la masa polimérica, se someten a un método de estabilización cromática consistente en que se modifica la distribución de electrones en los orbitales exteriores de los pigmentos de tal forma que presenta una afinidad a las características de la

distribución de electrones en los orbitales exteriores del polímero a colorear, mediante disparos fotónicos de una luz de una longitud de onda supercorta sobre los pigmentos para desplazar electrones desde los orbitales interiores a los orbitales exteriores de los elementos metálicos en los pigmentos, en un número inversamente proporcional al valor del peso molecular que se desea obtener, determinándose la energía aplicable a los disparos fotónicos en función de la diferencia de los potenciales energéticos entre dichos orbitales, determinándose la longitud de onda (λ) de la luz de longitud de onda supercorta que se aplica, dividiéndose la velocidad de la luz (C) por la constante de Planck (K^P), y restándose del resultado un potencial energético superior al potencial energético de dichas órbitas interiores, y aplicándose los disparos durante un tiempo que permite una exposición de los pigmentos de 0,08 -0,2 segundos por cada 10 micras de grosor de los pigmentos a tratar.

7. Pigmento que contiene un elemento metálico, para la coloración de un polímero caracterizado porque el elemento metálico presenta, en sus orbitales exteriores e interiores, una distribución modificada de sus electrones, de tal manera que los orbitales exteriores (E) presentan electrones adicionales provenientes por desplazamiento desde los orbitales interiores (e), en un número inversamente proporcional al valor del peso molecular del polímero.

8. Pigmento para la coloración de polímeros, caracterizado porque se prepara según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

9. Polímero coloreado, caracterizado porque contiene un pigmento preparado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

35

10. Polímero coloreado, caracterizado porque contiene el pigmento de la reivindicación 6.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 95/00147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6 : C09C 3/04, C09C 1/62, C08K 3/08, C08J 3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6 : C09C, C08K, C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, PAJ, WPIL, CIBEPAT, RAPRA, CAS,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 360513 A (TOYOTA JIDOSHA) 28.03.90 claims 1,9	1
A	Data Base WPIL in Questel, week 8319, London: Derwent Publications Ltd., AN 83-46233K Y SU 939503 A (YAROSL LAKOKRASKA) 30.06.82, abstract	1
A	Data Base WPIL in Questel, week 8209, London: Derwent Publications Ltd., AN 82-17581E Y SU 82964 A (NOSACH V.F.) 15.05.81, abstract	1
A	US 4478643 (TOSIHide KUWAHARA ET AL.) 23.10.84	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 1996 (08.02.96)

Date of mailing of the international search report

13 February 1996 (13.02.96)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 95/00147

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **6,7 and 10**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The search has been carried out on the basis of the technical characteristics of the claims for lack of a clear technical description of the claimed process. Said claims do not comply with the requirements of Article 6 of the PCT.
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ES 95/00147

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0360513 A	28.03.90	AU 4147889 A	19.07.90
		B	11.10.90
		DE 68910919TT	24.03.94
		D	05.01.94
		JP 2084467 A	26.03.90
		US 4979991 A	25.12.90

US 4478643 A	23.10.84	JP 58217559 A	17.12.83
		CA 1207274 A	08.07.86
		GB 2129007 A	10.05.84
		FR 2528438 A	16.12.83
		DE 3321044 A	29.12.83

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES 95/00147

A. CLASIFICACION DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

IPC6 C09C 3/04, C09C 1/62, C08K 3/08, C08J 3/22

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

C09C, C08K, C08J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, PAJ, WPIL, CIBEPAT, RAPRA, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de los pasajes relevantes	Nº de las reivindicaciones a que se refieren
A	EP 360513 A (TOYOTA JIDOSHA) 28.03.90 reivindicaciones 1, 9	1
A	Base de Datos WPIL en Questel, semana 8319, Londres: Derwent Publications Ltd., AN 83-46233K Y SU 939503 A (YAROSL LAKOKRASKA) 30.06.82, resumen	1
A	Base de Datos WPIL en Questel, semana 8209, Londres: Derwent Publications Ltd., AN 82-17581E Y SU 82964 A (NOSACH V.F.) 15.05.81, resumen	1
A	US 4478643 (TOSIHIDE KUWAHARA ET AL.) 23.10.84	-

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familia de patentes se indican en anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"F" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante: La invención reivindicada no puede considerarse nueva ni que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" documento anterior publicado en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante: La invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia
"I" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"Z" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

8 Febrero 1996 (08.02.96)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

13 Febrero 1996 (13.02.96)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OEPM

C/panamá, 1, 28071 MADRID

nº de fax 34 1 349 53 04

Funcionario autorizado

C. CAVADA IPIÑA

nº de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES 95/00147

Recuadro I Observaciones cuando se estime que algunas reivindicaciones no pueden ser objeto de búsqueda (Continuación del punto 1 de la primera hoja)

De conformidad con el artículo 17.2.a), algunas reivindicaciones no han podido ser objeto de búsqueda por los siguientes motivos:

1. Las reivindicaciones n° se refieren a un objeto con respecto al cual la administración no está obligada a proceder a la búsqueda, a saber:
2. Las reivindicaciones n° 6, 7 y 10 se refieren a elementos de la solicitud internacional que no cumplen con los requisitos establecidos, de tal modo que no pueda efectuarse una búsqueda provechosa, concretamente: La búsqueda se ha realizado en base a las características técnicas de las reivindicaciones, debido a la falta de una descripción técnica clara del proceso reivindicado. Dichas reivindicaciones no cumplen con los requerimientos del artículo 6 del PCT.
3. Las reivindicaciones n° son reivindicaciones dependientes y no están redactadas de conformidad con los párrafos segundo y tercero de la regla 6.4.a).

Recuadro II Observaciones cuando falta unidad de invención (Continuación del punto 2 de la primera hoja)

La Administración encargada de la búsqueda internacional ha detectado varias invenciones en la presente solicitud internacional, a saber:

1. Dado que todas las tasas adicionales han sido satisfechas por el solicitante dentro del plazo, el presente informe de búsqueda internacional comprende todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda.
2. Dado que todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda pueden serlo sin un esfuerzo particular que justifique una tasa adicional, la Administración no ha invitado al pago de ninguna tasa de esta naturaleza.
3. Dado que tan solo una parte de las tasas adicionales solicitadas ha sido satisfecha dentro del plazo por el solicitante, el presente informe de búsqueda de tipo internacional comprende solamente aquellas reivindicaciones respecto de las cuales han sido satisfechas las tasas, concretamente las reivindicaciones n°:
4. Ninguna de las tasas adicionales solicitadas ha sido satisfecha por el solicitante dentro de plazo. En consecuencia, el presente informe de búsqueda de tipo internacional se limita a la invención mencionada en primer término en las reivindicaciones, cubierta por las reivindicaciones n°:

Indicación en cuanto a la reserva Las tasas adicionales han sido acompañadas de una reserva por parte del solicitante.

El pago de las tasas adicionales no ha sido acompañado de ninguna reserva.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información sobre miembros de la familia de patentes

Patente Internacional N°
PCT/ES 95/00147

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 0360513 A	28.03.90	AU 4147889 A	19.07.90
		B	11.10.90
		DE 68910919TT	24.03.94
		D	05.01.94
		JP 2084467 A	26.03.90
		US 4979991 A	25.12.90
US 4478643 A	23.10.84	JP 58217559 A	17.12.83
		CA 1207274 A	08.07.86
		GB 2129007 A	10.05.84
		FR 2528438 A	16.12.83
		DE 3321044 A	29.12.83