

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 272**

51 Int. Cl.:  
**C09C 1/42** (2006.01)  
**C01B 33/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01963128 .2**  
96 Fecha de presentación: **17.08.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1313811**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54 Título: **COMPOSICIONES DE PINTURA MATE Y CAOLÍN HIDRATADO.**

30 Prioridad:  
**17.08.2000 GB 0020182**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.01.2012**

73 Titular/es:  
**IMERYS MINERALS LIMITED  
PAR MOOR CENTRE PAR MOOR ROAD  
PAR. CORNWALL PL24 2SQ, GB**

72 Inventor/es:  
**WESLEY, Robin**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

**ES 2 372 272 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones de pintura mate y caolín hidratado

5 La presente invención se refiere a caolín hidratado en partículas con propiedades mejoradas y su utilización en composiciones de aplicación.

Los materiales minerales en partículas se utilizan en una variedad de aplicaciones que incluyen pigmentos, cargas y extensores para utilizar en pinturas, plásticos, polímeros, fabricación de papel y revestimiento de papel.

10 Los minerales en partículas pueden existir en forma hidratada; dichos minerales pueden incluir, por ejemplo, arcilla de caolín, arcilla de bola, talco, mica, y vermiculita. El caolín es un mineral muy conocido que comprende principalmente la caolinita mineral obtenida mediante el procesado del material obtenido de fuentes naturales. De forma alternativa, el caolín se puede preparar en forma calcinada o químicamente agregado. El caolín calcinado se obtiene mediante el procesado de caolín hidratado a altas temperaturas, por ejemplo, mayores de 800°C. El caolín químicamente agregado es un material compuesto que tiene una microestructura semejante a la del caolín calcinado producido mediante el tratamiento de caolín hidratado con productos químicos. Los caolines calcinados y químicamente agregados pueden mostrar beneficios tales como opacidad mejorada en composiciones de aplicación en comparación con el caolín hidratado. Sin embargo, dichos beneficios se obtienen sólo con ciertas desventajas tales como coste de producción adicional de estos materiales y un efecto de deterioro de otras propiedades de la composición receptora.

25 La solicitud de patente internacional WO 99/51815 describe la utilización de caolín en partículas que tiene una determinada distribución de tamaño de partícula y factor de forma elevado, que es adecuado para utilizar en recubrimientos de brillo para papel.

La presente invención se refiere a la mejora de una o más propiedades del caolín hidratado. En particular, se refiere a la mejora de la opacidad, sin afectar de manera significativa la combinación de propiedades en general mostrada por dichos materiales en composiciones receptoras.

30 Según la presente invención en un primer aspecto, se da a conocer un caolín hidratado en partículas adecuado para su utilización como pigmento, carga o extensor de opacidad, que tiene un factor de forma mayor que S, en el que S se define por la siguiente ecuación 1:

35 
$$S = (d_{50}/0,036) + 20 \qquad \dots\text{Ecuación 1;}$$

en la que  $d_{50}$  es el tamaño de partícula promedio de las partículas de caolín medido en micras (micrómetros) y en la que el factor de forma del caolín es de 70 a 140.

40 El factor de forma y el valor  $d_{50}$  se miden mediante procedimientos conocidos que se describen más adelante en el presente documento.

45 Los presentes autores han encontrado de forma sorprendente y beneficiosa que el caolín en partículas según la presente invención muestra una opacidad inusualmente elevada en comparación con minerales hidratados en partículas de la técnica anterior y esto puede obtenerse sin cambios o con cambios aceptables en otras propiedades beneficiosas en una composición receptora.

50 Como tal y según la presente invención, en un segundo aspecto, se da a conocer una composición de pintura mate que incluye un aglutinante y una composición de pigmento blanco, en la que la composición de pigmento blanco comprende un caolín hidratado en partículas según el primer aspecto de la presente invención.

55 Según un tercer aspecto de la presente invención, se da a conocer una composición de pigmento que comprende una mezcla del caolín según el primer aspecto de la presente invención en conjunto con uno o más materiales de pigmento blanco y según un cuarto aspecto se da a conocer una composición de pintura que incluye un aglutinante y una composición de pigmento blanco que comprende un caolín según el primer aspecto de la presente invención o una composición de pigmento según el tercer aspecto de la presente invención.

60 La presente invención permite que el caolín hidratado en partículas se emplee como un extensor en una composición de pintura mate para obtener una opacidad que coincide o se aproxima a la que puede obtenerse utilizando extensores más costosos tales como caolines calcinados y químicamente agregados. Además, esta mejora de la opacidad se puede obtener sin otras desventajas causadas por la utilización de caolines calcinados y químicamente agregados.

65 El brillo, la resistencia a las grietas de desecación y la resistencia a las manchas de la composición se ven afectados negativamente por la adición de caolines calcinados y químicamente agregados, pero el efecto adverso sobre dichas propiedades puede ser mucho menor utilizando el caolín hidratado en partículas según la presente invención. Este

sorprendente resultado no era previsible.

La combinación de los beneficios mostrados por el caolín hidratado en partículas, según la presente invención, no se obtiene con minerales hidratados (y caolines) de la técnica anterior. Los presentes autores creen que la inusualmente elevada opacidad mostrada por el caolín hidratado de la presente invención se produce por una inusualmente elevada porosidad. La porosidad del caolín se puede medir de una manera muy conocida mediante absorción de aceite según se describe más adelante en el presente documento. Sin ánimo de estar limitados por alguna teoría en particular, los presentes autores creen que la elevada porosidad proviene de las placas de caolinita inusualmente delgadas que constituyen las partículas del nuevo producto que presenta propiedades definidas por la ecuación 1 mencionada anteriormente. Un grupo de dichas placas puede existir en una forma en la que, como mínimo, algunas de dichas placas no se apilen de forma plana, sino que se pueden disponer con sus ejes en varios planos diferentes que provoca que existan vacíos significativos entre las placas para contribuir a la porosidad.

El caolín hidratado en partículas de la presente invención, preferentemente, tiene un tamaño de partícula fino, un factor de forma elevado y una elevada distribución de tamaño de partícula que se cree que aumenta la opacidad del mineral en una composición de aplicación.

"Factor de forma", tal como se utiliza en el presente documento, es una medida de un valor promedio (en base a un peso promedio) de la proporción del diámetro de partícula promedio con respecto al grosor de las partículas para una población de partículas de tamaño y forma variables tal como se miden utilizando el método y aparato de conductividad eléctrica que se describen en los documentos GB-A-2240398/US-A 5128606/EP-A-0528078 y utilizando las ecuaciones derivadas de estos documentos de patente. "Diámetro de partículas promedio" se define como el diámetro de un círculo que tiene la misma área que la cara más grande de la partícula. En el método de medición descrito en el documento EP A-0528078, la conductividad eléctrica de una suspensión acuosa de partículas totalmente dispersas de ensayo se hace fluir a través de un tubo alargado. Las mediciones de la conductividad eléctrica se toman entre (a) un par de electrodos separados uno de otro a lo largo del eje longitudinal del tubo y (b) un par de electrodos separados uno de otro a través de la anchura transversal del tubo y utilizando la diferencia entre las dos mediciones de conductividad se determina el factor de forma del material en partículas en ensayo.

El tamaño de partícula promedio o valor  $d_{50}$  y otras propiedades del tamaño de partícula referidas en el presente documento para el caolín hidratado en partículas según la presente invención se miden de una forma muy conocida mediante la sedimentación del material en partículas en una condición totalmente disperso en un medio acuoso utilizando una máquina SEDIGRAPH 5100 suministrada por Micromeritics Corporation. Dicha máquina proporciona mediciones y un gráfico del porcentaje acumulativo en peso de las partículas que tienen un tamaño, referido en la técnica como el "diámetro esférico equivalente" (dee), menos valores dee dados. El tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  es el valor determinado de esta forma del dee de la partícula en el que hay un 50% en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que ese valor de  $d_{50}$ .

Según la presente invención, el valor de  $d_{50}$  para el caolín en partículas preferente puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,4  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ , especialmente de 0,5  $\mu\text{m}$  a 2,0  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, el caolín en partículas de origen inglés (de Cornualles) puede tener un origen valor de  $d_{50}$  de 0,5  $\mu\text{m}$  a 1,0  $\mu\text{m}$ . Los caolines en partículas que tienen otros orígenes pueden tener un valor de  $d_{50}$  mayor. Si el valor  $d_{50}$  es mayor de 2,0  $\mu\text{m}$  entonces el factor de forma debe ser mayor de aproximadamente 75. El caolín en partículas tiene un factor de forma en el intervalo de 70 a 140, especialmente de 80 a 120. Sin embargo, en todos los casos, el factor de forma es mayor que S, en el que S se define mediante la relación con el valor  $d_{50}$  dado en la Ecuación 1 mostrada anteriormente.

Preferentemente, la absorción de aceite del caolín en partículas preferente es, como mínimo, de 50 gramos de aceite de linaza por 100 gramos de caolín. (Ésta se puede medir mediante la forma descrita en el Método A).

Es preferente que el caolín hidratado en partículas según la presente invención tenga un factor de forma que es mayor que S, en el que S se define por la ecuación 2 siguiente:

$$S = (d_{50}/0,036) + 25 \quad \text{Caolín} \quad \text{.....Ecuación 2;}$$

El caolín hidratado según la presente invención se puede preparar mediante trituración ligera, por ejemplo, molinado o triturado, de un mineral grueso para obtener una adecuada delaminación del mismo. La trituración se puede llevar a cabo mediante la utilización de bolas o gránulos de plástico, por ejemplo, nailon, como ayudante de la trituración o molinado. El caolín grueso se puede refinar para eliminar impurezas y mejorar propiedades físicas utilizando procedimientos bien conocidos. El caolín se trata mediante un procedimiento conocido de clasificación de tamaño de partículas, por ejemplo, tamizado y/o centrifugación, para obtener partículas con una distribución de tamaño de partícula y valor de  $d_{50}$  deseados.

También es importante la pendiente de la distribución del tamaño de partícula (dtp) del caolín hidratado en partículas según la presente invención. La pendiente (a veces referida como "estrechez") de la dtp se refiere a la pendiente de la curva de dtp. De esta manera, en algunos casos, la dtp del caolín según la presente invención puede ser

empinada y en otros casos puede no ser empinada o "amplia". La pendiente se puede definir de varias maneras. En el presente documento, la pendiente se mide de una manera que es típica de estas diversas maneras y se expresa como  $100 \times$  la proporción de  $d_{30}$  y  $d_{70}$ , en la que  $d_{30}$  es el valor de  $d$  de la partícula menos en el que hay un 30% de las partículas y  $d_{70}$  es el valor de  $d$  de la partícula menos en el que hay un 70% de las partículas tal como se obtiene de la  $d_{tp}$  determinada anteriormente.

El caolín en partículas puede ser utilizado en aquellas aplicaciones en las que el caolín se utiliza como pigmento, carga o extensor especialmente en pinturas, plásticos, polímeros y elaboración y revestimiento de papel.

El caolín en partículas, según el primer aspecto de la presente invención, se puede mezclar con otros pigmentos, cargas y extensores para obtener una mezcla de propiedades proporcionadas por los componentes de la mezcla. Los otros pigmentos, cargas y extensores pueden comprender uno o más entre caolín hidratado, caolín calcinado, caolín agregado, carbonato de calcio (natural o precipitado), talco, yeso u otros minerales en partículas o material de pigmento blancos. Por ejemplo, se ilustra más adelante que la opacidad de composiciones de pintura mate que contienen caolín aumenta a expensas de la resistencia a las manchas. Sin embargo, un extensor que da opacidad mejorada pero con pérdida aceptable de resistencia a las manchas se puede obtener mediante la utilización del caolín en partículas preferente según la presente invención mezclado con otros materiales de pigmentos, cargas o extensores. Por lo tanto, aún se puede obtener una mejora de la opacidad mezclando el caolín en partículas según la presente invención con un material en partículas disponible en el mercado, por ejemplo, un caolín hidratado que no satisfaga la ecuación 1 mencionada anteriormente, y mediante la utilización de la mezcla como un extensor en una composición de pintura mate.

La composición puede comprender, además de dicho material extensor, ingredientes que se emplean de forma habitual en una composición de pintura mate. Por lo tanto, la composición puede comprender un aglutinante de látex y un pigmento primario, a saber  $TiO_2$ . Se pueden incorporar a la composición otros aditivos convencionales tales como uno o más dispersantes, agente humectante, modificador de pH, espesantes, antiespumante o eliminador de espuma y anticongelante coalescente. Un ejemplo de una composición típica de pintura mate se describe más adelante en el presente documento.

Las realizaciones de la presente invención se describirán a continuación a modo de ejemplo con referencia a ejemplos más adelante y con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es un gráfico de valor  $d_{50}$  contra el factor de forma para caolín en partículas.

Los presentes inventores han medido (en la forma que se describe más adelante) la opacidad en una composición de pintura dada de numerosos caolines en partículas (incluyendo algunos productos disponibles en el mercado y algunos materiales nuevos) y han encontrado que la relación entre el valor  $d_{50}$  y el factor de forma del caolín para dar una opacidad adecuadamente mejorada se puede expresar de manera que el factor de forma es mayor que  $S$ , en el que  $S$  está definida según la ecuación 1 anterior. Preferentemente, el factor de forma es mayor que  $S$ , en el que  $S$  está definido según la ecuación 2 anterior. Las ecuaciones 1 y 2 se representan gráficamente como líneas indicadas por los números de referencia 1 y 2 en la figura 1. Los caolines según la presente invención, que dan opacidad convenientemente mejorada, tienen un factor de forma que cuando se grafican contra el valor  $d_{50}$  caen en la región a la derecha de la línea 1, preferentemente a la derecha de la línea 2 y se obtiene el factor de forma del caolín de 70 a 140. Los productos de la técnica anterior que no muestran una opacidad adecuadamente mejorada cuando se grafican de esta manera tienen un factor de forma que cae a la izquierda de la línea 1.

En los siguientes ejemplos, se emplean los siguientes métodos para ensayar extensores y para preparar y ensayar composiciones de pintura mate que utilizan extensores de caolín investigados en cada ejemplo.

#### Método A: Medición de absorción de aceite de extensores

La absorción de aceite de caolines se mide utilizando aceite de linaza según el método especificado en la Norma Británica BS EN-ISO 787-5: 1995 - Métodos generales de ensayo para pigmentos y extensores - Determinación del valor de absorción.

#### Método B: Preparación de composiciones de pintura

Se prepara una composición de pintura para ensayar extensores de caolín según el siguiente procedimiento:

Se calculan las diluciones para obtener una masa final de 400 gramos de pintura y se diluyen en un vaso de precipitados plástico de  $600 \text{ cm}^3$ . Todos los ingredientes se pesan con una precisión de 0,05 g.

Se prepara una solución que contiene antiespumante, biocida, agentes humectantes, dispersantes, espesantes y agua. Las partes minerales de la formulación de la pintura se añaden lentamente a la solución mientras se mezcla con un dispersor de alta velocidad. La mezcla de la solución líquida y los minerales se conoce como "base de molinado". Cuando se han añadido todos los minerales, se raspa la pared interna del vaso de precipitado y se

aumenta la velocidad de agitación. La velocidad del agitador es superior a 3000 rpm, suficiente para dar un vórtice de "rosquilla rodante". La base de molinado se agita a esta velocidad durante 15 minutos, para asegurar una buena dispersión de los minerales. El resto de los ingredientes de la pintura, es decir, espesante, co-solventes, agua, aglutinante de látex y espesante acrílico se añaden de forma secuencial.

La composición de pintura se coloca en un ambiente de temperatura controlada a 23°C (dentro de un margen de error de 2°C) durante toda la noche antes de someter a ensayos que se realizan a los sustratos relevantes.

La formulación de la pintura se preparó según la siguiente tabla 1:

<u>Tabla 1</u>	
<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>
TiO <sub>2</sub>	9,0
Extensor (caolín sometido a ensayo)	10,0
Carbonato de calcio	30,0
Poliacrilato de sodio	0,35
Hexametáfosfato de sodio al 10%	0,5
Solución de amoníaco 0,880 M	0,15
Espesante Hidroxietilcelulosa al 2%	15,0
Agente antiespumante hidrocarburos	0,3
Biocida	0,1
Propilén glicol	2,0
Disolvente coalescente	1,4
Látex	13,0
Espesante polímero acrílico/agua	0,8
Agua	17,4
Total =	<u>100,00</u>
Concentración en volumen de pigmento (%)	74,09
Peso específico g/cm <sup>3</sup>	1,479
% en peso de sólidos	56,25
% en volumen de sólidos	34,35

#### 15 Método C: Medición de opacidad de la composición de pintura

La opacidad o poder de ocultación es la capacidad de una película de pintura de un espesor determinado de ocultar una superficie de sustrato subyacente. En este método se prepara una película estándar de la pintura sometida a ensayo a una velocidad de dispersión de 20 metros cuadrados por litro sobre un sustrato estándar que tiene una superficie brillante, siendo la mitad de la superficie negra y siendo la otra mitad blanca. Después del secado de la película bajo condiciones estándar controladas, se realizan mediciones de reflectancia utilizando un Espectrofotómetro Minolta CM-3610d de forma separada de las partes de la película que cubren las mitades blanca y negra del sustrato. El instrumento Minolta se calibra a un ángulo de 10° con relación a la normal utilizando como principal fuente de iluminación D-65 Daylight 6500 K.

La opacidad se mide como  $(R_b / R_w) \times 100$ , en la que  $R_b$  es la reflectancia promedio de la mitad negra de la superficie y  $R_w$  es la reflectancia promedio de la mitad blanca de la superficie. El resultado se expresa como un valor de porcentaje.

#### 30 Método D: Medición de resistencia a las manchas de la composición de pintura

La muestra de pintura se aplica a dos placas de vidrio utilizando un difusor de bloque y un aplicador estándar y las películas formadas se dejan secar bajo condiciones controladas, es decir, una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50% durante 24 horas. Una de las placas no se trata más. La otra placa se trata mediante teñido de la siguiente manera: La placa se cepilla con una solución estándar de betún y se deja reposar en posición vertical durante un minuto. Después de este tiempo, la película de pintura se lava con aguarrás y se deja reposar durante un minuto. La película se lava de nuevo con aguarrás y se coloca en posición horizontal. Se elimina el exceso de aguarrás y la película de pintura se deja secar durante, como mínimo, dos horas a temperatura ambiente. Para la película de pintura en cada placa las mediciones de reflectancia se realizan utilizando un Espectrofotómetro Minolta CM-3610d y se calcula la reflectancia promedio. La resistencia a las manchas se determina mediante:

$$(R_s / R_u) \times 100$$

en la que  $R_s$  es la reflectancia promedio de la película de pintura tratada por teñido y  $R_u$  es la reflectancia promedio de la película de pintura sin teñir. El resultado se expresa como un valor de porcentaje.

Método E: Medición de lustre de la composición de pintura

El lustre es equivalente al brillo a (un ángulo especular de) 85°, y a menudo se conoce por los dos nombres.

- 5 Éste se mide según el método descrito en la Norma Británica BS EN ISO 2813: 2000 Pinturas y barnices – Medición del brillo especular de películas de pintura no metálica a 20°, 60° y 85°.

Método F: Medición de resistencia a las grietas de desecación de la composición de pintura

- 10 Las grietas de desecación es un defecto que se produce durante la formación y secado de una película de pintura. Es causada por las tensiones internas en la película creadas por dichos procesos tales como evaporación del disolvente y contracción de la película.

- 15 Se aplican películas de una pintura sometida a ensayo de varios espesores de película a una placa de yeso altamente porosa utilizando aplicadores estándares de diferentes tamaños de separación. Las películas de pintura formadas se dejan secar durante 24 horas bajo condiciones controladas, es decir, una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50%. Las películas resultantes se inspeccionan cuidadosamente para detectar la presencia de grietas. La resistencia de la pintura a las grietas se mide como el mayor tamaño de separación del aplicador que se puede utilizar para aplicar la pintura sin que aparezcan grietas.

20 Método G: Medición de resistencia al frotamiento de la pintura

- 25 Ésta se mide según el método descrito en la Norma Británica BS 3900-F17: 1998 (ISO 11998: 1998) - Métodos de ensayos para pinturas – Ensayos de durabilidad en películas de pintura - resistencia al frotamiento húmedo y limpieza de revestimientos. Se aplica una película de la pintura utilizando un aplicador estándar a un sustrato estándar y se añade de forma lenta y continua a la película un líquido de frotación no abrasivo. La película se frota con un paño de mano abrasivo no tejido. El resultado se expresa como una pérdida de peso por unidad de área por cada 100 ciclos de frotación causado por el tratamiento.

- 30 Los siguientes Ejemplos muestran los caolines que forman parte de la presente invención y su utilización en composiciones de pintura mate.

Ejemplo 1

- 35 Un caolín hidratado que forma parte de la presente invención, Caolín 1, se obtuvo de Cornwall, Reino Unido. Se refinó mediante procedimientos de procesado estándares y fue ligeramente triturado. El Caolín 1 tenía un valor de  $d_{50}$  de aproximadamente 1,32. Según la ecuación 1 mencionada anteriormente, el factor de forma de este producto debe ser superior a  $(1,32/0,036) + 20$ , es decir, mayor de 57. El factor de forma medido, de hecho, fue de 94.

- 40 Se encontró que la pendiente de Caolín 1 fue de 36. El área superficial BET fue de  $9,95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . La absorción de aceite del Caolín 1 que se determinó según el Método A fue de 59,5 gramos de aceite de linaza por 100 gramos de caolín.

- 45 El Caolín 1 se utilizó en una composición de pintura mate según el método B descrito anteriormente. La composición de pintura resultante, Composición 1, mostró de forma beneficiosa una opacidad inusualmente elevada de 91,1% a una velocidad de difusión de la película de pintura de  $20 \text{ m}^2\text{r}^{-1}$  medida mediante el método C descrito anteriormente. Se encontró que la resistencia a las manchas de aceite de la Composición 1 fue de aproximadamente un 70% medido mediante el método D descrito anteriormente.

- 50 Se midió el brillo de la Composición 1 según el método E descrito anteriormente y se encontró que fue de un 3,3%. La resistencia a las grietas de desecación se encontró que fue de  $1250 \mu\text{m}$  y la pérdida de peso por resistencia a la frotación fue de  $5,26 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  en 100 ciclos.

Ejemplo 2

- 55 Se obtuvo un caolín hidratado fino que forma parte de la presente invención, Caolín 2, de un yacimiento en Indonesia. Fue procesado mediante procedimientos conocidos. El Caolín 2 tenía un valor de  $d_{50}$  de aproximadamente  $0,61 \mu\text{m}$ . Según la ecuación 1 mencionada anteriormente, se requiere que el factor de forma sea mayor de  $(0,61/0,036) + 20$ , es decir, mayor de aproximadamente 37. De hecho, el factor de forma de Caolín 2 medido fue de 76.

- 65 La absorción de aceite de Caolín 2 se determinó mediante el Método A y fue de 58 gramos de aceite de linaza por 100 gramos de caolín. El área superficial BET de Caolín 2 fue de  $16,53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Se encontró que la pendiente de Caolín 2 era de 30.

- El Caolín 2 se utilizó en una composición de pintura mate, Composición 2, preparada según el método B descrito

anteriormente. La Composición 2 mostró, utilizando el Método C, una opacidad inusualmente elevada de 91,6 a 20  $m^2l^{-1}$ . La Composición 2 mostró, utilizando el Método D, una resistencia a las manchas de aproximadamente un 72,5%. El brillo de la Composición 2 se encontró que fue de aproximadamente un 3,7% y la pérdida de peso por resistencia a la frotación se encontró que fue de 5,11  $mg.cm^{-2}$  en 100 ciclos. La resistencia a las grietas de desecación fue de 1250  $\mu m$

### Ejemplo 3

Otro caolín hidratado que forma parte de la presente invención, Caolín 3, se obtuvo en Brasil, Caolín 3, se refinó y se trituró ligeramente. Caolín 3 tenía un valor de  $d_{50}$  aproximadamente de 2,4  $\mu m$ . Según la ecuación 1 mencionada anteriormente, el factor de forma de este producto debe ser superior a  $(2,4/0,036) + 20$ , es decir, mayor de 87. De hecho, el factor de forma medido fue de 140.

Se encontró que la absorción de aceite del Caolín 3 mediante el Método A fue de aproximadamente 73 gramos de aceite de linaza por 100 gramos de caolín.

El Caolín 3 se utilizó en una composición de pintura mate, Composición 3, preparada según el método B descrito anteriormente. Se encontró que la Composición 3, utilizando el Método C, mostró una opacidad inusualmente elevada de 92,5 a 20  $m^2l^{-1}$ . La Composición 3 mostró, utilizando el Método D descrito anteriormente, una resistencia a las manchas de aproximadamente un 68% y un brillo, utilizando el Método E, aproximadamente de un 2,9%.

### Ejemplo 4 (no según la presente invención)

Se obtuvo otro caolín hidratado, Caolín 4, que tiene un valor de  $d_{50}$  de 0,56  $\mu m$ . Según la ecuación 1 mencionada anteriormente, se requiere que el factor de forma sea superior a  $(0,56/0,036) + 20$ , es decir, mayor de, aproximadamente, 35. De hecho, el factor de forma medido fue de 69. La absorción de aceite del Caolín 4 que se determinó según el Método A fue aproximadamente de 69 gramos de aceite de linaza por cada 100 gramos de caolín. Se encontró que el área superficial BET del Caolín 4 fue de 17,97  $m^2g^{-1}$ . Se encontró que la pendiente de Caolín 4 fue de 31.

El Caolín 4 se utilizó en una composición de pintura mate, Composición 4, preparada según el método B descrito anteriormente. La Composición 4 mostró, utilizando el Método C, una opacidad inusualmente elevada de 91,2% a 20  $m^2l^{-1}$ . La Composición 4 mostró, utilizando el Método D, una resistencia a las manchas aproximadamente de un 76,5%. Se encontró que el brillo de la Composición 4 fue de un 3,8%, utilizando el Método E y la pérdida de peso por resistencia a la frotación fue de 5,58  $mg.cm^{-2}$  en 100 ciclos. Se encontró que la resistencia a las grietas de desecación fue de 950  $\mu m$ .

### Ejemplo 5 (comparativo)

Se obtuvo un caolín hidratado disponible en el mercado, Caolín 5, de Cornwall, Reino Unido, vendido como extensor de opacidad en composiciones de pintura mate. Se encontró que Caolín 5 tenía un valor de  $d_{50}$  aproximadamente de 0,47  $\mu m$ . Para que un caolín satisfaga la ecuación 1 con este valor de  $d_{50}$ , tendría que tener un factor de forma mayor de  $(0,47/0,036) + 20$ , es decir, mayor de aproximadamente 33. Sin embargo, se encontró que Caolín 5 tenía un factor de forma de aproximadamente 21. También se encontró que, utilizando el método A, mostró una absorción de aceite de aproximadamente 40 gramos de caolín por 100 gramos de caolín. El área de superficie BET de Caolín 5 se encontró que era de 14,6  $m^2g^{-1}$ .

El Caolín 5 se utilizó en una composición de pintura, Composición 5, según el método B. Se encontró que la opacidad de la Composición 5 era de 90 a 20  $m^2l^{-1}$ , medida utilizando el método C, la resistencia a las manchas era de aproximadamente un 88%, utilizando el método D y el brillo era de aproximadamente un 3,7%, medido utilizando el Método E. La pérdida de peso por resistencia a la frotación era de 3,37  $mg.cm^{-2}$  en 100 ciclos y la resistencia a las grietas de desecación era 1150  $\mu m$ .

Los resultados de los ejemplos 1 a 5 muestran que los Caolines 1-4, de forma beneficiosa tenían una mayor absorción de aceite, una medida de la porosidad que es una propiedad beneficiosa en la formulación de la composición de pintura, que el Caolín 5 disponible en el mercado. Las Composiciones 1 a 4 preparadas a partir de los Caolines 1 a 4 respectivamente tenían, de forma beneficiosa, una opacidad mayor que la Composición 5 que contiene el Caolín 5 disponible en el mercado. El valor de brillo no aumenta notablemente y se reduce, de forma beneficiosa, en dos de los ejemplos. Aunque la resistencia a las manchas de las Composiciones 1 a 4 se reduce (en comparación con la Composición 5) estas reducciones eran esperadas en vista del aumento de la porosidad, tal como se demuestra en la absorción de aceite, pero no son tan altas como se esperaba y son aceptables.

### Ejemplos 6, 7, 8, 9 y 10

Se obtuvieron caolines hidratados, Caolines 6, 7, 8, 9 y 10 de Cornwall, Inglaterra. Los Caolines 8 y 9 son según la

presente invención. Los caolines se refinaron mediante técnicas de procesamiento estándar y fueron ligeramente triturados. Las propiedades físicas de los Caolines 6, 7, 8, 9 y 10 se muestran en la tabla 2, como sigue:

Tabla 2

	Ejemplos				
	6	7	8	9	10
	Caolín 6	Caolín 7	Caolín 8	Caolín 9	Caolín 10
d <sub>50</sub> (µm)	0,48	0,64	0,81	1,25	0,59
Factor de forma	60	68	74	88,6	68
Pendiente	30	30	30	33	49
Área superficial BET m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	17,8	15,8	13,72	10,84	13,1
Absorción de aceite	65	58	56	60	-

5 Los Caolines 6, 7, 8, 9 y 10 tenían un valor de d<sub>50</sub> de aproximadamente 0,48, 0,64, 0,81, 1,25 y 0,59, respectivamente. Según la ecuación 1 mencionada anteriormente, el factor de forma de estos productos debe ser superior a  $(d_{50} / 0,036) + 20$ , es decir, respectivamente mayor que 33, 38, 42,5, 54,7 y 37 y de 70 a 140. Los factores de forma de los Caolines 6 a 10 se midieron tal como se muestra en la tabla 2.

10 Los Caolines 6 a 10 se utilizaron por separado en composiciones de pintura mate 6 a 10 utilizando el Método B descrito anteriormente. Las propiedades de las composiciones de pintura se determinaron mediante los métodos C, D, E, F y G tal como se describieron anteriormente y se muestran en la tabla 3, como sigue:

Tabla 3

	Composición de pintura				
	6	7	8	9	10
Opacidad (%) a 20 m <sup>2</sup> l <sup>-1</sup>	91,6	91,8	91,7	91,9	92,0
Brillo a 85°	3,6	3,5	3,3	3,4	3,9
Resistencia a las manchas (%)	84,1	77,3	76,7	77,6	83,5
Resistencia a la frotación mg.cm <sup>-2</sup> en 100 ciclos	7,34	7,79	7,19	7,49	8,90
Resistencia a las grietas de desecación, µm	1300	1350	1500	1200	1100

Ejemplos 11 y 12

20 Se obtuvieron caolines hidratados, Caolines 11 y 12 de un yacimiento de EE.UU. El Caolín 11 forma parte de la presente invención. Los caolines se refinaron mediante técnicas de procesamiento estándar y fueron ligeramente triturados. Las propiedades físicas de los Caolines 11 y 12 se muestran en la tabla 4, como sigue:

Tabla 4

	Ejemplos	
	11	12
	Caolín 11	Caolín 12
d <sub>50</sub> (µm)	1,22	1,14
Pendiente	30	32
Factor de forma	89	58

25 Los Caolines 11 y 12 tenían un valor de d<sub>50</sub> de aproximadamente 1,22 y 1,14 respectivamente. Según la ecuación 1 mencionada anteriormente, el factor de forma de estos productos debe ser superior a  $(d_{50}/0,036) + 20$ , es decir, mayor que 54 y 52, respectivamente y de 70 a 140. Los factores de forma de los Caolines 11 y 12 se midieron tal como se muestra la tabla 4.

30 Los Caolines 11 y 12 se utilizaron por separado de las composiciones de pintura mate 11 y 12, utilizando el método B descrito anteriormente. Las propiedades de las composiciones de pintura se determinaron mediante los métodos C, D, E, F y G tal como se describieron anteriormente y se muestran en la tabla 5, como sigue:

Tabla 5

	Composición de pintura	
	11	12
Opacidad (%) a a 20 m <sup>2</sup> l <sup>-1</sup>	91,2	90,6
Brillo a 85°	2,8	3,1
Resistencia a las manchas (%)	76,4	78,7
Resistencia a las grietas de desecación, µm	>1500	1300

35

Ejemplo 13

5 Un caolín hidratado que forma parte de la presente invención, Caolín 13, se obtuvo de un yacimiento de Australia. Se refinó mediante técnicas de procesamiento estándar y fue ligeramente molido. El Caolín 13 tiene un valor de  $d_{50}$  de aproximadamente 0,45. Según la ecuación 1 mencionada anteriormente, el factor de forma de este producto debe ser superior a  $(0,45/0,036) + 20$ , es decir, mayor de aproximadamente 32,5 y de 70 a 140. De hecho, el factor de forma medido fue de 72,5.

10 Se encontró que la pendiente de Caolín 13 era de 30. La absorción de aceite de Caolín 13 mediante el método A fue de 61 gramos de aceite de linaza por 100 gramos de caolín.

15 El caolín 13 se utilizó como parte de una composición de pintura mate utilizando el método B descrito anteriormente. La composición de pintura resultante, Composición 13, mostró, de forma beneficiosa una opacidad inusualmente elevada de 92,0% a una velocidad de difusión de la película de pintura de  $20 \text{ m}^2/\text{h}$  medida mediante el Método C descrito anteriormente. La Composición 13 mostró, medida mediante el Método D descrito anteriormente, una resistencia a las manchas de un 83%.

20 El brillo de la Composición 13 medido mediante el Método E descrito anteriormente y se encontró que era de un 4,1%. La resistencia a las grietas de desecación se encontró que era de  $1100 \mu\text{m}$  y la pérdida de peso por resistencia a la frotación se encontró que era de  $7,66 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  en 100 ciclos.

**REIVINDICACIONES**

5 1. Composición de pintura mate que comprende un aglutinante y una composición de pigmento blanco, en la que la composición de pigmento blanco comprende un caolín hidratado en partículas adecuado para utilizar como pigmento, carga o extensor de opacidad, que presenta un factor de forma que es mayor que S, en el que S se define mediante la Ecuación 1 como sigue:

$$S = (d_{50}/0,036) + 20 \quad \text{(Ecuación 1);}$$

10 en la que  $d_{50}$  es el tamaño de partícula promedio de las partículas de caolín, medido en micras, y en la que el factor de forma del caolín es de 70 a 140.

15 2. Composición de pintura mate, según la reivindicación 1, en la que el factor de forma es mayor que S, en el que S se define mediante la Ecuación 2 como sigue:

$$S = (d_{50}/0,036) + 25 \quad \text{(Ecuación 2);}$$

20 3. Composición de pintura mate, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el tamaño de partícula promedio del caolín es de 0,4  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .

4. Composición de pintura mate, según la reivindicación 3, en la que el tamaño de partícula promedio del caolín es de 0,5  $\mu\text{m}$  a 2,0  $\mu\text{m}$ .

25 5. Composición de pintura mate, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el caolín tiene un factor de forma de 80 a 120.

6. Composición de pintura mate, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el caolín tiene una absorción de aceite de linaza, como mínimo, de 50 gramos por 100 gramos de caolín.

30 7. Composición de pintura mate, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición de pigmento blanco es una mezcla que comprende también uno o más de otros materiales de pigmento blanco.

8. Composición de pintura mate, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición de pigmento también comprende dióxido de titanio.

35 9. Caolín hidratado en partículas adecuado para su utilización como pigmento, carga o extensor de opacidad que tiene un factor de forma mayor que S, en el que S se define mediante la Ecuación 1 como sigue:

$$S = (d_{50}/0,036) + 20 \quad \text{(Ecuación 1);}$$

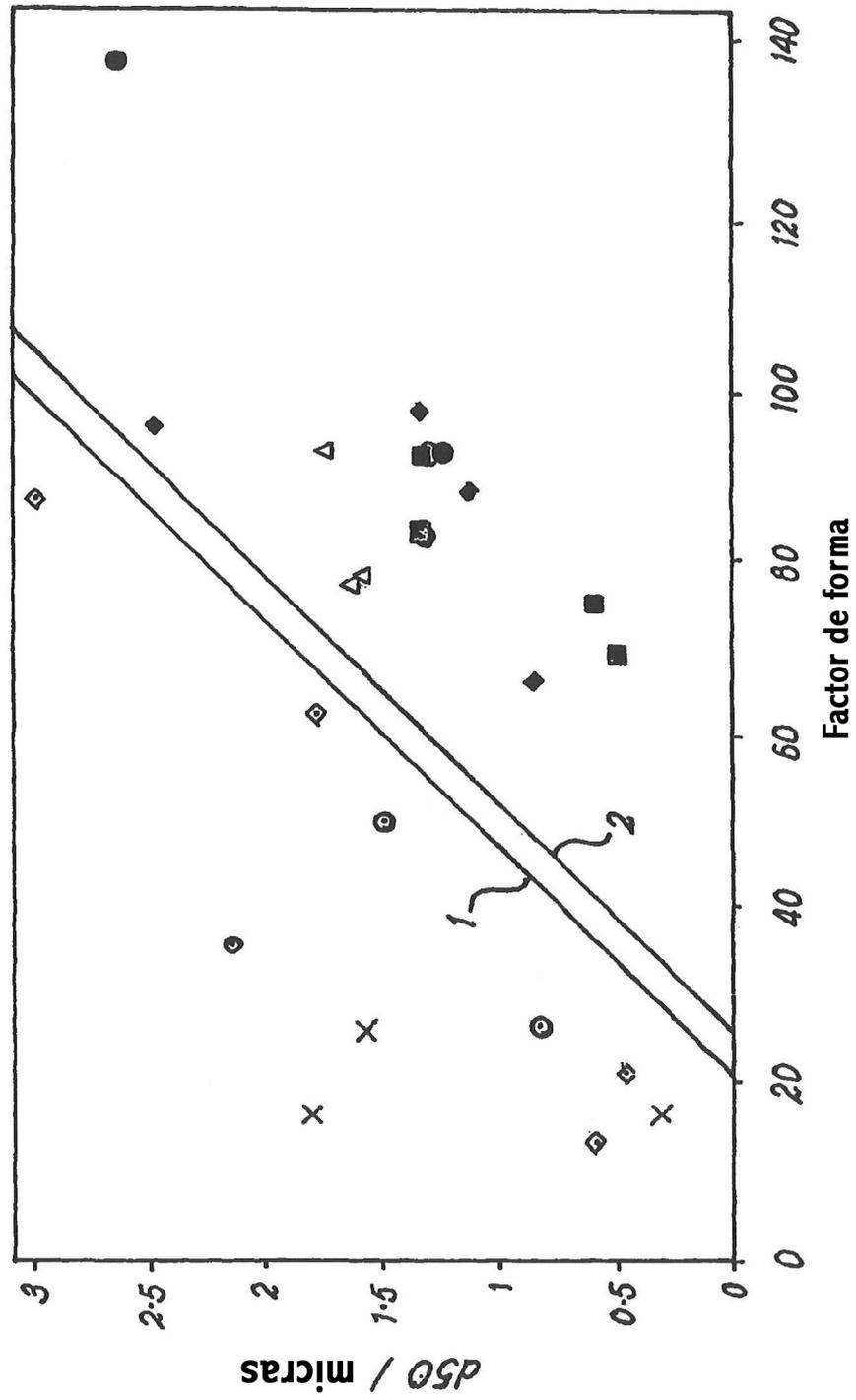
40 en la que  $d_{50}$  es el tamaño de partícula promedio de las partículas de caolín, medido en micras y en el que factor de forma del caolín es de 70 a 140.

45 10. Caolín hidratado en partículas, según la reivindicación 9, que tiene un factor de forma de 80 a 120.

11. Caolín hidratado en partículas, según las reivindicaciones 9 ó 10 que tiene una absorción de aceite de linaza de 50 gramos por 100 gramos de caolín.

50 12. Composición de pigmento que comprende una mezcla del caolín según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 junto con uno o más de otros materiales de pigmento blanco.

55 13. Composición de pintura que comprende un aglutinante y una composición de pigmento blanco, en la que la composición de pigmento blanco comprende un caolín según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 o una composición de pigmento según la reivindicación 12.



***FIG. 1***