

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 611**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2012 E 15153551 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2891690**

54 Título: **Composición para recubrimiento que comprende partículas que comprenden carbonato de calcio submicrométrico, proceso para preparar la misma y uso de partículas que comprenden carbonato de calcio submicrométrico en composiciones para recubrimiento**

30 Prioridad:

23.02.2011 US 201161446006 P

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

10.02.2017

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**MCJUNKINS, JOSEPH y
FREEMAN, CHARLES**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 600 611 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

Composición para recubrimiento que comprende partículas que comprenden carbonato de calcio submicrométrico, proceso para preparar la misma y uso de partículas que comprenden carbonato de calcio submicrométrico en composiciones para recubrimiento.

5 Campo técnico

La presente invención hace referencia a composiciones para recubrimientos que comprenden partículas que comprenden carbonato de calcio molido natural submicrométrico (en adelante SMGCC). La invención además hace referencia a un proceso para preparar composiciones para recubrimientos que contienen SMGCC, y al uso de SMGCC en composiciones para recubrimientos. Las composiciones para recubrimientos, dependiendo de su
10 composición, pueden utilizarse para formar ya sea recubrimientos transparentes, o además pueden formularse como composiciones para recubrimientos opacificantes y que aportan brillo. Todo el contenido de la solicitud de patente provisional n.º 61/400.648 presentada el 30 de julio de 2010 y titulada "Composiciones para recubrimientos que comprenden partículas que comprenden carbonato de calcio submicrométrico, proceso para preparar las mismas y uso de las partículas que contienen carbonato de calcio submicrométrico en las composiciones para recubrimientos"
15 se incorpora específicamente a la presente a modo de referencia.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1A y 1B son fotomicrografías de Omya XC-6600-34 CaCO₃; y

La figura 2 es una serie de curvas de distribución de tamaño de partículas que contienen datos para una serie de muestras cuyo valor D₉₈ es < 0,3 µm. Los valores para D₉₀, D₅₀ y D₂₀ para estas muestras pueden determinarse comparando el eje x y el eje y.
20

Antecedentes y descripción detallada

La dispersión acuosa de nanopartículas de esta invención puede utilizarse para hacer recubrimientos y películas para sustratos porosos y no porosos, tales como papeles, materiales no tejidos, tejidos, cuero, madera, hormigón, mampostería, metales, membranas microporosas y otros materiales para construcción, fibra de vidrio, artículos poliméricos, equipo de protección personal (tal como ropa de protección contra materiales peligrosos, que incluyen máscaras para la cara, paños médicos y trajes y vestimenta de bomberos) y similares. Las aplicaciones incluyen papeles y materiales no tejidos, materiales fibrosos, películas, láminas, compuestos y otros artículos, tintas y recubrimientos decorativos e industriales, adhesivos de floculación y otros adhesivos y productos para el cuidado personal tales como productos para el cuidado de la piel, el cabello y las uñas, aplicaciones en ganado y semillas y similares.
25
30

Se puede recubrir, impregnar o tratar de otro modo todo material fibroso con las composiciones conforme con la invención mediante los métodos bien conocidos por aquellos expertos en la materia, incluyendo alfombras como también los textiles utilizados en la ropa, la tapicería, las carpas, los toldos, *airbags* y similares. Los textiles adecuados incluyen tejidos, hilos y mezclas, ya sea tejidos o no tejidos o hilados y ya sean naturales, sintéticos o regenerados. Ejemplos de textiles adecuados incluyen acetato de celulosa, acrílicos, lana, algodón, yute, lino, poliésteres, poliamidas, celulosa regenerada (es decir, rayón) y similares.
35

Las composiciones, dependiendo de su aplicación pretendida, pueden dispersarse en una variedad de aglutinantes que incluyen, pero no están limitados a, vinil-acrílico, estiren-acrílico, dispersiones acrílicas, soluciones acrílicas, alquidos (p. ej., SOJA, TOFA, girasol, etc.), poliuretanos dispersados en ya sea agua o disolvente, etc., denominados en adelante como "medios aglutinantes".
40

Además, las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse como adhesivos o para incrementar o complementar tipos de adhesivos bien conocidos por los expertos en la materia. De este modo, en la aplicación comentada anteriormente en donde se utilizan las composiciones como adhesivos o para incrementar o complementar diferentes tipos de adhesivos conocidos, se pueden obtener particularmente las propiedades deseadas variando el tipo y la cantidad de nanopartículas acuosas utilizadas, junto con la elección de un medio aglutinante complementario de uno o más de aquellos enumerados anteriormente, o incorporando otros medios aglutinantes que sean bien conocidos por aquellos expertos en la materia.
45

Tal como se observó anteriormente, los recubrimientos que contienen las composiciones conforme con la invención puede formularse de manera opcional como recubrimientos sustancialmente transparentes, es decir, denominados por lo general como "recubrimientos transparentes", o de manera alternativa como recubrimientos que tienen la función de aportar brillo y opacidad. Los compuestos para recubrimiento transparente cuando las dispersiones acuosas se aplican y secan, muestran excelente brillo y claridad. Además, siempre que el tamaño de las partículas
50

D_{98} de las nanopartículas sustancialmente dispersadas contenidas en la composición para recubrimiento sea ≤ 350 nm, preferentemente ≤ 300 nm y el D_{50} sea ≤ 200 nm, preferentemente ≤ 150 nm, los recubrimientos obtenidos serán esencialmente transparentes, siempre que por supuesto estén libres o esencialmente libres de componentes adicionales lo que constituiría sus propiedades de transparencia.

5 El documento WO 2008/003672 divulga un yeso en polvo que comprende un indicador de secado. El yeso en polvo puede comprender un constituyente M que se establece que es un carbonato de calcio sencillo (tal como polvo de mármol molido) o dolomita (carbonato de calcio y magnesio molido) en una cantidad del 35-60 % en peso del peso total del yeso. Para los fines de ejemplificar y sin limitar la invención, un medio aglutinante útil para formar, p. ej.,
10 recubrimientos transparentes conforme con la invención son polímeros que contienen grupos ésteres tales como, por ejemplo, poliésteres, poliuretanos a base de poliésteres, poliureas a base de poliésteres y poliamidas a base de poliésteres. Estos diferentes aglutinantes, sin embargo, tienen menos propiedades deseadas de resistencia al agua debido al grupo que atraviesa hidrólisis que contienen.

Se ha determinado, además, que las propiedades de resistencia al agua de dichos poliuretanos a base de poliéster pueden mejorarse considerablemente, sin afectar las propiedades de transparencia de estos materiales en ningún
15 grado significativo, combinando con el aglutinante de polímero un aceptor de protones de nanopartículas sustancialmente dispersadas, tal como partículas que comprenden carbonato de calcio molido natural. La composición para recubrimiento resultante, por lo tanto, que nuevamente se describe solamente para ejemplificar (y no limitar) la invención, de este modo constituye nanocompuestos de poliuretano hidrolíticamente estables que comprenden un aglutinante de polímero de poliéster-poliuretano sólido que contiene nanopartículas del aceptor de
20 protones en una forma sustancialmente dispersada. Un ejemplo útil particular de dicha formulación formaría una dispersión acuosa coloidal estable que comprenda agua, un aglutinante de polímero de poliéster-poliuretano y nanopartículas del aceptor de protones sustancialmente dispersadas, tal como SMGCC.

Dentro del significado de la presente invención el término "sustancialmente dispersadas" hace referencia a que las nanopartículas están propiamente dispersadas en el medio acuoso para evitar la decantación o sinéresis de
25 nanopartículas. Esto se logra por lo general mediante la adición de dispersantes bien conocidos que comprenden cadenas homo o copoliméricas. En caso de ser necesario, las cadenas pueden neutralizarse parcial o completamente mediante cationes tales como sodio, litio, magnesio, calcio, potasio o amonio.

Los recubrimientos que tienen la composición de la formulación ejemplar que se describe anteriormente, por lo tanto, constituyen composiciones de poliuretano, que, p. ej., tienen estabilidad hidrolítica mejorada en comparación con las
30 composiciones de poliuretano de la técnica previa. Tal como se utiliza en la presente, el término poliuretano se utiliza genéricamente para describir polímeros que incluyen oligómeros (p. ej., prepolímeros) que contienen el grupo uretano, es decir, $-O-C(=O)-NH-$ sin importar cómo están hechos. Como bien se sabe, estos poliuretanos pueden contener grupos adicionales tales como urea, alofanato, biuret, carbodiimida, oxazolidinilo, isocianurato, uretdiona, alcohol, amina, hidrazida, siloxano, silano, cetona, olefina, etc., además de los grupos uretano.

Esta invención incluye, tal como se observó en la presente el uso de nanopartículas sustancialmente dispersadas (haciendo referencia a los cristales primarios o partículas del aceptor de protones y o los agregados del aceptor de
35 protones) de las nanopartículas del aceptor de protones para mejorar la resistencia al agua (estabilidad hidrolítica) de los poliuretanos termoplásticos que contienen segmentos de poliéster dentro del polímero o prepolímero de poliuretano. Los poliuretanos termoplásticos están hechos con los mismos componentes que los poliuretanos de poliéster a base de agua (dispersiones de poliuretano en agua) inmediatamente por debajo pero por lo general los poliuretanos termoplásticos tienen sustancialmente menos compuestos que mejoran la propiedad de dispersabilidad del agua o no tienen. En una realización, el poliuretano hidrolíticamente estable es un poliuretano termoplástico. La tecnología para hacer y usar poliuretanos termoplásticos es bien conocida y se describe por ejemplo en US
40 6.777.466 B2 y J. K. Backus *et al.*, "Polyurethanes," *en*: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 13, H F. Mark *et al.*, Ed, páginas. 243-303 (1988), cuya divulgación completa se incorpora a la presente a modo de referencia.

Además, la invención en una realización hace referencia a los poliuretanos de poliéster que derivan de dispersiones
45 acuosas y que, cuando se secan y curan, producen segmentos de poliéster sólidos que contienen productos de poliuretano que son fuertes y, dependiendo de los demás ingredientes presentes (p. Ej., ausencia de TiO_2 u otro pigmento), pueden ser transparentes.

Además, conforme con esta invención, se ha descubierto que la susceptibilidad de los poliuretanos de poliéster de degradarse a través de la hidrólisis puede eliminarse esencialmente por completo al incorporar en el polímero un aceptor de protones de nanopartículas sustancialmente dispersadas (haciendo referencia al agregado y/o a las
50 partículas individuales/los cristales).

Ciertos materiales se sabe que reaccionan con, se unen a o de otro modo capturan protones, es decir, iones de hidrógeno, cuando se los expone en un medio sólido, líquido y/o gaseoso. El carbonato de calcio, es un buen ejemplo como son los carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, es decir Li_2CO_3 , $BeCO_3$, $MgCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$,

y RaCO_3 . Otros ejemplos de carbonatos que captarán protones incluyen los carbonatos de Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn, Ag, Hg(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Bi(III).

5 El carbonato de calcio tiene la fórmula CaCO_3 . Es una sustancia común encontrada en las rocas en todas partes del mundo, y es el componente principal de las conchas de los organismos marinos, serpientes, perlas y cáscara de huevo. El carbonato de calcio se encuentra en la naturaleza en la forma de los siguientes minerales y rocas: aragonito, calcita, vaterita o ($\mu\text{-CaCO}_3$), creta, piedra caliza, mármol, travertino. La vasta mayoría de carbonato de calcio utilizado en la industria se extrae mediante minería o extracción de canteras. El carbonato de calcio puro (p. ej., para uso en alimentos o farmacéutico), puede producirse a partir de una fuente pura extraída (por lo general mármol). El carbonato de calcio molido (GCC) se produce a través de la molienda mecánica de rocas con carbonato de calcio de origen natural: mármol, piedra caliza y creta. El GCC en formulaciones de pigmentos proporciona una buena reología y alto brillo a bajo costo. De manera alternativa, el carbonato de calcio crudo es calcina en óxido de calcio (cal viva). Se agrega agua para proporcionar hidróxido de calcio, y se pasa dióxido de carbono a través de esta solución para precipitar el carbonato de calcio deseado, conocido como carbonato de calcio precipitado (PCC). Este proceso produce cristales de carbonato de calcio muy puros. Los cristales pueden adaptarse a una variedad de diferentes formas y tamaños, dependiendo del proceso de reacción específico utilizado. Las tres formas de cristales de PCC principales son de aragonito, romboédricos y escalenoedros. Dentro de cada tipo de cristales, el proceso de PCC puede controlar el tamaño de partículas promedio, la distribución del tamaño y el área de superficie. El carbonato de calcio precipitado se utiliza como un pigmento mineral en la industria de la producción de papel. Es valioso por sus características de alto brillo y dispersión de luz en las aplicaciones de relleno y recubrimiento de papel.

Otros ejemplos de compuestos inorgánicos que captarán protones incluyen silicato de Ba, Ca, Mg, Al, Cr(III), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn, Ag, Cu(II), Pb(II); sulfuros de Fe(II), Mn(II), Zn, Ag, Hg(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Bi(III), Sn(II); óxidos e hidróxidos de los metales anteriores; e hidroxiapatita, que es una forma de mineral de origen natural de la apatita de calcio.

25 Ejemplos de compuestos orgánicos que captarán protones incluyen 1,8-bis-(dimetilamino)naftaleno, 1,8-bis(hexametiltriaminofosfacenil)naftaleno y 2,6-di-terc-butilpiridina.

Puede usarse cualquier combinación de los aceptores anteriores.

30 Conforme con esta invención, se ha descubierto que esta forma de materiales de aceptores de protones reducirá sustancialmente o incluso eliminará por completo la susceptibilidad del poliuretano poliéster de degradarse mediante hidrólisis sin la introducción de ninguna opacidad en el polímero, pero solamente si se incorporan en el polímero en una forma de nanopartícula sustancialmente dispersada y/o en un área de alta superficie.

35 En este sentido, las nanopartículas por lo general se obtienen comercialmente en forma de polvo o dispersión, tanto acuosa y orgánica. A pesar de que las partículas individuales/primarias (cristales para CaCO_3) en estos productos puede estar en el rango de tamaño nano, estas partículas por lo general se combinan en aglomerados más grandes en los que las nanopartículas están agrupadas relativamente cerca una con otra por lo general en tres dimensiones. Por lo tanto, cuando estos polvos y dispersiones de nanopartículas se utilizan para fabricar polímeros que contienen nanopartículas, las nanopartículas permanecen en la forma de estos aglomerados más grandes. En otras palabras, las nanopartículas no se dispersan sustancialmente en la masa polimérica. Conforme con esta invención, se ha descubierto que las nanopartículas de aceptores de protones reducirán sustancialmente o incluso eliminarán por completo la susceptibilidad de los poliuretanos de poliéster de degradarse mediante hidrólisis, pero solamente si se incorporan en la masa polimérica finalmente formada en una forma sustancialmente dispersada y/o área de alta superficie.

45 Un ejemplo de disposición sustancialmente dispersada (pero vagamente agrupada que tiene un área de superficie alta (p. ej., $41 \text{ m}^2/\text{g}$) se ilustra en las Fig. 1A y 1B. Los nano cristales primarios Omya XC-6600-34 de Omya forman adhesivos de floculación de diferentes formas y dimensiones con una porción sustancial de la superficie expuesta a la matriz en la que están. Desde esta perspectiva, la forma más eficaz de floculación es en trenes o cadenas de partículas. Dicha disposición en partículas floculadas relativamente grandes puede introducir alguna opacidad a los nanocompuestos, pero aún será eficaz en retardar la hidrólisis de éster debido a que una gran porción de superficie con nanopartículas está expuesta a la matriz.

50 En una realización donde el diámetro de la partícula individual/cristal es pequeño, el D_{50} deseable es menor que 1 micrómetro, más preferentemente menor que 500 nm, más preferentemente menor que 100 nm, y preferentemente menor que 50 nm. En una realización similar, el D_{90} deseable es menor que 1 micrómetro, más preferentemente menor que 500 nm, más preferentemente menor que 100 nm, y preferentemente menor que 50 nm. En una realización, el área de superficie BET con nitrógeno es mayor que $20 \text{ m}^2/\text{g}$; más preferentemente mayor que $30 \text{ m}^2/\text{g}$; incluso más preferentemente mayor que $35 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferentemente aproximadamente 40 o más m^2/g .

En una realización, el tamaño de las partículas de las nanopartículas del aceptor de protones cuando está en la forma sustancialmente dispersada deseada por esta invención puede variar ampliamente, y esencialmente cualquier tamaño de partícula en el rango de tamaño de nanopartículas puede utilizarse. Para los fines de la presente invención, las nano partículas y las nano partículas sustancialmente dispersadas se definen como partículas que

5 tienen al menos una de las tres dimensiones de menos que aproximadamente 250 nm (D_{90}) pero normalmente será menor que aproximadamente 150 nm. En otras realizaciones, el tamaño de partículas promedio será aproximadamente 100 nm o menos (D_{90}), 75 nm o menos, o incluso 50 nm o menos. En algunas realizaciones, el tamaño de partículas puede incluso ser tan bajo como 25 nm o menos, 10 nm o menos o incluso 5 nm o menos. En general, el tamaño promedio de las partículas, D_{50} , de estas nanopartículas sustancialmente dispersadas puede ser

10 tan grande como 250 nm (nanómetros) pero normalmente será menor que 100 nm. Las nanopartículas sustancialmente dispersadas que tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 75 nm o menos, más generalmente 50 nm o menos, o incluso 40 nm o menos son interesantes. En otras realizaciones, el tamaño de partículas promedio será 30 nm o menos, 25 nm o menos, o incluso 10 nm o menos. En algunas realizaciones, el tamaño de partículas puede incluso ser tan bajo como 5 nm o menos, 2 nm o menos o incluso 1 nm o menos.

15 El tamaño de partículas por lo general está caracterizado por la distribución del tamaño de partículas, debido a que todas las partículas en cada lote de partículas no tienen un tamaño de partícula idéntico. De este modo, en algunas realizaciones de la invención, se desea que el lote de nanopartículas tenga un D_{90} de menos que 250 nm (es decir, 90 % del volumen de las partículas en el lote tiene diámetros equivalentes menores que 250 nm). Los lotes de nanopartículas con D_{90} de 150 nm o menos, 100 nm o menos, más típicamente 75 nm o menos, o incluso 50 nm o

20 menos, 25 nm o menos, 10 nm o menos, o incluso 5 nm o menos son especialmente interesantes.

De particular interés son los lotes de nanopartículas que tienen D_{90} de aproximadamente 100 nm o menos, y especialmente 75 nm o menos, o incluso 50 nm o menos, debido a que las nanopartículas de este tamaño cuando se dispersan sustancialmente en una matriz polimérica se tornan esencialmente transparentes a simple vista.

25 La dispersión acuosa de nanopartículas/poliéster-poliuretano de esta invención, tanto en forma de prepolímero como en forma extendida de cadena, puede utilizarse para hacer recubrimientos y películas para sustratos porosos y no porosos, tales como papeles, materiales no tejidos, tejidos, cuero, madera, hormigón, mampostería, metales, membranas microporosas y otros materiales para construcción, fibra de vidrio, artículos poliméricos, equipo de protección personal (tal como ropa de protección contra materiales peligroso, que incluyen máscaras para la cara, paños médicos y trajes y vestimenta de bomberos) y similares. Las aplicaciones incluyen papeles y materiales no

30 tejidos, materiales fibrosos, películas, láminas, compuestos y otros artículos, tintas y aglutinantes para impresión, adhesivos de floculación y otros adhesivos y productos para el cuidado personal tales como productos para el cuidado de la piel, el cabello y las uñas, aplicaciones en ganado y semillas y similares.

Se puede recubrir, impregnar o tratar de otro modo todo material fibroso con las composiciones de esta invención mediante los métodos bien conocidos por aquellos expertos en la materia, incluyendo alfombras como también los tejidos utilizados en la ropa, la tapicería, las carpas, los toldos, *airbags* y similares. Los textiles adecuados incluyen tejidos, hilos y mezclas, ya sea tejidos o no tejidos o hilados y ya sean naturales, sintéticos o regenerados. Ejemplos de textiles adecuados incluyen acetato de celulosa, acrílicos, lana, algodón, yute, lino, poliésteres, poliamidas, celulosa regenerada (Rayón) y similares.

35

Las composiciones de esta invención pueden también utilizarse para producir artículos de películas independientes y objetos tales como equipos de protección personal. Ejemplos de artículos de protección incluyen guantes y preservativos.

40

Además, las composiciones de esta invención pueden utilizarse como aditivo o para aumentar o complementar tipos de adhesivos bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, se pueden lograr propiedades de adhesivos en particular variando el tipo y la cantidad de isocianatos, el tipo, la cantidad y el peso molecular de polioles y la cantidad de unidades de cadena lateral de poli(óxido de alquileo).

45

Los compuestos de nanopartículas de poliéster-poliuretano producidos cuando se aplican y secan las dispersiones acuosas de esta invención, ya sea que el poliéster-poliuretano sea una cadena extendida o no, exhiben una resistencia excepcional a la degradación mediante hidrólisis, en particular una resistencia a la hidrólisis comparable con aquella de las mucho más costosas resinas de policarbonato y poliuretano. Además, siempre que el tamaño de las partículas D_{90} de las nanopartículas sustancialmente dispersadas utilizado sea ≤ 75 nm, preferentemente ≤ 50 nm o incluso ≤ 40 nm, los poliuretanos obtenidos serán esencialmente transparentes, siempre que por supuesto estén libres o esencialmente libres de otros materiales que puedan comprometer sus propiedades de transparencia.

50

Finalmente, los principios de la presente invención pueden aplicarse a otras tecnologías para la fabricación de dispersiones de poliuretano acuosas. Por ejemplo, esta invención puede aplicarse a la técnica para fabricar dispersiones de poliuretano transpirable (es decir, dispersiones que forman capas de poliuretanos transpirables) descritas en la Patente de los EE. UU. n.º 6.897.281, como también a la técnica para fabricar dispersiones de poliuretano tipo núcleo cáscara descritas en la Solicitud de Patente Publicada de los EE. UU. n.º 20050004306. Las

55

divulgaciones de la patente y solicitudes publicadas anteriores se incorporan a la presente a modo de referencia.

5 Los poliuretanos a base de macroglicoles de poliéster se conocen por ser susceptibles a hidrólisis. La estabilidad hidrolítica del producto mejorado se atribuye a la presencia de un aceptor de protones en forma altamente dispersada que tiene un área de superficie significativa (aumentando la probabilidad de que el aceptor de protones pueda captar especies protónicas antes de la escisión de la cadena hidrolítica en la porción de poliéster del poliuretano). El poliuretano puede estar en la forma de una película, recubrimiento o artículo con forma. El aceptor de protones es preferentemente una sal de carbonato inorgánico tal como carbonato de calcio. Si los agregados del aceptor de protones son relativamente más pequeños que la longitud de onda de luz, la composición de poliuretano será sustancialmente transparente a la luz visible. Si el aceptor de protones, p. ej., carbonato de calcio, está formado por cristales primarios vagamente agrupados, que tienen un diámetro promedio en peso de 5-100 nanómetros, tendrá una alta área de superficie (p. ej., >40 m²/g) y será eficaz en la captación de protones.

Para ejemplificar aún más los recubrimientos transparentes formulados conforme con la invención, se proporcionan a continuación varios ejemplos de trabajo de dichas formulaciones de recubrimiento transparente. En estos ejemplos se utilizaron las siguientes materias primas:

- 15
- DOW - Látex acrílico SG30 (medio aglutinante)
 - Bayhydrol 110 - Dispersión de poliuretano (medio aglutinante)
 - Agua desionizada
 - Diferentes suspensiones SM-GCC experimentales de Omya .

Además, los siguientes procedimientos analíticos y de prueba se utilizaron en llevar a cabo estos ejemplos:

- 20
- El brillo se midió en ángulos de 20⁰, 60⁰, y 75⁰ utilizando una unidad Micro TriGloss de BYK-Gardner, catálogo n.º 4446
 - El lustre a un ángulo de 85⁰ utilizando una unidad de Micro TriGloss de BYK-Gardner, catálogo n.º 4446
 - Contenido sólido, los sólidos totales se midieron mediante un analizador de humedad/sólidos Toledo HB 43 (Mettler Toledo Corporation)

25

 - Mediciones de pH: las lecturas de pH se tomaron utilizando un Medidor pH 510, un medidor de pH de BYK-Gardner, catálogo n.º PH-2643.
 - Brillo / Opacidad. La evaluación preferida de la opacidad es visual debido a que la opacidad y la claridad percibida son una de las propiedades más importantes de los recubrimiento y otros artículos. La opacidad puede también medirse mediante un medio instrumental objetivo. Ejemplos incluyen los métodos descritos en ASTM D 1003-07 "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics", medición de brillo a diferentes ángulos, medición de valores L,a,b, y también otros métodos descritos en la Guía de ASTM E179-96(2003) "Standard Guide for Selection of Geometric Conditions for Measurement of Reflection and Transmission Properties of Materials", D1455 "Test Method for 60-deg Specular Gloss of Emulsion Floor Polish", D1746 "Test Method for Transparency of Plastic Sheetting", D4039 "Test Method for Reflection Haze of High-Gloss Surfaces", D4061 "Test Method for Retroreflectance of Horizontal Coatings" y D523 "Test Method for Specular Gloss".

30

35

Preparación de un recubrimiento con brillo transparente que contiene una dispersión de nanopartículas de carbonato de calcio

40 En cada caso, se produce una dispersión acuosa de nanopartículas de carbonato de calcio sustancialmente dispersadas a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes utilizados en el ejemplo 1

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	59,7
Agua	12,3
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Ingredientes utilizados en el ejemplo 2

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	61,2
Agua	10,8
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Ingredientes utilizados en el ejemplo 3

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	62,2
Agua	9,8
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Ingredientes utilizados en el ejemplo 4

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	61,7
Agua	10,3
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Ingredientes utilizados en el ejemplo 5

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	61,2
Agua	10,8
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Ingredientes utilizados en el ejemplo 6

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	62,1
Agua	9,9
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

ES 2 600 611 T3

Ingredientes utilizados en el ejemplo 7

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	60,2
Agua	11,8
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Ingredientes utilizados en el ejemplo 8

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	61,3
Agua	10,7
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Ingredientes utilizados en el ejemplo 9

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	60
Agua	12
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Ingredientes utilizados en el ejemplo 10

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	60,6
Agua	11,4
DOW - Aglutinante de látex acrílico SG30	100
TOTAL	172

Tabla 1

MEDICIÓN DE BRILLO

	75°	20°	60°	85°	Malvern D(50)	Malvern D(98)
SG 30 Control	93	63,3	83,3	92,5	N/A	N/A
Ejemplo 1	88,4	33	70,7	89,9	0,12	0,3
Ejemplo 2	83,7	19	60,2	91	0,12	0,4
Ejemplo 3	85,1	22,6	61,5	87,2	0,13	0,5
Ejemplo 4	83,2	17,7	57,8	90,5	0,13	0,3

ES 2 600 611 T3

MEDICIÓN DE BRILLO

	75°	20°	60°	85°	Malvern D(50)	Malvern D(98)
Ejemplo 5	88,1	33,1	69,6	89	0,12	0,4
Ejemplo 6	83,6	16,6	56,5	91,4	0,13	0,5
Ejemplo 7	80,3	14,5	53	88,7	0,12	0,3
Ejemplo 8	88,4	36,6	71,9	89,8	0,13	0,4
Ejemplo 9	82,2	16,8	54,2	88,5	0,13	0,5
Ejemplo 10	81,5	16,2	53,9	90,2	0,13	0,6

Las muestras realizadas con todo el látex acrílico SG-30 de Dow se prepararon con el disolvente de alta velocidad de Premier Mill modelo #CM 100 Se dispersaron durante 30 minutos a 900 rpm.

Ingredientes utilizados en el ejemplo 11

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	2,3
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	77,3

Ingredientes utilizados en el ejemplo 12

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	2,4
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	77,4

Ingredientes utilizados en el ejemplo 13

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	2,4
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	77,4

Ingredientes utilizados en el ejemplo 14

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	2,8
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	77,8

Ingredientes utilizados en el ejemplo 15

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	2,8
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	77,8

Ingredientes utilizados en el ejemplo 16

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	4,6
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	79,6

Ingredientes utilizados en el ejemplo 17

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	4,8
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	79,8

Ingredientes utilizados en el ejemplo 18

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	4,8
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	79,8

Ingredientes utilizados en el ejemplo 19

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	5,6
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	80,6

Ingredientes utilizados en el ejemplo 20

Ingrediente	Peso, g
SMGCC experimental de Omya (Carbonato de calcio)	5,6
Aglutinante Bayhydrol110 PUD	75
TOTAL	80,6

Tabla 2

Bayhydrol con carga de GCC al 5 %

	MEDICIÓN DE BRILLO		
	20°	60°	85°
<u>Bayhydrol 110</u> <u>(Control)</u>	67,5	90,9	95,9
Ejemplo 11	65,8	87,2	96,1
Ejemplo 12	74,1	88,6	97,9
Ejemplo 13	71,3	88,4	97,7
Ejemplo 14	72,5	88,5	98
Ejemplo 15	75,6	88,4	97,8

Tabla 3

Bayhydrol con carga de GCC al 10 %

	MEDICIÓN DE BRILLO		
	20°	60°	85°
<u>Bayhydrol 110</u> <u>(Control)</u>	67,5	90,9	95,9
Ejemplo 16	60	87	95
Ejemplo 17	64,2	89,9	95,5
Ejemplo 18	64,9	86,6	95,5
Ejemplo 19	64,3	87	95,8
Ejemplo 20	62,1	86,3	95,7

Las muestras realizadas con Bayhydrol 110 se prepararon utilizando una mezcladora de velocidad modelo n.º DAC 150.1 FVZ-K. Se dispersaron durante 1 minuto a 2500 rpm.

10 Haciendo referencia entonces a continuación a una discusión de una realización alternativa de la presente invención en donde las dispersiones de nanopartículas acuosas que se describen en la presente se utilizan para la formación de composiciones para recubrimientos opacificantes y que aportan brillo, se observa que se utilizan ampliamente los pigmentos minerales en sistemas conocidos de recubrimientos opacificantes y que aportan brillo, no solo para reducir los costos de la formulación sino también para mejorar ciertas propiedades de la formulación para recubrimiento durante su preparación o almacenamiento, o durante o después de su aplicación a un sustrato. En el campo de las formulaciones para pintura, los sistemas de recubrimientos casi invariablemente implementan el dióxido de titanio.

20 En el contexto de las aplicaciones para pintura, se utiliza comúnmente el dióxido de titanio (TiO₂), particularmente en su forma de rutilo, para proporcionar una opacidad significativa o un poder cubriente. Los pigmentos de dióxido de titanio comercializados para su uso en formulaciones para pintura son muy conocidos por presentar una distribución estrecha del tamaño de las partículas junto con un diámetro medio de partículas que está entre 0,2 y 0,6 µm, dependiendo del material y el método de medición del tamaño de partículas promedio. También se utilizan en forma similar el sulfuro de zinc y el óxido de zinc.

25 Sin embargo, el dióxido de titanio tiene un costo relativamente alto, lo que da lugar a un deseo continuo de encontrar pigmentos de TiO₂ de reemplazo parcial de menor costo que no se traduzcan en una reducción de las propiedades ópticas y de recubrimiento de la composición.

El documento GB1404564 describe pinturas y pigmentos rellenos de carbonato de calcio natural ultrafino, en donde dicho carbonato de calcio natural tiene un diámetro de partículas que va desde 0,5 a 4 µm y se utiliza para

reemplazar parcialmente el dióxido de titanio. En este contexto, Imerys ha comercializado Polcarb, que se dice que es adecuado para formulaciones de pintura que aportan brillo, y tiene un tamaño de partículas promedio de 0,9 µm. Sin embargo, dichos productos de carbonato de calcio natural no permiten el reemplazo de una parte del TiO₂ en formulaciones para pintura que aportan brillo que tienen una concentración del volumen de pigmento por debajo de la concentración crítica del volumen de pigmento sin pérdida de brillo u opacidad.

Con el fin de describir las composiciones para recubrimiento opacificantes y que aportan brillo de acuerdo con la presente invención, se entiende que la concentración del volumen de pigmento (PVC, según siglas en inglés) hace referencia a la fracción, citada en %, del volumen de pigmento en relación con el volumen total del pigmento más los otros componentes de la formulación, es decir, representa el volumen de pigmento en relación con el volumen total de la formulación.

La concentración crítica del volumen de pigmento (CPVC, según siglas en inglés) se define como la concentración del volumen de pigmento en donde el componente de resina de la formulación para recubrimiento ya no es suficiente para recubrir completamente todas las partículas del pigmento en un recubrimiento. Es muy conocido el hecho de que las formulaciones con una PVC superior a la CPVC generalmente proporcionan un acabado mate. Por el contrario, las formulaciones para pintura que aporta brillo implementan una PVC que está por debajo de la CPVC.

El documento US 5.171.631 divulga una composición para recubrimiento para desarrollar un poder cubriente de un sustrato adecuado, donde la composición para recubrimiento tiene una concentración del volumen de pigmento (PVC) de hasta una concentración crítica del volumen de pigmento (CPVC) y un sistema de pigmentos que comprende aproximadamente 70-98 % en volumen de dióxido de titanio y aproximadamente 2-30 % en volumen de un espaciador/pigmento diluyente de trihidrato de aluminio (ATH, según siglas en inglés) que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 0,2 micrómetros. La figura 1 de US 5.171.631 muestra un valor de relación D₉₈/D₅₀ de aproximadamente 2,7, que corresponde a una distribución relativamente estrecha del tamaño de las partículas. Si bien se establece que, si este ATH tiene un tamaño medio de partículas y una distribución del tamaño de partículas generalmente similares al tamaño medio de partículas y a la curva de distribución del tamaño de partículas del TiO₂, se puede reemplazar una porción del TiO₂ con un volumen igual de ATH sin pérdida del poder cubriente; la figura 2 de US 5.171.631 muestra que las formulaciones para pintura que comprenden ATH-TiO₂ generalmente no alcanzan los mismos valores de opacidad que la formulación para pintura de control que comprende solamente TiO₂.

El carbonato de calcio molido natural, en oposición a su equivalente sintético, el carbonato de calcio precipitado (PCC, según siglas en inglés), generalmente presenta una distribución del tamaño de partículas amplia y formas de partículas irregulares. De hecho, dado que el carbonato de calcio molido natural se prepara moliendo piedras extraídas que contienen calcita, mármol, tiza o piedra caliza, resulta difícil asegurar que estas piedras se fraccionen finalmente para formar partículas finas que tengan un tamaño de partícula muy uniforme.

Por el contrario, el PCC se forma mediante un proceso de construcción de cristales alrededor de sitios de nucleación. El control de la nucleación y del desarrollo del tamaño de las partículas, particularmente en el campo del tamaño bajo unos pocos micrómetros, durante la precipitación del PCC, con los años se ha convertido en una ciencia muy estudiada y las partículas de PCC con formas y tamaños de partículas pequeños y muy uniformes ahora están disponibles ampliamente. Como en US 5.171.631, se hace referencia a las ventajas de utilizar un producto con un tamaño de partículas uniforme como el espaciador de dióxido de titanio en la publicación realizada en <http://www.specialtyminerals.com/specialty-applications/specialty-markets-for-minerals/paint-and-coatings/precipitated-calcium-carbonate-pcc-in-paint/>: "el carbonato de calcio precipitado (PCC) se utiliza más comúnmente en pinturas como un diluyente para dióxido de titanio, o TiO₂. Las partículas de PCC pequeñas y distribuidas en forma estrecha ayudan a espaciar las partículas individuales de TiO₂ y maximizar su poder cubriente". En este campo, Specialty Minerals publicita Albafil PCC, una calcita prismática fina de 0,7 micrómetros y una variedad de PCC ultrafinos o nano, a saber, Calofort S PCC, Calofort U PCC, Ultra-Pflex PCC y Multiflex MM PCC, donde cada uno tiene un diámetro medio de 0,07 micrómetros.

En vista de las enseñanzas que se discutieron anteriormente, que se encuentran en la técnica anterior, resultó destacable el hecho de que los presentes inventores descubrieron que un carbonato de calcio natural molido que es más fino que los productos de carbonato de calcio natural molido ofrecidos previamente en este campo se puede utilizar para formar una dispersión acuosa de nanopartículas en uno o más de los sistemas aglutinantes descritos anteriormente para su uso en una variedad de (1) composiciones para recubrimientos transparentes (ver la discusión anterior), y también sirve como (2) un pigmento de reemplazo o complementario de TiO₂ en la formación de composiciones para recubrimientos opacificantes y que aportan brillo, incluso en el caso en que este carbonato de calcio natural molido presenta una distribución de partículas relativamente amplia y/o un diámetro medio que es distinto al diámetro del TiO₂. En contraste con los resultados de US 5.171.631 que se lograron con ATH, el carbonato de calcio natural molido utilizado en la presente invención no solo mantiene más completamente el brillo y la opacidad de la formulación para pintura cuando se utiliza para reemplazar parte del TiO₂ de la formulación a una PVC constante, sino que incluso puede dar lugar a una mejora del brillo y/o la opacidad.

5 Una realización de una composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante de acuerdo con la invención es una composición que tiene una PVC desde el 5 % hasta la CPVC y que se caracteriza porque comprende al menos un carbonato de calcio natural molido que tiene un diámetro medio (d_{50} (Mal)) que está entre 0,05 y 0,3 μm , (de aquí en adelante, carbonato de calcio natural molido submicrométrico, SMGCC), y al menos un pigmento que tiene un índice de refracción de más de o igual a 2,5.

Con el fin de describir las composiciones para recubrimiento opacificantes y que aportan brillo de la presente solicitud, se determinó la CPVC de acuerdo con el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación.

10 Además, con el fin de describir de forma adicional las composiciones para recubrimiento opacificantes y que aportan brillo de acuerdo con la presente invención, se midió el diámetro medio (d_{50} (Mal)) y d_{98} (Mal) de acuerdo con el método de medición provisto en la sección de ejemplos a continuación.

Otro objeto de la presente invención reside en un proceso para preparar una composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante que tiene una PVC que va desde el 5 % hasta la CPVC, caracterizada porque:

15 a) se proporciona al menos un carbonato de calcio natural molido (SMGCC) que tiene un D_{50} (Mal) que está entre 0,05 y 0,3 μm ;

b) se proporciona al menos un pigmento que tiene un índice de refracción de más de o igual a 2,5;

c) se proporciona al menos una resina (aglutinante);

d) el SMGCC del paso a) se mezcla con el pigmento del paso b) y la resina del paso c).

20 Un tercer objeto de la producción de recubrimientos opacificantes y que aportan brillo de acuerdo con la presente invención reside en el uso de al menos un carbonato de calcio natural molido con un d_{50} (Mal) entre 0,05 y 0,3 μm , en una composición para recubrimiento que comprende al menos un pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5 caracterizada por el hecho de que para una composición para recubrimiento con una PVC constante dentro del rango del 5 % hasta la CPVC, el brillo y/o la opacidad de la composición es igual a o mayor que el brillo y/o la opacidad de la misma composición implementando el pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5 en lugar del carbonato de calcio natural molido con un d_{50} entre 0,05 y 0,3 μm .

Se midió el brillo de una composición para recubrimiento aplicada a un sustrato de acuerdo con el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación.

Se midió la opacidad de una composición para recubrimiento aplicada a un sustrato de acuerdo con el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación.

30 Con el fin de describir en mayor detalle la formulación de composiciones para recubrimiento opacificantes y que aportan brillo de acuerdo con la invención, se proporcionan a continuación los siguientes ejemplos.

35 Una primera realización de dicho recubrimiento que aporta brillo y opacificante comprende una composición para recubrimiento que tiene una PVC desde el 5 % hasta la CPVC y que se caracteriza porque comprende al menos un carbonato de calcio natural molido que tiene un diámetro medio (D_{50} (Mal)) que está entre 0,05 y 0,3 μm , (de aquí en adelante, carbonato de calcio natural molido submicrométrico, SMGCC), y al menos un pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5. Preferentemente, la composición para recubrimiento tiene una PVC desde el 15 al 25 %.

Preferentemente, el SMGCC tiene un diámetro medio (D_{50} (Mal)) entre 0,1 y 0,3 μm .

40 En otra realización, el SMGCC tiene un D_{98}/D_{50} (Mal) de más de 3. Como se indicó anteriormente y en contraste con la técnica anterior, este carbonato de calcio natural molido puede tener, en una realización opcional, una distribución del tamaño de las partículas amplia y distinta de la distribución del tamaño de las partículas de dicho pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5 utilizado en la composición. De hecho, incluso se puede prever una distribución bi o multimodal del tamaño de las partículas de SMGCC.

45 En una realización preferida, dicho SMGCC tiene un D_{98} de menos de o igual a 1 μm , más preferentemente, de menos de o igual a 0,8 μm , incluso más preferentemente de menos de o igual a 0,6 μm , e incluso más preferentemente de menos de o igual a 0,4 μm .

Preferentemente, el SMGCC tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,5 a 1,7.

ES 2 600 611 T3

- 5 En otra realización preferida, el pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5 se selecciona a partir de uno o más de los siguientes: dióxido de titanio y/o sulfuro de zinc y/u óxido de zinc. En una realización más preferida, el pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5 es dióxido de titanio. En ese caso, se prefiere que la relación de peso dióxido de titanio:SMGCC sea de 70:30 a 98:2 y se prefiere aún más que la relación de peso dióxido de titanio:SMGCC sea de 85:15 a 90: 10.
- En una realización alternativa, el pigmento que contribuye a la PVC de la composición es una mezcla de al menos un pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5, SMGCC y uno o más de los siguientes: arcilla, talco, carbonato de magnesio, PCC, sulfato de bario, mica y bentonita. En el caso en que se implemente carbonato de magnesio en combinación con SMGCC, el mismo puede estar en la forma de una dolomita.
- 10 Esta composición para recubrimiento está caracterizada por el hecho de que, cuando todo dicho SMGCC se reemplaza con dicho pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5 mientras mantiene un valor de PVC constante dentro del rango del 15 % hasta la CPVC, el brillo de la composición que contiene SMGCC está dentro del 10 % del brillo de la composición en donde el SMGCC se reemplaza completamente con dicho pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5. Preferentemente, el brillo de la composición que contiene
- 15 SMGCC está dentro del 5 %, y más preferentemente dentro del 3 % del brillo de la composición con solo dicho pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5.
- Como se muestra en los ejemplos a continuación, no es necesario que el SMGCC tenga un diámetro medio (D_{50} (Mal)) equivalente al diámetro medio (D_{50} (Mal)) de dicho pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5, si bien esta realización no se excluye de la presente invención. El diámetro medio (D_{50} (Mal)) del SMGCC puede
- 20 diferir del diámetro medio (D_{50} (Mal)) de dicho pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5 en hasta aproximadamente 0,4 μm .
- Como también se demuestra en los ejemplos a continuación, dicho SMGCC puede presentar una distribución del tamaño de las partículas amplia e incluso no uniforme en relación con la distribución del pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5, si bien nuevamente esto no excluye el caso en el que las distribuciones del
- 25 tamaño de las partículas del SMGCC y el pigmento con un índice de refracción de más de o igual a 2,5 tienen un alcance similar.
- De manera alternativa, el brillo de la composición que contiene SMGCC se puede aumentar en al menos el 1 % en relación con el brillo de la composición en donde el SMGCC se reemplaza completamente con el pigmento que tiene un índice de refracción de más de o igual a 2,5. En relación con esta realización, el brillo de la composición que
- 30 contiene SMGCC aumenta preferentemente en al menos el 5 % en relación con el brillo de la composición en donde el SMGCC se reemplaza completamente con el pigmento que tiene un índice de refracción de más de o igual a 2,5.
- En una realización preferida, dicho SMGCC se dispersa con uno o más dispersantes. Se pueden utilizar los dispersantes convencionales conocidos por el experto en la técnica. El dispersante puede ser aniónico, catiónico o no iónico. Un dispersante preferido es el ácido poliacrílico.
- 35 Las composiciones para recubrimiento de acuerdo con la presente invención (es decir, cuando se utilizan para la formación de recubrimientos transparentes así como también recubrimientos opacificantes y que aportan brillo) se pueden aplicar a una variedad de sustratos según se discutió anteriormente, incluyendo, pero sin limitarse a, hormigón, madera, papel, metal y cartón.
- En una realización preferida, la composición para recubrimiento se aplica a un sustrato en una cantidad tal que se
- 40 forme una capa con un espesor que esté entre 100 y 400 μm .
- Después de la aplicación a un sustrato, una composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante de acuerdo con la invención preferentemente proporciona un brillo medido a 60° de más del 70 %. Además, después de la aplicación a un sustrato, la composición para recubrimiento preferentemente proporciona una opacidad (relación de contraste) de más del 97 %.
- 45 Las composiciones para recubrimiento de la presente además pueden incluir uno o más de lo siguiente: abrillantador óptico, resina (tal como un látex o un aglutinante de acrilato, preferentemente en forma de emulsión acuosa), desespumante, espesante, disolvente, éteres de glicol y dispersante. Preferentemente, la composición para recubrimiento tiene una viscosidad de Brookfield desde 200 a 500 mPa.s, según se mide con el método de medición provisto en los ejemplos a continuación.
- 50 Proceso para preparar una composición para recubrimiento opacificante/que aporta brillo de acuerdo con la presente invención
- El proceso da lugar a la preparación de una composición para recubrimiento que tiene una PVC desde el 5 % hasta

la CPVC, caracterizada porque:

a) se proporciona al menos un carbonato de calcio natural molido (SMGCC) que tiene un D_{50} (Mal) que está entre 0,05 y 0,3 μm ;

b) se proporciona al menos una resina (aglutinante);

5 c) el SMGCC del paso a) se mezcla con la resina del paso b).

El SMGCC del paso a) se puede proporcionar en forma de suspensión acuosa, una dispersión acuosa o como polvo seco. En una realización preferida, el SMGCC del paso a) se proporciona en forma de una suspensión o dispersión acuosa.

10 La resina es preferentemente látex y/o un aglutinante de acrilato, donde dicho aglutinante de acrilato preferentemente está en forma de emulsión acuosa.

Uso de SMGCC en composiciones para recubrimientos opacificantes/que aportan brillo

15 Otro objeto de la presente invención reside en el uso de al menos un carbonato de calcio natural molido con un D_{50} (Mal) que esté entre 0,05 y 0,3 μm , en una composición para recubrimiento opacificante/que aporta brillo, caracterizada por el hecho de que para una composición para recubrimiento con una PVC constante dentro del rango del 15 % hasta la CPVC, el brillo y/o la opacidad de la composición es igual a o mayor que el brillo y/o la opacidad de la misma composición con el uso de TiO_2 en lugar de dicho carbonato de calcio natural molido con un d_{50} que está entre 0,05 y 0,3 μm .

Otro objeto de la presente invención es la producción de una pintura que comprende la composición para recubrimiento opacificante/que aporta brillo de la invención.

20 **Ejemplos de composiciones para recubrimientos opacificantes/que aportan brillo**

Contenido de sólidos en suspensión o dispersión (% equivalente al peso en seco)

El peso del material sólido en una suspensión o dispersión se determina pesando el material sólido obtenido por la evaporación de la fase acuosa de la suspensión y secando el material obtenido a un peso constante.

25 Distribución del tamaño de las partículas (% en masa de las partículas con un diámetro $< X$) y diámetro medio de las partículas (d_{50} (Sedi), d_{50} (Mal) y d_{98} (Mal)) del material particulado

Se determina el diámetro medio en peso de las partículas (d_{50} (Sedi)) y la distribución de masa del diámetro de las partículas de un material particulado mediante el método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de la sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un Sedigraph™ 5100.

30 El método y el instrumento son conocidos por el experto en la técnica y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño de partículas de materiales de carga y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador a alta velocidad y un medio ultrasónico.

35 Se evaluó el diámetro medio en peso de las partículas (d_{50} (Mal)) utilizando un Malvern Mastersizer 2000 (Frauenhofer). El valor de d_{98} (Mal), medido utilizando un Malvern Mastersizer 2000 (Frauenhofer), indica un valor del diámetro tal que el 98 % en peso de las partículas tiene un diámetro menor que este valor.

Área de superficie específica de BET (m^2/g)

Se determinaron los valores del área de superficie específica de BET utilizando nitrógeno y el método BET conforme con ISO 9277.

Brillo de una superficie recubierta

40 Se miden los valores de brillo en los ángulos enumerados conforme con DIN 67 530 en superficies pintadas preparadas con un espaciado del revestidor de 150 y 300 μm en tarjetas de contraste.

Relación de contraste (opacidad) de una superficie recubierta

ES 2 600 611 T3

Se determinan los valores de la relación de contraste conforme con ISO 6504/3 a un índice de extensión de la aplicación de 7,5 m²/l.

Viscosidad de Brookfield de la suspensión o dispersión (mPas)

5 Las viscosidades de Brookfield se miden con un viscosímetro Brookfield DV-II equipado con una aguja LV-3 a una velocidad de 100 rpm y a temperatura ambiente (20 ± 3 °C).

Concentración del volumen de pigmento (PVC, %)

La concentración del volumen de pigmento se calcula según se describe en la Sección 6.2.3 del libro titulado "Fuellstoff" de Detlef Gysau (Hannover: Vincentz Network 2005).

10
$$\frac{\text{Suma total en volumen de todos los pigmentos + diluyentes en la pintura} \times 100 \%}{\text{Suma total en volumen de todos los ingredientes sólidos en la pintura}}$$

Concentración crítica del volumen de pigmento (CPVC, %)

15 La concentración crítica del volumen de pigmento es una concentración muy conocida utilizada ampliamente en la industria de la pintura. Se considera generalmente que representa el punto en el cual hay una cantidad apenas suficiente de resina para humedecer las partículas de pigmento, y los cambios de la PVC cercana a la CPVC pueden dar lugar a cambios abruptos en las propiedades de recubrimiento como por ejemplo la porosidad y el brillo. La CPVC y su método de medición conforme con ISO 4618 se discuten en la Sección 6.2.4 del libro titulado "Fuellstoff" de Detlef Gysau (Hannover: Vincentz Network 2005).

Materiales:

SMGCC

20 Las dispersiones de SMGCC utilizadas en los siguientes ejemplos son de carbonato de calcio molido natural (mármol de Vermont) con un tamaño de partículas medio d_{50} y las características del tamaño de las partículas que se proporcionan en la tabla a continuación.

Tabla 4

SMGCC	Sólidos (%)	SSA (m ² /g)	% < 1 µm	% < 0,5 µm	% < 0,2 µm	d_{98} (Mal) en µm	d_{50} (Mal) en µm	d_{98}/d_{50} (Mal)
1	60	36,0	98,3	94,3	65,1	0,53	0,62	5
2	49	37,7	98,3	94,8	65,7	0,55	0,122	4,5
3	46	38,6	97,7	94,8	69,5	0,31	0,128	2,4

25 Dióxido de titanio

30 El dióxido de titanio utilizado en los ejemplos a continuación está formado por un 95 % en peso de TiO₂ en forma de rutilo puro, mientras que el peso restante está representado por una superficie de tratamiento de alúmina, zirconia y un agente de tratamiento de superficie orgánico. Este pigmento presenta un d_{50} (Mal) de aproximadamente 0,55 µm y se proporciona en forma de una pasta acuosa que tiene un contenido de sólidos del 75 %. En las imágenes producidas por un microscopio electrónico de barrido, las partículas parecen estar dentro del rango de 0,2 a 0,25 µm. El índice de refracción del TiO₂ es 2,7.

Ejemplo 21:

35 El siguiente ejemplo ilustra una composición de pintura comparativa y composiciones de pintura de acuerdo con la invención. Las pinturas formuladas se aplicaron a una tarjeta de contraste en las cantidades necesarias con el fin de medir tanto el brillo como la opacidad.

ES 2 600 611 T3

Tabla 5

Ejemplo	1	2	3	4
Comparación (CO)/Invención (IN)	CO	IN	IN	IN
Formulación de composición de pintura				
Agua (g)	133,6	119,8	110,9	108,0
Dispersante de copolímero hidrófilo, 50 % de contenido de sólidos (g)	6,4	6,5	6,5	6,5
Amoníaco, 24 % de contenido activo (g)	4	4	4	4
Mezcla de aceite mineral con parafina que contiene silicona (g)	7	7	7	7
Espesante Rheotech 200 de Coatex (g)	15	15	15	15
Propilenglicol (g)	10	10	10	10
Butildiglicol (g)	5	5	5	5
Dipropilenglicol n-butil éter (g)	10	10	10	10
Éster de alcohol con Pm = 216 g/mol (g)	9	9,11	9,11	9,11
Emulsión aglutinante de acrilato, 48 % de contenido activo (g)	550	557	557	557
TiO ₂ (g)	250	218	218	218
SMGCC1 (g)		39		
SMGCC2 (g)			48	
SMGCC3 (g)				51
% en peso de TiO ₂ reemplazado por SMGCC	0	12	12	12
PVC aprox. (%)	21,1	21,1	21,1	21,1
Propiedades de la aplicación de la formulación de pintura				
Relación de contraste a un índice de extensión de la aplicación de 7,5 m ² /l				
(%)	98,6	98,5	98,6	98,5
Brillo obtenido utilizando un espaciado del revestidor de 150 µm				
20°	51,8	50,6	50,6	55,7
60°	80,3	79,7	79,7	81,7
85°	93,6	95,9	96,2	96,8
Brillo obtenido utilizando un espaciado del revestidor de 150 µm				
20°	55,6	52,4	54,7	56,8
60°	79,4	78,7	80,1	80,5
85°	95,6	95,7	96,5	95,8

ES 2 600 611 T3

Los resultados establecidos en la Tabla 5 anterior demuestran que reemplazar una parte del TiO_2 con SMGCC de acuerdo con la invención, y con valores del d_{98}/d_{50} que oscilan desde 2,4 a 5, da lugar a recubrimientos con esencialmente la misma opacidad (relación de contraste) que la formulación de comparación que tiene una PVC igual pero solo TiO_2 . Se observa que los valores de brillo son equivalentes o mejores con respecto a la formulación de comparación que tiene una PVC igual pero solo TiO_2 .

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante que comprende una dispersión acuosa de nanopartículas, en donde las nanopartículas están sustancialmente dispersadas y tienen un tamaño de partículas medio D_{50} (Mal) de menos de 1 micrómetro, en donde dichas nanopartículas son carbonato de calcio molido.
- 5 2. La composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las nanopartículas tienen un tamaño medio de partículas D_{50} (Mal) de menos de 500 nm, preferentemente de menos de 100 nm y, más preferentemente, de menos de 50 nm y/o tienen un tamaño medio de partículas D_{90} de menos de 1 micrómetro, preferentemente de menos de 500 nm, más preferentemente de menos de 100 nm e incluso más preferentemente de menos de 50 nm y/o donde el área de superficie de BET de nitrógeno de las nanopartículas es mayor que 20 m²/g, preferentemente mayor que 30 m²/g, más preferentemente mayor que 35 m²/g, e incluso más preferentemente de aproximadamente 40 m²/g.
- 10 3. La composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde las nanopartículas están seleccionadas a partir del grupo que comprende carbonato de calcio molido derivado de la molienda de creta, piedra caliza, mármol, o es carbonato de calcio precipitado y, preferentemente, es carbonato de calcio molido submicrométrico (SMGCC), otros carbonatos alcalinos y alcalinotérreos que incluyen Li₂CO₃, BeCO₃, MgCO₃, SrCO₃, BaCO₃ y RaCO₃; carbonatos de Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn, Ag, Hg(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Bi(III); silicatos de Ba, Ca, Mg, Al, Cr(III), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn, Ag, Cu(II), Pb(II); sulfuros de Fe(II), Mn(II), Zn, Ag, Hg(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Bi(III), Sn(II); óxidos e hidróxidos de los metales anteriores; hidroxiapatita; compuestos orgánicos que incluyen 1,8-bis-(dimetilamino)naftaleno, 1,8-bis-(hexametiltriaminofosfacenil)naftaleno y 2,6-di-terc-butilpiridina; o cualquier combinación de los mencionados anteriormente y/o en donde las nanopartículas están dispersadas en al menos un aglutinante que incluye dispersiones vinil-acríticas, estireno-acríticas, acrílicas, acrílicos en solución, alquidos, poliuretanos dispersados ya sea en agua o disolvente, polímeros con contenido de grupos ésteres que incluyen poliésteres, poliuretanos basados en poliéster, poliureas basadas en poliéster y poliamidas basadas en poliéster, donde preferentemente el aglutinante es un aglutinante de polímero de poliéster-poliuretano.
- 15 4. La composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene una concentración del volumen de pigmento (PVC) que va desde el 5 % hasta la concentración crítica del volumen de pigmento (CPVC) y que comprende al menos un carbonato de calcio molido que tiene un D_{50} (Mal) que está entre 0,05 y 0,3 μm , y al menos un pigmento con un índice de refracción mayor que o igual a 2,5.
- 20 5. La composición que aporta brillo y opacificante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el carbonato de calcio molido tiene un D_{98}/D_{50} (Mal) mayor que 3.
- 25 6. La composición que aporta brillo y opacificante de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el carbonato de calcio molido tiene un D_{98} menor que o igual a 1 μm , preferentemente menor que o igual a 0,6 μm , más preferentemente menor que o igual a 0,4 μm .
- 30 7. La composición que aporta brillo y opacificante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el carbonato de calcio molido tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,5 a 1,7.
- 35 8. La composición que aporta brillo y opacificante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en donde el pigmento con un índice de refracción mayor que o igual 2,5 está seleccionado a partir de uno o más de los siguientes: dióxido de titanio y/o sulfuro de zinc y/u óxido de zinc, y preferentemente es dióxido de titanio.
- 40 9. La composición que aporta brillo y opacificante de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el pigmento con un índice de refracción mayor que o igual a 2,5 es dióxido de titanio y la relación de peso dióxido de titanio:carbonato de calcio molido es de 70:30 a 98:2, más preferentemente la relación de peso dióxido de titanio:carbonato de calcio molido es de 85:15 a 90: 10.
- 45 10. Un método para formar una composición que aporta brillo y opacificante, en donde:
- a) se proporciona al menos un carbonato de calcio molido que tiene un D_{50} (Mal) de entre 0,05 y 0,3 μm ,
 - b) se proporciona al menos un pigmento que tiene un índice de refracción mayor que o igual a 2,5,
 - c) se proporciona al menos un aglutinante;
 - d) el carbonato de calcio molido del paso a) se mezcla con el pigmento del paso b) y el aglutinante del paso c).

ES 2 600 611 T3

11. Uso de una composición que aporta brillo y opacificante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para sustratos de recubrimiento.
12. Un sustrato recubierto, recubierto con una composición que aporta brillo y opacificante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 5 13. El sustrato recubierto de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el sustrato se selecciona a partir de sustratos porosos y no porosos que incluyen papeles, materiales no tejidos, textiles, cuero, madera, hormigón, mampostería, metales, membranas microporosas y otros materiales para construcción, fibra de vidrio, artículos poliméricos, equipo de protección material, alfombras, textiles utilizados en la ropa, la tapicería, las carpas, los toldos, airbags, tejidos, hilos y mezclas, ya sea que sean tejidos, no tejidos o hilados y ya sea que sean naturales, sintéticos o regenerados.
- 10 14. El sustrato recubierto de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en donde el sustrato recubierto incluye papeles y materiales no tejidos, materiales fibrosos, películas, láminas, tintas compuestas, aglutinantes de impresión, adhesivos de floculación y otros adhesivos, productos para el cuidado personal tales como productos para el cuidado de la piel, el cabello y las uñas, aplicaciones en ganado y alimenticias.
- 15 15. El sustrato recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la composición para recubrimiento se aplica al sustrato en una cantidad de manera que forma una capa que tenga un espesor de entre 100 y 400 nm y/o en donde la composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante proporciona un brillo medido a 60° de más del 70 % y una opacidad de más del 97 %.
- 20 16. Un método para formar un sustrato recubierto, recubierto con una composición que aporta brillo y opacificante, en donde se aplica al sustrato una composición para recubrimiento que aporta brillo y opacificante de acuerdo con una cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 9, preferentemente recubriendo, impregnando o tratando de otro modo.
- 25 17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la composición para recubrimiento se aplica al sustrato en una cantidad de manera que forme una capa que tenga un espesor de entre 100 y 400 nm y/o en donde el sustrato recubierto se seca aún más y opcionalmente se cura.
18. Una dispersión acuosa coloidalmente estable que comprende agua, un aglutinante de polímero de poliéster-poliuretano y una pluralidad de partículas que comprenden carbonato de calcio molido natural submicrométrico sustancialmente dispersadas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 30 19. Una composición que comprende un aglutinante que contiene carbonato de calcio molido natural submicrométrico que comprende partículas en una forma sustancialmente dispersada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

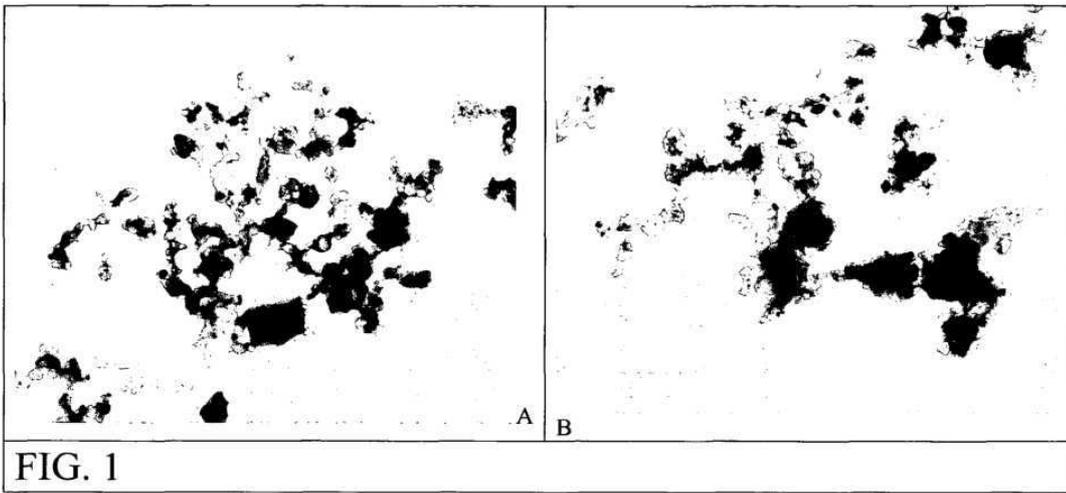


FIGURA 2

