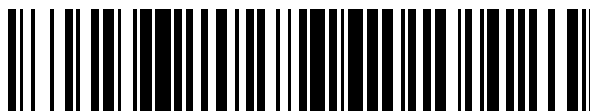


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 909**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

C09D 129/10 (2006.01)

C09D 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2013 PCT/FR2013/051355**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14006291**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2013 E 13731408 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2870205**

54 Título: **Utilización de nuevos aditivos, en una formulación de pintura que contiene partículas de dióxido de titanio, como agentes que mejoran la opacidad de la película seca o en curso de secado**

30 Prioridad:

06.07.2012 FR 1256547

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

11.05.2017

73 Titular/es:

**COATEX (100.0%)
35 rue Ampère
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**BOUZID, MEHDI;
SUAU, JEAN-MARC;
RUHLMANN, DENIS y
GUERRET, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 611 909 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

Utilización de nuevos aditivos, en una formulación de pintura que contiene partículas de dióxido de titanio, como agentes que mejoran la opacidad de la película seca o en curso de secado

5

La presente invención se refiere a la utilización de nuevos aditivos como agentes que mejoran la opacidad de la película seca o en curso de secado de una formulación de pintura que contiene partículas de dióxido de titanio, lo que permite reducir la cantidad de este pigmento en las pinturas.

10

Los pigmentos minerales, como TiO_2 , son productos cuya disponibilidad se torna cada vez más limitada, lo que conlleva un aumento de su precio. Es por este motivo que se procura reducir su utilización en los productos que lo contienen, principalmente las pinturas, sin por ello reducir las calidades ópticas de las pinturas.

15

Hay diversas estrategias para promover los aspectos benéficos del dióxido de titanio al tiempo que se reducen las cantidades necesarias. Sin embargo, a pesar de la utilización de dispersantes en las formulaciones, el fenómeno de floculación de las partículas principalmente en el curso del secado de la película de pintura reduce la eficacia opacante de TiO_2 . A ese fin, en la técnica anterior se propusieron diversas técnicas para mejorar el espaciado y la distribución de las partículas de pigmento TiO_2 en la pintura.

20

En particular, algunas de estas estrategias consisten en sustituir una parte de las partículas de TiO_2 con otro pigmento, principalmente en el caso de las pinturas con alta concentración pigmentaria volumétrica. Este pigmento adicional se presenta como una partícula extensora/espaciadora, es decir para permitir espaciar mecánicamente las partículas de pigmentos de TiO_2 . Sin embargo, estas estrategias no resultan satisfactorias porque durante la etapa de secado de la pintura conducen a una aglomeración de las partículas de dióxido de titanio, lo que no

25

produce el efecto buscado para las cualidades ópticas previstas.

30

Para resolver este problema técnico, en el documento WO 2006/023065 se propone utilizar un pigmento particular de tipo óxido metálico, como óxido de zinc, que se presentaría con una afinidad con la superficie de las partículas de TiO_2 . Asimismo, en este documento se indica la utilización de un dispersante oligomérico/polimérico, destinado a evitar la floculación en la película seca.

35

La solicitud US 2004/0202601 describe un método para espaciar las partículas de TiO_2 utilizando partículas espaciadoras formadas por un pigmento adicional como principalmente carbonato de calcio, sílice, alúmina y de un compuesto como homopolímero/copolímero de ácido acrílico. Se ha informado que este compuesto polimérico desempeña una función en la viscosidad y la dispersabilidad del pigmento adicional en la composición.

40

Estas soluciones no son satisfactorias porque consisten en reemplazar una parte del dióxido de titanio por otro pigmento, lo que a menudo afecta las calidades esperadas de los productos finales.

40

En los documentos EP 1 270 687 y EP 1 070 739 se describe la utilización de partículas de polímeros adsorbidas en la superficie de partículas de pigmento. Los polímeros a los que se refieren estos documentos presentan una estructura no hidrosoluble, por ejemplo de tipo estirénico, en la que se injertan grupos funcionales ácidos pendientes como dihidrógeno fosfato, fosfonato, ácido sulfónico o multiácido.

De esta forma, esta estrategia consiste en encapsular las partículas de TiO_2 en un látex especial. La tecnología radica en mezclar una suspensión de TiO_2 y de látex, de forma de revestir las partículas de TiO_2 con ese látex. Las partículas que obtienen de esta forma se utilizan como fuente de dióxido de titanio en formulaciones de pintura. En esta estrategia, la selección del látex depende de la naturaleza del TiO_2 , así como de la naturaleza del aglutinante utilizado en la pintura. De esta forma, la tecnología descrita debe adaptarse a cada formulación de pintura, lo que constituye una limitación importante a la utilización de dicha tecnología.

Un objeto de la presente invención consiste en reducir la cantidad de partículas de TiO_2 utilizada en las composiciones de pinturas, sin por ello reducir las cualidades ópticas de las pinturas que se desea obtener.

Otro objeto de la presente invención consiste en reducir la cantidad de partículas de TiO_2 sin por ello compensar necesariamente dicha disminución agregando otro pigmento a la composición.

Otro objeto de la presente invención consiste en permitir una reducción de la cantidad de TiO_2 en las pinturas sin modificar profundamente las formulaciones de pintura, por ejemplo sin modificar las características reológicas.

Otro objeto de la presente invención consiste en permitir una reducción de la cantidad de TiO_2 en las formulaciones de pintura, mediante un abordaje fácil de llevar a cabo para el operario.

Otro objeto de la presente invención consiste en mantener una separación y evitar la floculación entre las partículas de TiO_2 durante el secado de la película de pintura.

Otro objeto de la presente invención consiste en reducir la cantidad de TiO_2 en las pinturas utilizando un compuesto en una dosis baja y manteniendo las propiedades ópticas esperadas.

Los inventores llegaron a la sorprendente conclusión de que todos estos objetivos se alcanzarían si se utiliza una familia de polímeros hidrosolubles. La utilización de estos polímeros permite aumentar la eficacia del dióxido de titanio y de esa forma reducir el uso sin deteriorar el rendimiento de la pintura y sin modificar sustancialmente las propiedades reológicas de las formulaciones. En particular, el interés de esas moléculas consiste en aportar ese efecto a partir de dosis en el orden de pocas partes por ciento.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a la utilización en una formulación de pintura que contiene partículas de dióxido de titanio, como agente que mejora la opacidad de la película seca o en curso de secado, de un copolímero de tipo peine hidrosoluble que tiene un esqueleto ácido (met)acrílico y ramas polialquilenos glicol.

Por "dióxido de titanio" o "partículas de dióxido de titanio", se hace referencia a partículas como rutilo o anatasa, como las obtenidas por los procedimientos clásicos industriales a partir de mineral, por ejemplo por un procedimiento con sulfato o por un procedimiento con cloruro.

Según la invención, las partículas de TiO_2 están en forma de suspensiones, dispersiones en un líquido o en forma de polvo. Cuando el TiO_2 está en forma de polvo, las partículas presentan una granulometría caracterizada por un tamaño medio de partículas comprendido entre 100 y 500 nm, por ejemplo comprendido entre 200 y 400 nm, por ejemplo un tamaño medio de 250 nm. Estas partículas están disponibles comercialmente.

Por "polialquileno glicol", se hace referencia a un polímero de un alquileno glicol derivado de un óxido olefínico. El polialquileno glicol según la presente invención es, por ejemplo, polietileno glicol, polipropileno glicol, polibutileno glicol o un polialquileno glicol que incluya una proporción de grupo etileno-oxi y/o una proporción de grupo propileno-oxi y/o una proporción de grupo butileno-oxi. El polialquileno glicol según la presente invención puede, por ejemplo, comprender una proporción dominante de grupo etileno-oxi en asociación con una proporción secundaria de grupo propileno-oxi.

Los ejemplos específicos de polímero alquileno glicol incluyen: los polialquilenos glicoles que tienen un peso molecular medio de 1 000, 4 000, 6 000, 10 000 y 20 000 g/mol (en el caso de los polietilenos glicoles designados PEG-1 000, PEG-4 000, PEG-6 000, PEG 10 000, PEG 20 000); los polietilenos polipropilenos glicoles que tienen un porcentaje de óxido de etileno comprendido entre un 20% y un 80% en peso y un porcentaje de óxido de propileno comprendido entre un 20% y un 80% en peso.

Más concretamente, según un aspecto de la presente invención, el copolímero comprende:

- a) entre un 4% y un 25% en peso de monómeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de cualquiera de sus sales,
- b) entre un 75% y un 96% en peso de al menos un monómero de fórmula (I):



según la cual:

- R representa una función insaturada polimerizable, principalmente acrilato, metacrilato, metacriluretano, vinilo o alilo,
- R' designa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- X representa una estructura que incluye n unidad(es) de óxido de etileno OE y m unidad(es) de óxido de propileno OP, dispuestas de manera aleatoria,
- m y n son 2 enteros, comprendido entre 0 y 100, de los cuales uno al menos no es nulo y son tales que m+n es mayor que 17,

dicho copolímero presenta una masa molecular comprendida entre 200 000 y 50 000 000 g/mol.

Estos copolímeros se describen en el ámbito técnico de las salsas de estucado para recubrimiento utilizadas en la fabricación de papel y cartón recubierto a partir de dichas salsas. Principalmente, en la solicitud de patente WO 2004/044022, estos copolímeros se describen como agentes que mejoran la activación de la blancura óptica en la fabricación de salsas de estucado papeleras. La patente EP 1 966 441 describe estos copolímeros como agentes de retención de agua y agentes modificadores de la reología de las salsas de estucado papeleras.

Sorprendentemente, estos copolímeros tienen un comportamiento reológico diferente en las formulaciones de pintura según la presente invención, en presencia de partículas de dióxido de titanio.

En el arte anterior, no se señala que estos copolímeros sean agentes que mejoran la opacidad de la película seca o en curso de secado en una formulación de pintura que contiene partículas de dióxido de titanio.

5 De esta forma, la presente invención pertenece al ámbito de los agentes que mejoran la actividad óptica, en particular la opacidad, de productos secos o en el curso del secado, a partir de formulaciones acuosas de pintura a base de dióxido de titanio que contienen dichos agentes.

10 Por "agente que mejora la opacidad de la película seca o en curso de secado", se hace referencia a un agente que permite, durante o después del secado, obtener un producto con mejor opacidad. El producto es una película de pintura en curso de secado o una película de pintura seca, es decir debida a la aplicación de un espesor determinado de una formulación acuosa de pintura. En el contexto de la presente invención, el término "mejorar" significa aumentar el valor de la opacidad para una formulación de pintura que contiene una cantidad determinada de TiO_2 y un agente según la invención, con respecto a un valor de opacidad medido para una misma formulación de pintura que comprende una misma cantidad determinada de TiO_2 , pero no contiene agente según la invención.

15 Por "opacidad", se hace referencia a la capacidad de una película de pintura para un espesor de aplicación determinado de cubrir de manera equivalente un soporte de color negro y un mismo soporte de color blanco. Dicho de otra forma, la opacidad es la capacidad de la película seca o en curso de secado de enmascarar cualquier otro color subyacente. La opacidad de una película de pintura se determina por la medida de la reflectancia R_n de una capa de pintura de un espesor determinado sobre un fondo negro y por la reflectancia R_b de una capa de la misma pintura de un mismo espesor sobre un fondo blanco. La opacidad es el porcentaje de la relación R_n/R_b . La reflectancia consiste en la magnitud y el espacio colorimétrico xyz. Para un espesor de aplicación determinado, el especialista en la materia intenta aproximarse en la medida de lo posible a una opacidad de 100%.

25 Aunque la mejora de la claridad o del blanco de la película de pintura no sea un objeto de la presente invención, en los ejemplos de la presente solicitud se caracteriza el índice de claridad de la película de pintura que se determina por la medida del componente L^* en el espacio colorimétrico Lab ($L^*a^*b^*$), con ayuda de un espectrofotómetro.

30 De esta forma, por "claridad" (en inglés "brightness"), se hace referencia al índice de claridad de la película de pintura determinado por la medida del componente L^* en el espacio colorimétrico Lab ($L^*a^*b^*$), con ayuda de un espectrofotómetro. L^* varía entre 0 (negro) y 100 (blanco).

35 Durante la etapa del secado de la pintura, después de aplicar al soporte, se aproximan las partículas de pigmento y de aglutinante. La evaporación final de la fase acuosa obliga a estas partículas a aproximarse, absorberse y/o fusionarse para constituir una película continua. Durante esta etapa de evaporación final, se intenta impedir en la mayor medida posible la floculación de las partículas de dióxido de titanio. De lo contrario, se pierde una parte de las calidades ópticas de estas partículas. La presente solicitud de patente se refiere a esta problemática. Más exactamente, la presente solicitud se basa en un comportamiento particular de las moléculas de copolímeros de la presente invención en las formulaciones de pintura que incluyen partículas de dióxido de titanio. Sin vincularse a ninguna teoría, con respecto a los resultados obtenidos, los inventores argumentan que los copolímeros según la invención presentan propiedades de impedimento estérico que permiten espaciar las partículas de TiO_2 en las formulaciones de pintura, pero también mantener la separación de las partículas de TiO_2 durante la etapa del secado de la película de pintura, lo que permite conservar la actividad óptica de cada partícula individualmente a partir de la etapa de aplicación de la pintura y después del secado de la película aplicada sobre el soporte.

Les copolímeros según la invención constituyen "moléculas espaciadoras" ("spacing molecules", en inglés) en las formulaciones de pintura que incluyen partículas de dióxido de titanio, lo que reduce de manera considerable el fenómeno de floculación de las partículas de dióxido de titanio durante la etapa de secado de la pintura.

- 5 Según la invención, el copolímero utilizado como agente que mejora la actividad óptica de las partículas de dióxido de titanio presenta una masa molecular media en peso comprendida entre 200 000 y 50 000 000 g/mol.

10 Cabe señalar que en el marco de la presente invención, a pesar del peso molecular elevado, y en comparación con polímeros del arte anterior que también tienen alto peso molecular utilizados como espesantes, los copolímeros según la invención no inducen a una modificación sustancial de las viscosidades en las formulaciones acuosas que los incorporan en las concentraciones indicadas. Esto constituye una ventaja para el formulador.

15 Según un aspecto de la presente invención, el copolímero utilizado como agente que mejora la actividad óptica de las partículas de dióxido de titanio presenta una masa molecular media en peso comprendida entre 250 000 g/mol y 15 000 000 g/mol, por ejemplo entre 300 000 g/mol y 6 000 000 g/mol, como la determinada por Cromatografía de Exclusión Estérica (CEE).

20 Según un aspecto de la presente invención, dicho copolímero hidrosoluble consiste en:

- a) un 5% a un 20% en peso de monómeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de cualquiera de sus sales, y
- b) un 80% a un 95% en peso de al menos un monómero de fórmula (I) como se describe anteriormente.
- 25

Según con otro aspecto de la presente invención, dicho copolímero hidrosoluble consiste en:

- A1) un 4% a un 15% en peso de monómeros de ácido acrílico o de cualquiera de sus sales,
- A2) un 1% a un 5% en peso de monómeros de ácido metacrílico o de cualquiera de sus sales, y
- b) un 80% a un 95% en peso de al menos un monómero de fórmula (I).
- 30

35 Según un otro aspecto de la presente invención, dicho copolímero hidrosoluble es tal que n y m son dos enteros no nulos y son tales que $n+m > 50$.

40 Según un otro aspecto de la presente invención, dicho copolímero hidrosoluble es tal que n y m son dos enteros no nulos y son tales que $n+m > 60$.

Según un aspecto de la presente invención, el copolímero que se define anteriormente se utiliza como agente que mejora la actividad óptica de las partículas de dióxido de titanio en una formulación de pintura que presenta una concentración pigmentaria volumétrica (en adelante CPV) comprendida entre un 15% y un 70%.

La "concentración pigmentaria volumétrica" se define por la siguiente fórmula:

$$\text{CPV (\%)} = 100 \times V_c / (V_c + V_l)$$

5 donde V_c representa el volumen de las cargas minerales y

V_l representa el volumen de aglutinante en la formulación de pintura.

10 Según un otro aspecto de la presente invención, el copolímero que se define anteriormente se utiliza como agente que mejora la actividad óptica de las partículas de dióxido de titanio en una formulación de pintura que presenta una concentración pigmentaria volumétrica (CPV) comprendida entre un 15% y un 50%.

La presente invención se refiere asimismo a formulaciones de pintura que contienen partículas de dióxido de titanio y un copolímero según la invención.

15

Más concretamente, la presente invención se refiere asimismo a una formulación de pintura acuosa que contiene:

- agua,
- partículas de dióxido de titanio y
- 20 - un copolímero hidrosoluble que consiste en:

20

a) un 4% a un 25% en peso de monómeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de cualquiera de sus sales,

25

b) un 75% a un 96% en peso de al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

según la cual:

30

R representa una función insaturada polimerizable, principalmente acrilato, metacrilato, metacriluretano, vinilo o alilo,

R' designa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

35

X representa una estructura que incluye n unidad(es) de óxido de etileno OE y m unidad(es) de óxido de propileno OP, dispuestas de manera aleatoria,

m y n son 2 enteros, comprendidos entre 0 y 100, de los cuales uno al menos no es nulo, y son tales que $m+n$ es mayor que 17,

dicho copolímero presenta una masa molecular comprendida entre 250 000 y 50 000 000 g/mol.

40

Según un aspecto de la presente invención, la formulación de pintura acuosa comprende entre un 0,05% y un 5% en peso de dicho copolímero.

Según un otro aspecto de la presente invención, la formulación de pintura acuosa comprende entre un 0.1% y un 2% en peso de dicho copolímero.

5 Según un aspecto de la presente invención, la formulación de pintura acuosa comprende entre un 4% y un 40% en peso de partículas de dióxido de titanio.

Según un otro aspecto de la presente invención, la formulación de pintura acuosa comprende entre un 15% y un 25% en peso de partículas de dióxido de titanio.

10 Según un otro aspecto adicional de la presente invención, la formulación de pintura acuosa comprende al menos una otra carga mineral pigmentaria seleccionada en el grupo que consiste en el carbonato de calcio, el caolín y el silicato.

15 Según un otro aspecto adicional, las cargas minerales pigmentarias de la formulación de pintura acuosa de la presente invención consisten en:

- de un 30% a un 90% en peso de partículas de dióxido de titanio y
- de un 10% a un 70% en peso de al menos una otra carga mineral pigmentaria seleccionada en el grupo que consiste en el carbonato de calcio, el caolín y el silicato.

20 Dicho copolímero según la invención se obtiene mediante procedimientos conocidos de copolimerización radical convencional en solución, en emulsión directa o inversa en bulk, en suspensión o precipitación en solventes adecuados, en presencia de iniciadores y de agentes de transferencia conocidos, o incluso mediante procedimientos de polimerización radical controlada como el método conocido como Reversible Addition
25 Fragmentation Transfer (RAFT por sus siglas en inglés), el método conocido como Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP por sus siglas en inglés), el método conocido como Nitroxide Mediated Polymerization (NMP por sus siglas en inglés) o incluso el método conocido como Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

30 Los siguientes ejemplos permiten alcanzar una mejor comprensión de la presente invención sin por ello limitar su alcance.

EJEMPLOS

35 En cada uno de los siguientes ejemplos, la masa molecular de los copolímeros según la invención se determina mediante Cromatografía de Exclusión estérica (CEE), en inglés "Gel Permeation Chromatography" (GPC).

40 Dicha técnica utiliza un aparato de cromatografía líquida de marca WATERS™ equipado con dos detectores. Uno de estos detectores combina la difusión dinámica estática de la luz en un ángulo de 90°C con la viscometría medida por un viscosímetro detector VISCOTEK™ MALVERN™. El otro detector es un detector de concentración refractométrica de marca WATERS™.

Este aparato de cromatografía líquida está dotado de columnas de exclusión estérica seleccionadas convenientemente por el especialista en la materia para separar los diferentes pesos moleculares de los polímeros estudiados. La fase líquida de elución es una fase acuosa que contiene un 1% de KNO₃.

ES 2 611 909 T3

De manera detallada, según una primera etapa, se diluye la solución de polimerización al 0.9% seco en el eluyente de la CEE, que es una solución de KNO_3 al 1%. Luego, se filtra a $0.2 \mu\text{m}$. A continuación se inyectan $100 \mu\text{L}$ en el aparato de cromatografía (eluyente: una solución de KNO_3 al 1%).

- 5 El aparato de cromatografía líquida contiene una bomba isocrática (WATERS 515) cuyo caudal se fija en 0.8 ml/min . El aparato de cromatografía comprende asimismo un horno que a su vez incluye, en serio, el siguiente sistema de columnas: una precolumna como GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 6 cm de longitud y 40 mm de diámetro interno, una columna lineal como ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 30 cm de longitud y 7.8 mm de diámetro interno y dos columnas ULTRAHYDROGEL 120 ANGSTROM WATERS™ de 30 cm de longitud y 7.8 mm de diámetro interno. El sistema de detección incluye a su vez un detector refractométrico, como RI WATERS™ 410, y un doble detector viscosímetro y difusión de la luz a un ángulo de 90° , como 270 DUAL DETECTOR MALVERN™. El horno se llevó a una temperatura de 55°C y el refractómetro se llevó a una temperatura de 45°C .
- 10
- 15 El aparato de cromatografía tiene como único estándar PEO 19k, como PolyCAL™ MALVERN™.

La preparación de los copolímeros se lleva a cabo según procedimientos conocidos por el especialista en la materia. Los diferentes documentos mencionados en la solicitud constituyen la principal referencia en lo relativo a los antecedentes técnicos.

20

Además, las pinturas se formulan según los métodos conocidos por el especialista en la materia.

En el ámbito de los siguientes ejemplos, la medida de la opacidad y la claridad (o blancura) se realizan de la manera siguiente:

25

Se deposita un espesor de película de $75 \mu\text{m}$ en la superficie de un soporte de color negro y de un mismo soporte de color blanco. Se espera 24 horas después de la aplicación de la película sobre el soporte a una temperatura de aproximadamente 25°C para medir la reflectancia R_n de la película de pintura sobre un fondo negro y luego la reflectancia R_b de la película sobre un fondo blanco. La opacidad es el porcentaje de la relación R_n/R_b .

30

Asimismo, se mide el índice de claridad de la película de pintura determinado por la medida del componente L^* en el espacio colorimétrico Lab ($L^*a^*b^*$), con ayuda de un espectrofotómetro.

- 35 También se determina la viscosidad de dichas formulaciones en diferentes gradientes de velocidad:

40

- con un bajo gradiente de velocidad, la viscosidad Brookfield que se mide con ayuda de un viscosímetro Brookfield de tipo RVT, en el frasco sin agitar, a una temperatura de 25°C y a dos velocidades de rotación de 10 y 100 revoluciones por minuto con el móvil adecuado. La lectura se lleva a cabo después de 1 minuto de rotación. De esta forma se obtienen 2 medidas de viscosidad Brookfield designadas respectivamente $\mu_{\text{BK}10}$ y $\mu_{\text{BK}100}$ (mPa.s),
- con un gradiente medio de velocidad: la viscosidad Stormer, designada μ_S (Krebs Units) y
- con un alto gradiente de velocidad: la viscosidad Cone Plan o viscosidad ICI, designada μ_I (Poises, $1\text{P} = 100 \text{ mPa.s}$).

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la utilización de un agente según la invención en una formulación de pintura acuosa (que contiene un aglutinante como vinilo acrílico), cuya constitución se presenta en la siguiente tabla 1.

5

Tabla 1

<u>Constituyente de la pintura</u>	<u>Masa (g)</u>
Agua	314.0
Espesante (Natrosol® Plus 330)	5.0
Carbonato de sodio	2.0
Dispersante iónico (KTTP)	2.0
Agente antiespuma (FoamStar® A-38)	4.0
Biocida (Proxel® AQ)	1.5
Aglutinante (UCAR® Latex 310)	395.0
Pigmento silicato (Minex® 10)	Véase la tabla 2
Pigmento TiO ₂ (Kronos® 2310)	Véase la tabla 2
Aditivo total con agente según la presente invención	Véase la tabla 2

Los siguientes ensayos ilustran la utilización de un polímero según la invención como agente que mejora la opacidad de la película seca o en curso de secado de una formulación de pintura acuosa que contiene partículas de dióxido de titanio, lo que permite reducir la cantidad de este pigmento en las pinturas.

10

Más concretamente, el agente según la invención es un copolímero que presenta un esqueleto ácido acrílico (8% en peso) y ácido metacrílico (2.8% en peso) y macromonómeros ramificados de estructura de 48 unidades OE y 15 unidades OP (89.2% en peso), de peso molecular 336 500 g/mol.

15

Todos los resultados se han reunido en la tabla 2.

Para cada uno de los ensayos se ha determinado la opacidad, la claridad y las viscosidades BK μ 10, BK μ 100, ICI y Stormer, según los métodos descritos anteriormente.

20

Tabla 2

Ensayo n°		1	2	3	4	5
Pigmento TiO ₂ (Kronos® 2310)	Masa (g)	300	270	270	270	270
	%	100	90	90	90	90

ES 2 611 909 T3

Pigmento silicato (Minex® 10)	145	145	145	175	145
Dispersante (Tamol® 731)	8.20	8.20	1.50	1.50	-
Dispersante (Coadis® 123K)	-	-	-	-	1.50
Agente según la invención	-	-	6.90	6.90	6.90
Aditivo Total	8.20	8.20	8.40	8.40	8.40
Opacidad	96.59	95.77	96.53	96.62	96.24
Claridad L*	95.24	95.17	95.01	94.4	95.03
μ_s	84.1	80.8	79.4	77.6	79.9
μ_l	0.785	0.665	0.700	0.505	0.725
μ_{BK10}	4 640	4 180	3 620	3 380	3 740
μ_{BK100}	1 380	1 210	1 140	1 040	1 090

Cabe señalar que la cantidad total de aditivo (dispersante más agente según la invención) utilizada es similar en todos los ensayos: 8.40 g para los ensayos 3, 4 y 5 contra 8.20 g para los ensayos 1 y 2.

- 5 *El pigmento TiO₂ se encuentra en forma de suspensión de titanio rutilo (aproximadamente un 76% de extracto seco en peso). El pigmento silicato está en forma de polvo.*

El agente según la invención está en forma de solución/emulsión en agua al 25%.

- 10 *La CPV es de aproximadamente 25%.*

El ensayo 1 corresponde a un control. En el ensayo 2, se reduce la cantidad de TiO₂ en un 10% con respecto al ensayo 1. Se constata una disminución de aproximadamente un punto sobre la opacidad medida. De esta forma, tal como se esperaba, se muestra que una disminución de un 10% en la cantidad de pigmento TiO₂ conduce a una
15 *disminución significativa de la opacidad medida.*

En el ensayo 3, se reduce la cantidad de TiO₂ en un 10% en la pintura, pero se agrega un agente según la invención (proporción: un 0.6% en peso). De esta forma, se demuestra que a pesar de la disminución de cantidad de TiO₂ en la pintura, la opacidad de la pintura permanece constante.

20

El agente según la invención mejora el espaciado entre las partículas de TiO₂ durante la etapa del secado de la película de pintura (medida de la opacidad sobre película de pintura seca), lo que permite obtener una mejor actividad óptica de las partículas de dióxido de titanio de manera de obtener una mejor opacidad de la película de pintura seca, de forma que sea posible disminuir la proporción de dichas partículas de TiO₂ en la pintura
25 *manteniendo el mismo nivel de opacidad.*

También interesa señalar que las viscosidades medidas en los ensayos 3 y 5, principalmente con un gradiente de cizallamiento bajo o medio, son comparables con las del ensayo de control.

ES 2 611 909 T3

En el ensayo 4, se reduce la cantidad de TiO₂ en un 10% en la pintura, se agrega un agente según la invención (proporción del 0.6% en peso, idéntico al ensayo 2) y se compensa la pérdida de pigmento TiO₂ añadiendo de 30 g de otro pigmento, a saber un pigmento silicato.

- 5 La opacidad medida es entonces del mismo orden de magnitud que la opacidad medida sin compensación (ensayo 3). De esta forma, la adición de un agente según la invención permite reducir la cantidad de partículas de pigmento TiO₂ sin necesidad de compensar esta disminución añadiendo otro pigmento en la composición. Esto representa una ventaja en lo que respecta a los costos.
- 10 En el ensayo 5, se reemplaza un dispersante, a saber el Tamol[®] 731, con un dispersante de composición polimérica diferente, a saber el Coadis[®] 123K. Se muestra que la opacidad obtenida es del mismo orden de magnitud que la obtenida para el ensayo 3 o para el ensayo 4, de manera que la selección de la composición polimérica del dispersante no tenga, en estos ensayos, incidencia en el valor de la opacidad. Se señala además que la adición de un agente según la invención no tiene efecto significativo en la claridad L* (o
- 15 blancura) de la película de pintura.

Ejemplo 2

- 20 Este ejemplo ilustra la utilización de un agente según la invención en una otra formulación de pintura acuosa (que contiene principalmente un aglutinante, como acrílico), cuya constitución se presenta en la siguiente tabla 3.

Tabla 3

<u>Constituyente de la pintura</u>	<u>Masa (g)</u>
Agua	236.8
Biocida (Proxel [®] AQ)	1.5
Tensioactivo (Strodex [®] PK-0VOC)	2.0
Antiespumante (Rhodoline [®] 643)	6.0
Agente neutralizante (AMP 95)	2.0
Aglutinante (UCAR [®] Latex 631)	500.0
Agente coalescente (Texanol [®])	12.5
Espesante (Coapur [®] XS 71)	1.0
Espesante (Rheotech [®] 2000)	7.0
Pigmento Caolín (Poligloss [®] 90)	35.0
Pigmento TiO ₂ (Ti-Pure [®] R-706)	Véase la tabla 4
Agente según la invención	Véase la tabla 4

Más concretamente, el agente según la invención es un copolímero que presenta un esqueleto ácido acrílico (8% en peso) y ácido metacrílico (2.8% en peso) y macromonómeros ramificados de estructura (89.2% en peso), de peso molecular 336 500 g/mol.

5

Todos los resultados se han reunidos en la tabla 4.

Para cada uno de los ensayos se ha determinado la opacidad, la claridad y las viscosidades BK μ 10, BK μ 100, ICI y Stormer, según los siguientes métodos.

10

Tabla 4

Ensayo n°		6	7	8
Pigmento TiO ₂ (Ti-Pure® R-706)	Masa (g)	235	211.5	211.5
	%	100	90	90
Dispersante (Rhodoline® 286N)		6.2	6.2	1.0
Agente según la invención		-	-	27.0
Opacidad		97.56	97.04	97.43
Claridad L*		96.06	95.79	95.60

El pigmento TiO₂ se encuentra en forma de suspensión de titanio rutilo (aproximadamente un 76% de extracto seco en peso).

15

En el ensayo 2 se reduce la cantidad de TiO₂ en un 10% en la pintura, con lo que se reduce la opacidad medida. De esta forma, como estaba previsto, se demuestra que una disminución de un 10% en la cantidad de pigmento TiO₂ produce una disminución de la opacidad medida.

20

En el ensayo 3, se reduce la cantidad de TiO₂ de un 10% en la pintura, pero se agrega un agente según la invención (proporción 3% en peso).

Se constata que la opacidad medida es similar a la obtenida en el caso del ensayo de control en un 100% de TiO₂. Por lo tanto, el agente según la invención permite mantener el espaciado entre las partículas de TiO₂ durante la etapa del secado de la película de pintura (medida de la opacidad sobre película de pintura seca), lo que permite obtener una mejor actividad óptica de las partículas de dióxido de titanio. Se demuestra que es posible disminuir la cantidad de TiO₂ en las pinturas sin perder opacidad sobre la película de pintura.

25

Se señala asimismo que la adición de un agente según la invención no tiene efecto significativo sobre la claridad L* (o blancura) de la película de pintura.

30

Asimismo, se indica que las propiedades reológicas de las diferentes formulaciones presentadas son comparables entre los diferentes ensayos y compatibles con la aplicación de pintura.

REIVINDICACIONES

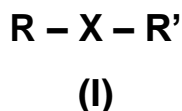
1. Utilización, en una formulación acusosa de pintura que contiene partículas de dióxido de titanio, como agente que mejora la opacidad de la película seca o en curso de secado, de un copolímero hidrosoluble que consiste en:

5

a) un 4% a un 25% en peso de monómeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de cualquiera de sus sales,

b) un 75% a un 96% en peso de al menos un monómero de fórmula (I):

10



según la cual:

15

R representa una función insaturada polimerizable, principalmente acrilato, metacrilato, metacriluretano, vinilo o alilo,

R' designa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

X representa una estructura que incluye n unidad(es) de óxido de etileno OE y m unidad(es) de óxido de propileno OP, dispuestas de manera aleatoria,

20

m y n son 2 enteros, comprendidos entre 0 y 100, de los cuales uno al menos no es nulo, y son tales que m+n es mayor que 17,

dicho copolímero presenta una masa molecular comprendida entre 200 000 y 50 000 000 g/mol.

25

2. Utilización según la reivindicación 1, según la cual dicho copolímero hidrosoluble presenta una masa molecular comprendida entre 250 000 y 15 000 000 g/mol.

3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, según la cual dicho copolímero consiste en:

30

a) un 5% a un 20% en peso de monómeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de cualquiera de sus sales, y

b) un 80% a un 95% en peso de al menos un monómero de fórmula (I).

35

4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según la cual dicho copolímero hidrosoluble consiste en:

A1) un 4% a un 15% en peso de monómeros de ácido acrílico o de cualquiera de sus sales,

A2) un 1% a un 5% en peso de monómeros de ácido metacrílico o de cualquiera de sus sales, y

40

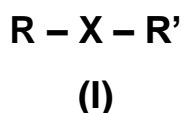
b) un 80% a un 95% en peso de al menos un monómero de fórmula (I).

5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según la cual dicho copolímero hidrosoluble es tal que n y m son dos enteros no nulos y son tales que n+m>50.

6. Formulación de pintura acuosa que contiene:

- agua,
- partículas de dióxido de titanio, y
- un copolímero hidrosoluble que consiste en:

- a) un 4% a un 25% en peso de monómeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de cualquiera de sus sales,
- b) un 75% a un 96% en peso de al menos un monómero de fórmula (I):



según la cual:

R representa una función insaturada polimerizable, principalmente acrilato, metacrilato, metacriluretano, vinilo o alilo,

R' designa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

X representa una estructura que incluye n unidad(es) de óxido de etileno OE y m unidad(es) de óxido de propileno OP, dispuestas de manera aleatoria,

m y n son 2 enteros, comprendidos entre 0 y 100, de los cuales uno al menos no es nulo, y son tales que m+n es mayor que 17,

dicho copolímero presenta una masa molecular comprendida entre 200 000 y 50 000 000 g/mol.

7. Formulación de pintura acuosa según la reivindicación 6, según la cual dicha formulación comprende entre un 0.05% y un 5% en peso de dicho copolímero.

8. Formulación de pintura acuosa según la reivindicación 6 o 7, según la cual dicha formulación comprende entre un 4% y un 40% en peso de partículas de dióxido de titanio.

9. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, según la cual dicha formulación comprende entre un 15% y un 25% en peso de partículas de dióxido de titanio.

10. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, según la cual dicha formulación comprende al menos una otra carga mineral pigmentaria seleccionada en el grupo que consiste en el carbonato de calcio, el caolín y el silicato.