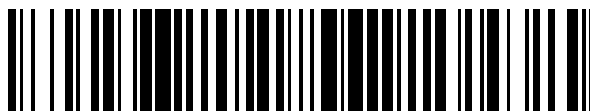


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 828**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2014** **PCT/US2014/018576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014** **WO14137691**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2014** **E 14710709 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017** **EP 2964680**

54 Título: **Partículas opacificantes con hueco interno y procedimientos de fabricación de las mismas**

30 Prioridad:

04.03.2013 US 201313783697

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

04.08.2017

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es:

VANIER, NOEL R.;
XU, XIANGLING;
WANG, WEI;
SWARUP, SHANTI;
PAWLIK, MICHAEL J. y
ASAY, DAVID B.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 628 828 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

Partículas opacificantes con hueco interno y procedimientos de fabricación de las mismas

Campo de la invención

Esta invención se refiere a partículas opacificantes usadas en composiciones de revestimiento. En particular, esta invención se refiere a partículas opacificantes con huecos internos producidos en un proceso de polimerización de múltiples etapas.

Antecedentes de la invención

Los pigmentos de dispersión se usan comúnmente en composiciones de revestimiento para conseguir la opacidad tanto en sistemas acuosos como sistemas no acuosos. El dióxido de titanio se usa comúnmente como pigmento opacificante. Una limitación en el uso de dióxido de titanio en composiciones de revestimiento acuosas es que parte del pigmento tiende a agregarse. Cualquier agregación de pigmento reduce la eficacia con la que puede dispersar luz. Este problema se ha minimizado en el pasado mediante el uso de tensioactivos y diversas técnicas de dispersión o diluyentes de bajo coste añadidos a la composición de revestimiento para crear espacio entre las partículas de pigmento de dióxido de titanio individuales. En otras aplicaciones se han encapsulado partículas de pigmento dentro de un polímero para crear una barrera física entre las partículas de pigmento individuales y muestran mejor dispersión dentro de un sistema polimérico debido a la mayor compatibilidad de la partícula encerrada por el polímero que con el sistema polimérico y que la propia partícula de pigmento.

Más recientemente, el coste de producción de dióxido de titanio (TiO₂) ha aumentado. Un aumento del coste sigue impulsando un esfuerzo para minimizar la cantidad de dióxido de titanio usado en composiciones de revestimiento. Una opción para extender la cantidad de TiO₂ usado en la composición de revestimiento es incluir partículas de pigmento de TiO₂ incorporadas en partículas huecas que además incluyen huecos de aire. Estos tipos de partículas muestran un aumento de la dispersión en comparación con partículas de TiO₂ dimensionadas de manera similar.

El documento CN 102 311 556 divulga partículas de dióxido de titanio que están cubiertas por microesferas poliméricas huecas. Las partículas huecas se preparan en primer lugar y entonces se aplican por revestimiento sobre dióxido de titanio por medio de un proceso de sol/gel, de modo que una partícula de TiO₂ está revestida con una multitud de esferas huecas.

Sumario de la invención

La presente invención incluye un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa de partículas al menos parcialmente encapsuladas por un polímero, procedimiento que comprende dispersar partículas inorgánicas en una fase acuosa; funcionalizar al menos una parte de las superficies de las partículas inorgánicas con un agente de acoplamiento, agente de acoplamiento que tiene grupos reactivos colgantes; polimerizar los grupos reactivos sobre las partículas funcionalizadas con un primer componente polimerizable para producir cubiertas poliméricas internas que rodean las partículas inorgánicas; polimerizar un segundo componente polimerizable para formar cubiertas poliméricas externas que encapsulan al menos parcialmente las cubiertas poliméricas internas; y producir huecos dentro de las cubiertas poliméricas externas, de manera que las partículas inorgánicas se alojen dentro de los huecos. Además se incluye en la presente invención una dispersión acuosa de partículas que comprende partículas inorgánicas al menos parcialmente encapsuladas por cubiertas internas polimerizadas, en la que al menos una parte de las superficies de las partículas comprende un agente de acoplamiento que tiene grupos reactivos colgantes, y en la que las cubiertas internas se preparan a partir de una reacción de los grupos reactivos colgantes del agente de acoplamiento con monómeros etilénicamente insaturados y cubiertas poliméricas externas que encapsulan al menos parcialmente las cubiertas poliméricas internas, en la que las cubiertas poliméricas externas están al menos parcialmente distanciadas de las cubiertas poliméricas internas, definiendo de ese modo huecos dentro de las cubiertas poliméricas externas.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen de microscopía de electrones de transmisión (TEM) de partículas producidas de acuerdo con una realización de la presente invención;
la figura 2a es una fotografía de una composición de revestimiento que contiene partículas de la presente invención y partículas de la técnica anterior, en un estado húmedo; y
la figura 2b es una fotografía de una composición de revestimiento que contiene partículas de la presente invención y partículas de la técnica anterior, en un estado seco.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada ha de entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación estándar hallada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Las partículas opacificantes de la presente invención incluyen partículas opacificantes de múltiples fases incluyendo partículas inorgánicas que están encapsuladas por cubiertas poliméricas. Tal como se usa en el presente documento, el término “encapsulado” engloba al menos parcialmente encapsulado o completamente encapsulado a menos que se indique lo contrario. Al menos una parte de las superficies de las partículas inorgánicas está funcionalizada con un agente de acoplamiento que tiene grupos reactivos colgantes. Una capa polimérica se produce sobre las superficies de partícula funcionalizadas mediante reacción de los grupos reactivos colgantes del agente de acoplamiento con monómeros etilénicamente insaturados, proporcionando partículas de núcleo sembrado. Al menos una cubierta polimérica externa encapsula las cubiertas internas con las partículas alojadas en las mismas. Las cubiertas poliméricas externas están distanciadas de las cubiertas de partícula internas, definiendo de ese modo huecos dentro de la cubierta polimérica externa. Como tal, las partículas opacificantes de la presente invención incluyen cubiertas poliméricas externas que encapsulan un hueco como también partículas inorgánicas que están encapsuladas por cubiertas internas polimerizadas. El núcleo de las partículas opacificantes de múltiples fases incluye partículas inorgánicas, específicamente partículas de pigmento tal como TiO_2 . Otras partículas inorgánicas adecuadas que pueden alojarse dentro del núcleo incluyen ZnO , ZnO_2 , PbO , ZnSi , ZnSiO_4 , ZnS o ZnSe_2 . Cada uno de estos materiales tiene un alto índice de refracción (por ejemplo por encima de 1,65).

En una realización, las partículas inorgánicas están encapsuladas en una cubierta interna. La estructura de partícula-cubierta interna se denomina en el presente documento una partícula de núcleo sembrado, encima de la cual se depositan posteriormente capas poliméricas. Para producir las partículas de núcleo sembrado, las partículas inorgánicas se tratan con un agente de acoplamiento para funcionalizar al menos una parte de la superficie de las partículas inorgánicas con un agente de acoplamiento que tienen grupos reactivos colgantes. En una realización, el agente de acoplamiento puede incluir un metoxisilano, tal como metacriloxipropiltrimetoxi-silano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, metacriloxipropil-metildietoxisilano, metacriloxipropil-metildietoxisilano, metacriloxipropil-trietoxisilano, o acriloxipropil-trimetoxisilano. El agente de acoplamiento de la presente invención incluye grupos reactivos colgantes, tales como grupos reactivos que comprenden insaturación etilénica. La insaturación etilénica de los grupos reactivos colgantes del agente de acoplamiento se hacen reaccionar entonces con un primer componente polimerizable que comprende además insaturación etilénica. En otra realización, el agente de acoplamiento puede incluir en su lugar un componente orgánico hidrófobo (sin insaturación etilénica) al que se adsorben monómeros para producir la cubierta polimérica de núcleo y se polimerizan posteriormente para formar la cubierta polimérica de núcleo. Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados útiles para preparar el polímero de núcleo incluyen monómeros etilénicamente insaturados que contienen funcionalidad ácido tal como monómeros que contienen al menos un grupo ácido carboxílico incluyendo ácido (met)acrílico (“(met)acrílico” que quiere decir en el presente documento acrílico o metacrílico), ácido (met)acriloxipropiónico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crótónico, maleato de monometilo, fumarato de monometilo, y itaconato de monometilo. Están incluidos los precursores de ácido tales como anhídridos, por ejemplo anhídrido maleico. El ácido acrílico y ácido metacrílico son particularmente adecuados para su uso como el primer componente polimerizable. Otros primeros componentes de polimerización adecuados para la producción de las partículas de núcleo sembrado incluyen compuestos no poliméricos que contienen al menos un grupo ácido carboxílico, incluyendo ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, tal como ácido benzoico, ácido m-toluico, ácido p-clorobenzoico, ácido o-acetoxibenzoico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido octanoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido láurico y ftalato de monobutilo.

La cubierta polimérica de núcleo puede realizarse en una única fase o etapa de polimerización secuencial o puede prepararse mediante una pluralidad de etapas en secuencia. En una realización se usa un iniciador de radicales libres soluble en agua en la polimerización en emulsión acuosa. Los iniciadores de radicales libres solubles en agua adecuados incluyen persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, peróxido de terc-butilo, metales alcalinos tales como persulfato de sodio, potasio y litio, y mezclas de un iniciador de este tipo con un agente reductor tal como un sulfito. La temperatura puede encontrarse en el intervalo de 10°C a 100°C . En el caso de sistemas de persulfato, la temperatura se encuentra preferentemente en el intervalo de 60°C a 90°C .

Puede usarse un emulsionante no iónico o aniónico, o bien sólo o juntos. Ejemplos de tipos de emulsionantes no iónicos adecuados incluyen terc-octilfenoxietilpoli(39)-etoxietanol, monooleato de polietilenglicol 2000, aceite de ricino etoxilado, copolímeros de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno, monolaurato de polioxietileno(20)-sorbitano y nonilfenoxietilpoli(40)etoxietanol. Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados incluyen lauril-sulfato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, lauriléter-sulfato de sodio, alfa-olefina ($\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$) sulfonato de sodio, sales de amonio o de metal alcalino de derivados de sulfosuccinato, sales de amonio o de metal alcalino de ácido grasos tales como ácido esteárico, ácido graso de aceite de linaza y ácido graso de aceite de coco, sales de amonio o de metales alcalinos de ésteres de fosfato de nonilfenol etoxilado y sulfato de terc-octilfenoxietoxipoli(39)etoxietilo.

Tras la reacción del primer componente polimerizable con los grupos reactivos colgantes del agente de acoplamiento, las partículas inorgánicas están encapsuladas en una cubierta polimérica de núcleo, que puede ser hidrófila, sirviendo después de esto como partículas de núcleo sembrado. La frase “partículas de núcleo sembrado” quiere decir una dispersión de polímero en emulsión acuosa que incluye las partículas inorgánicas encapsuladas en cubiertas poliméricas de núcleo. Después de esto, las partículas de núcleo sembrado se encapsulan posteriormente en cubiertas posteriores en procesos de polimerización en emulsión mediante deposición sobre las mismas de productos polimerizados de una o más cargas monoméricas sucesivas introducidas en un medio que contiene las partículas de núcleo sembrado dispersadas en una o más etapas posteriores.

Al menos una cubierta externa se deposita encima de las partículas de núcleo sembrado para encapsular al menos parcialmente las partículas de núcleo sembrado. En una realización, una o más de las cubiertas externas son hidrófilas al menos en algún pH para potenciar el hinchamiento posterior de las mismas. Las cubiertas externas pueden producirse a partir de monómeros etilénicamente insaturados no iónicos tales como estireno, α -metil-estireno, viniltolueno, etileno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, (met)acrilamida, ésteres alquílicos (C_1 - C_{20}) o alquénílicos (C_3 - C_{20}) de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de palmitilo y (met)acrilato de estearilo.

Los monómeros etilénicamente poliinsaturados que pueden usarse para preparar las cubiertas externas incluyen diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como por ejemplo, diacrilato de etilenglicol; dimetacrilato de etilenglicol; diacrilato de 1,3-butilenglicol; diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol y dimetilacrilato de trietilenglicol; dimetacrilato de 1,3-glicerol; dimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano; diacrilato de 1,1,1-trimetiloleetano; trimetacrilato de pentaeritritol; triacrilato de 1,2,6-hexano; pentametacrilato de sorbitol; metilénbisacrilamida; metilénbismetacrilamida; divinilbenceno; metacrilato de vinilo; crotonato de vinilo; acrilato de vinilo; vinilacetileno; trivinilbenceno; cianurato de trialilo; divinilacetildiviniletano; sulfuro de divinilo; diviniléter; divinilsulfona; dialilcianamida; etilenglicoldiviniléter; ftalato de dialilo; divinildimetilsilano; gliceroltriviniléter; adipato de divinilo; (met)acrilatos de díciclopentenilo; oxi(met)acrilatos de díciclopentenilo; ésteres insaturados de glicolmonodíciclopentenil éteres; ésteres alílicos de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -insaturados que tienen insaturación etilénica terminal incluyendo metacrilato de alilo; acrilato de alilo; maleato de dialilo; fumarato de dialilo; y itaconato de dialilo.

La polimerización de la al menos una cubierta externa encima de la partícula de núcleo sembrado puede formarse en el mismo recipiente de reacción en el que se produjeron las partículas de núcleo sembrado o el medio de reacción que contiene las partículas de núcleo sembrado dispersadas puede transferirse a otro recipiente de reacción. En una realización, los monómeros usados para producir cada uno de los polímeros de cubierta externa se combinan en primer lugar en pre-emulsiones que se cargan entonces secuencialmente en el recipiente que contiene las partículas de núcleo sembrado. En una realización, una pluralidad de cubiertas externas se aplican secuencialmente a las partículas de núcleo sembrado, proporcionando una partícula encapsulada por polímero de múltiples fases, con una cubierta externa final producida a partir de monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos y monómeros polietilénicamente insaturados. En general, las partículas de núcleo sembrado incluyen superficies exteriores hidrófilas, y las cubiertas depositadas sobre las mismas son progresivamente menos hidrófilas, dando como resultado normalmente una cubierta más externa hidrófoba.

La cubierta más externa puede producirse mediante monómeros de T_G superior hidrófobos tales como estireno, cloruro de vinilo o metacrilato de metilo y mezclas de los mismos, reticulados con un agente de reticulación adecuado tal como dimetacrilato de etilenglicol.

La cantidad de polímero depositada para formar la pluralidad de cubiertas externas es generalmente tal como para proporcionar un tamaño global de la partícula opacificante de 100 a 2500 nanómetros, tal como de 200 a 1500 nanómetros, en condición hinchada (es decir, antes de cualquier neutralización para elevar el pH hasta 6 o superior). En una realización en la que las partículas opacificantes incluyen tres cubiertas externas, cada una de las cubiertas externas primera y segunda son al menos el 15 %, preferentemente al menos el 20%, en peso del total de todos los tres polímeros de cubierta externa.

Los huecos se producen en la partícula encapsulada por polímero de múltiples fases añadiendo un agente de hinchamiento adecuado al que es permeable el polímero de cubierta hidrófobo final. Por ejemplo, las cubiertas externas pueden hincharse con una base conjugada y un disolvente que penetra a través de los polímeros de cubierta. Las partículas encapsuladas por polímero de múltiples fases hinchadas se secan entonces. La composición del polímero de la cubierta polimérica de núcleo y al menos las cubiertas externas hidrófilas puede seleccionarse para permitir el hinchamiento de las mismas, mientras que la composición de la cubierta más externa puede seleccionarse de modo que sea permeable a un agente de hinchamiento acuoso o gaseoso volátil o fijado básico para los polímeros hidrófilos de las cubiertas internas y proporcionen estabilidad a una dispersión final de las partículas opacificantes.

Los polímeros hidrófilos de la partícula encapsulada por polímero de múltiples fases se hinchan cuando las partículas se someten a un agente de hinchamiento básico que penetra la capa más externa para neutralizar al menos parcialmente (hasta un pH de al menos 6 a 10) la funcionalidad hidrófila del polímero de núcleo sembrado y al menos una cubierta externa hidrófila y para causar de ese modo el hinchamiento mediante hidratación de tanto la cubierta polimérica de núcleo y al menos una cubierta externa hidrófila. Ejemplos no limitativos de agentes de hinchamiento incluyen bases volátiles tales como amoníaco, hidróxido de amonio y aminas alifáticas inferiores volátiles, tales como morfolina, trimetilamina, y trietilamina; y bases fijadas o permanentes tales como hidróxido de potasio, hidróxido de litio, complejo de cinc-amonio, complejo de cobre-amonio, complejo de plata-amonio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario. Cuando en una dispersión acuosa, el hinchamiento de la cubierta polimérica de núcleo y al menos una cubierta hidrófila da como resultado un flujo neto de agua dentro de las partículas, se hincha de ese modo los polímeros hidrófilos. Cuando el agente de hinchamiento se neutraliza (por ejemplo mediante adición de un agente neutralizante tal como peróxido de hidrógeno) y las partículas se secan, los polímeros hidrófilos

se contraen. La contracción de la cubierta polimérica de núcleo y al menos una cubierta externa desarrolla un hueco entre las cubiertas hidrófilas y la cubierta externa hidrófoba. La proporción de los huecos depende en parte de la resistencia de las cubiertas a la restauración hasta sus tamaños previos. Por "hueco" se quiere decir un espacio libre de polímero, normalmente relleno con agua en la dispersión acuosa y con aire en el pigmento de esfera hueca seco.

Tras el hinchamiento, la cubierta más externa se reticula para dar partículas opacificantes que comprenden un pigmento (TiO_2) encapsulado por polímero, alojado dentro de una cubierta de núcleo sembrado, con huecos entre la cubierta más externa y el pigmento encapsulado por polímero. En una realización, el pigmento encapsulado por polímero es libre para moverse dentro de la cubierta externa (puede denominarse "traqueteo" dentro de la cubierta externa) o las partículas de pigmento encapsuladas por polímero pueden adherirse a una superficie interna de la cubierta externa. En cualquier disposición de este tipo, la presencia de aire que rodea o que parcialmente rodea la partícula de pigmento encapsulada por polímero da como resultado un contraste de índice de refracción que promueve la capacidad de cubrir las partículas.

En una realización, las partículas opacificantes se proporcionan en una dispersión acuosa de partículas opacificantes. Tal como se ha descrito anteriormente, las partículas opacificantes comprenden partículas inorgánicas al menos parcialmente encapsuladas mediante cubiertas internas polimerizadas, en las que al menos una parte de las superficies de las partículas comprende un agente de acoplamiento que tiene grupos reactivos colgantes, y en las que las cubiertas internas se preparan a partir de una reacción de los grupos reactivos colgantes del agente de acoplamiento con monómeros etilénicamente insaturados y además se encapsulan mediante cubiertas poliméricas externas que encapsulan al menos parcialmente las cubiertas poliméricas internas, en las que las cubiertas poliméricas externas están al menos parcialmente distanciadas de las cubiertas poliméricas internas, definiendo de ese modo huecos dentro de las cubiertas poliméricas externas.

Las partículas opacificantes y la dispersión acuosa de las mismas de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuadas para su uso en composiciones de revestimiento que contienen un aglutinante resinoso acuoso y además pueden basarse en disolvente. Se ha encontrado que las partículas opacificantes de la presente invención proporcionan cobertura similar o potenciada en composiciones de revestimiento, tal como pinturas, y cobertura mejorada en pintura húmeda, en comparación con los pigmentos de cobertura tradicional (TiO_2).

Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar los principios generales de la invención. La invención no debe considerarse como limitada a los ejemplos específicos presentados. Todas las partes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1: partículas de núcleo sembrado

Se revistieron partículas de pigmento de TiO_2 con cubiertas poliméricas hinchables con álcali tal como sigue. Se cargaron en primer lugar agua desionizada (DI) (800 g), 150 g de suspensión de TiO_2 (TRONOX® CR-826 disponible de TRONOX Limited), 2,5 g de Disponil A 1080 (un emulsionante, disponible de BASF), 2,5 g de Disponil FES-993 (un emulsionante, disponible de BASF) y 3 g de solución acuosa de amoníaco al 30 % en un matraz de base redonda de cuatro cuellos equipado con un termopar, agitador mecánico y condensador, y entonces se calentaron hasta 80 °C bajo una cobertura de N_2 . Una vez que la temperatura alcanzó 80 °C, se cargó una mezcla de 12 g de Silquest A174NT (metacriloxipropiltrimetoxisilano), 20 g de metacrilato de metilo (MMA) y 1 g de Sipomer PAM 200 (un emulsionante, disponible de Rhodia) en el matraz durante 30 minutos. Después de mantener durante 30 minutos se cargó una mezcla de 1,5 g de persulfato de amonio y 18 g de agua DI en el matraz al mismo tiempo y se mantuvo 30 minutos. Después de completar el mantenimiento se cargó una pre-emulsión de 90 g de agua DI, 2 g de SR 550 (monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (350), disponible de Sartomer), 5,0 g de Disponil A 1080, 6 g de Disponil FES 993, 45 g de ácido metacrílico (MAA) y 115 g de MMA en el matraz durante 2 horas. Después de completar la carga se mantuvo a 80 °C durante 1 hora adicional antes de enfriarse hasta temperatura ambiente.

Ejemplo 2

Se prepararon partículas opacificantes con TiO_2 en el centro usando las partículas de núcleo sembrado producidas en el ejemplo 1 tal como sigue. Se cargó en primer lugar agua DI (4340 g) en un matraz de base redonda de cuatro cuellos equipado con un termopar, agitador mecánico y condensador, y entonces se calentó hasta 85 °C bajo una cobertura de N_2 . Una vez que la temperatura alcanzó 85 °C se cargó una mezcla de 4,4 g de persulfato de amonio y 62,5 g de agua DI en el matraz, y entonces se cargaron 720 g del látex de núcleo sembrado del ejemplo 1 en el matraz. La mezcla se mantuvo a 77 °C durante 10 minutos.

Se formaron tres cubiertas sobre las partículas de núcleo sembrado cargando en primer lugar en el matraz (durante 30 minutos) una primera carga de monómero de una pre-emulsión de 160 g de agua DI, 3,8 g de dodecilmencenosulfonato de sodio (SDBS), 9,4 g de MAA, 62,5 g de MMA, 1,8 g de dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) y 87,5 g de estireno. Inmediatamente después de completar la primera carga de monómero se cargó una segunda carga de monómero de una pre-emulsión de 531 g de agua DI, 4,7 g de persulfato de amonio, 6,9 g de SDBS, 12,0 g de MAA, 47 g de EGDMA y 1375 g de estireno durante 90 minutos en el matraz. Después de esto se calentó la mezcla hasta 90 °C, y se mantuvo en 90 °C durante 15 minutos. Después del mantenimiento se cargó una

tercera carga de monómero de una pre-emulsión de 375 g de agua DI, 3,75 g de SDBS, 31,2 g de Disponil A1080, 63 g de EGDMA, y 250 g de estireno en el matraz durante 10 minutos.

El núcleo sembrado y la primera cubierta se hincharon mediante neutralización con una base. Se cargó una mezcla de 106 g de la solución de amoníaco al 30 % y 281 g de agua DI en el matraz durante 15 minutos, y se mantuvo a 90 °C durante 45 minutos para hinchar el núcleo sembrado y las cubiertas de las partículas de látex. El látex se enfrió hasta 77 °C, y se cargó una mezcla de 6,0 g de hidroperóxido de t-butilo (70 %) y 62,0 g de agua DI en el matraz de una vez. Entonces se cargó una mezcla de 6,0 g de ácido ascórbico y 120,0 g de agua DI durante 15 minutos para polimerizar el estireno en las cubiertas.

El látex resultante se centrifugó además a 2500 rpm durante 15 minutos para separar las partículas opacificantes ahuecadas de la dispersión. La estructura ahuecada, con las partículas de pigmento de TiO_2 en huecos de aire (nano-sonajeros que contienen TiO_2), se confirmó por TEM (figura 1). Además, los análisis indicaron que la proporción en peso de TiO_2 /polímero es 1:2,4 en las partículas opacificantes separadas.

Ejemplo 3

Las partículas opacificantes (nano-sonajeros) del ejemplo 2 se compararon con una mezcla de partículas de pigmento de TiO_2 y partículas huecas en un revestimiento para cobertura. Las partículas opacificantes del ejemplo 2 (10 g), que contenían el 8,7 % de TiO_2 y el 20,7 % de polímero, se mezclaron con 40 g de Rhoplex SG-30 de Dow Chemical, y entonces se dispusieron en una carta negra LENETA con una barra de 50 μm de espesor y se secaron a temperatura ambiente. Se midió la reflectancia a 550 nm con Oceanoptics USB2000 para la comparación de la cobertura. En comparación, una primera pintura control se preparó sustituyendo las partículas opacificantes por una suspensión de TiO_2 de CR-826 doblando la cantidad de TiO_2 en peso en la pintura y se produjo una pintura comparativa usando la suspensión de TiO_2 con el diluyente de pigmentos Ropaque Ultra (de The Dow Chemical Company). Tal como se muestra en la tabla 1, la cobertura de la pintura con las partículas opacificantes del ejemplo 2 era comparable con el control con el doble de la cantidad de TiO_2 en porcentaje en peso. En el ejemplo comparativo, la cantidad total de TiO_2 era la misma que en la pintura con las partículas opacificantes y mostraba una cobertura ligeramente mejorada en la pintura seca. Sin embargo, como películas húmedas, las partículas opacificantes proporcionaban una cobertura significativamente mejorada por encima del ejemplo comparativo tal como se muestra en la figura 2.

Tabla 1

Ensayo	Partículas de pigmento	% en peso de TiO_2 en pintura	% de R @550 nm
control	suspensión de TiO_2	3,6	33,3
ejemplo	partículas opacificantes	1,8	36,6
ejemplo comparativo	suspensión de TiO_2 + Ropaque Ultra	1,8	48,7

Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a detalles específicos de ciertas realizaciones de la misma, no se pretende que tales detalles deban considerarse como limitaciones del alcance de la invención excepto en la medida que estos se incluyan en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de partículas que comprende:

5 partículas inorgánicas al menos parcialmente encapsuladas por cubiertas internas polimerizadas, en la que al menos una parte de las superficies de las partículas comprende un agente de acoplamiento que tiene grupos reactivos colgantes, y en la que las cubiertas internas se preparan a partir de una reacción de los grupos reactivos colgantes del agente de acoplamiento con monómeros etilénicamente insaturados; y cubiertas poliméricas externas que encapsulan al menos parcialmente las cubiertas poliméricas internas, en la que las cubiertas poliméricas externas están al menos parcialmente distanciadas de las cubiertas poliméricas internas, definiendo de ese modo huecos dentro de las cubiertas poliméricas externas.

10 2. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el agente de acoplamiento comprende un agente de acoplamiento de silano.

3. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que los grupos reactivos colgantes del agente de acoplamiento comprenden insaturación etilénica.

15 4. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que los monómeros etilénicamente insaturados comprenden ésteres alquílicos C₁-C₁₂ de ácido (met)acrílico.

5. La dispersión acuosa de la reivindicación 2, en la que el agente de acoplamiento de silano comprende un grupo hidrolizable que, tras la hidrólisis, comprende un residuo con grupos hidroxilo libres presentes sobre las superficies de partículas inorgánicas.

20 6. La dispersión acuosa de la reivindicación 2, en la que las cubiertas poliméricas externas comprenden poliestireno.

7. La dispersión acuosa de la reivindicación 6, en la que las cubiertas externas comprenden primeras cubiertas externas que comprenden poliestireno y segundas cubiertas externas que comprenden poliestireno reticulado, en la que las segundas cubiertas externas encapsulan al menos parcialmente las primeras cubiertas externas.

8. La dispersión acuosa de la reivindicación 2, en la que las partículas inorgánicas comprenden dióxido de titanio.

25 9. Un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa de partículas al menos parcialmente encapsuladas por un polímero, comprendiendo el procedimiento:

30 dispersar partículas inorgánicas en una fase acuosa;
funcionalizar al menos una parte de las superficies de las partículas inorgánicas con un agente de acoplamiento, teniendo el agente de acoplamiento grupos reactivos colgantes;
polimerizar los grupos reactivos sobre las partículas funcionalizadas con un primer componente polimerizable para producir cubiertas poliméricas internas que rodean las partículas inorgánicas;
polimerizar un segundo componente polimerizable para formar cubiertas poliméricas externas que encapsulan al menos parcialmente las cubiertas poliméricas internas; y
35 producir huecos dentro de las cubiertas poliméricas externas, de manera que las partículas inorgánicas se alojen dentro de los huecos.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que dicha etapa de producción de huecos comprende (i) expandir las cubiertas poliméricas internas y las cubiertas poliméricas externas y (ii) contraer las cubiertas poliméricas internas expandidas formando de ese modo los huecos dentro de las cubiertas poliméricas externas expandidas.

40 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que las partículas inorgánicas alojadas dentro de los huecos están al menos parcialmente encapsuladas por las cubiertas poliméricas internas.

12. El procedimiento de la reivindicación 9, que comprende además reticular las cubiertas externas expandidas.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el segundo componente polimerizable comprende estireno, metacrilato de metilo y/o acrilonitrilo.

45 14. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que las cubiertas externas expandidas, el agente de acoplamiento, el primer componente polimerizable y las partículas inorgánicas se definen como en cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

15. Una composición de revestimiento que comprende la dispersión acuosa de la reivindicación 1.

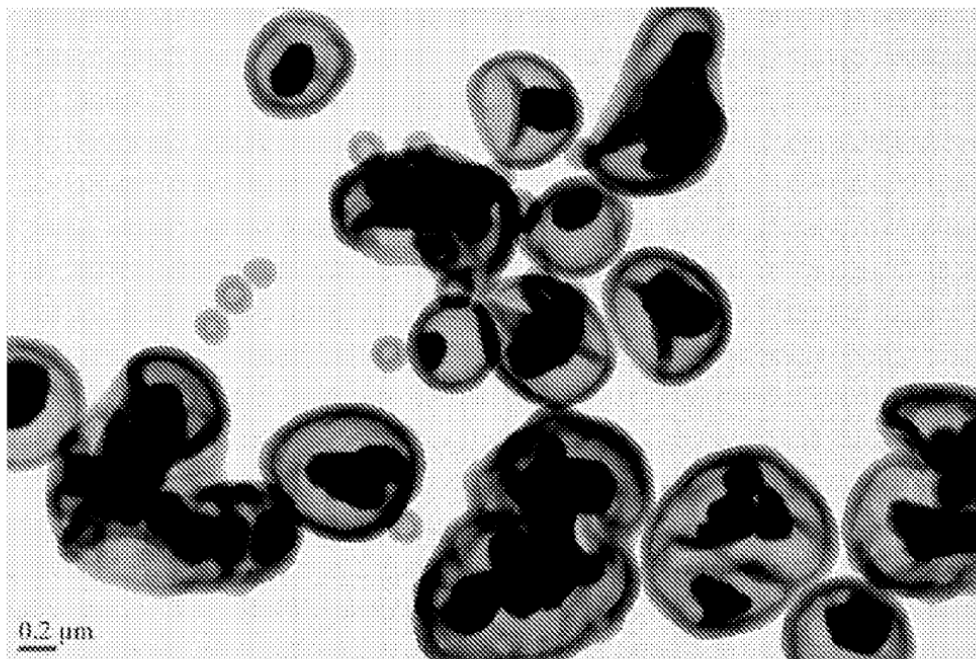


FIG. 1

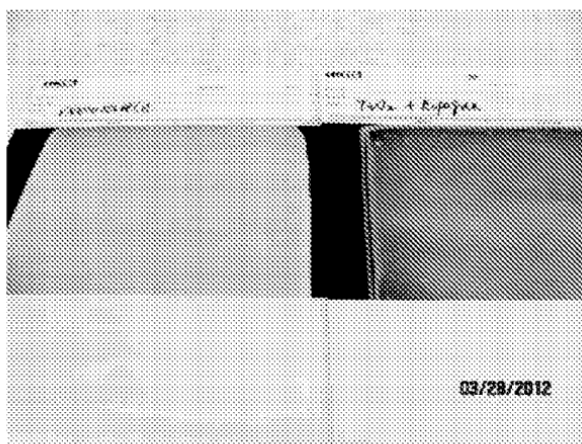


FIG. 2A

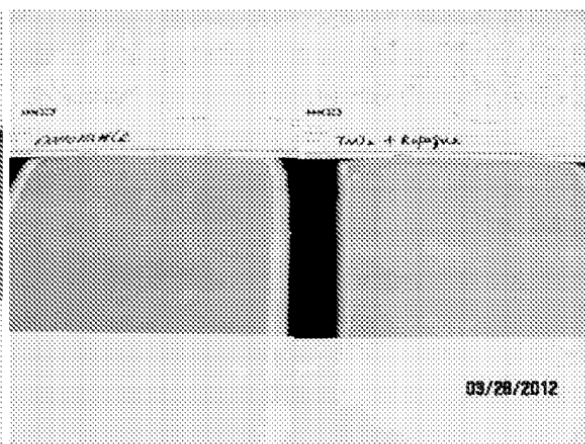


FIG. 2B