

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 620**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2011 PCT/EP2011/050953**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11092152**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2011 E 11701656 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2528975**

54 Título: **Composición de revestimiento que comprende partículas que contienen carbonato cálcico submicrométrico, proceso para prepararla y uso de partículas que contienen carbonato cálcico submicrométrico en composiciones de revestimiento**

30 Prioridad:

**30.07.2010 US 400648 P**  
**26.01.2010 EP 10151721**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK, A. C.;**  
**GYSAU, DETLEF;**  
**SAUNDERS, GEORGE y**  
**MCJUNKINS, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 637 620 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

5 Composición de revestimiento que comprende partículas que contienen carbonato cálcico submicrométrico, proceso para prepararla y uso de partículas que contienen carbonato cálcico submicrométrico en composiciones de revestimiento

10 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento brillantes y opacificantes que comprenden partículas que contienen CCNMS. La invención se refiere además a un proceso para preparar una composición de revestimiento brillante y opacificante que emplea carbonato cálcico molido natural submicrométrico y al uso de dicho carbonato en composiciones de revestimiento brillantes y opacificantes.

15 Los pigmentos minerales se utilizan ampliamente en sistemas de revestimiento, no solamente para disminuir los costos de formulación sino además para mejorar ciertas propiedades de la formulación de revestimiento, durante su preparación o almacenamiento, o durante o después de su aplicación a un sustrato. En el campo de las formulaciones de pinturas, los sistemas de revestimiento casi invariablemente emplean dióxido de titanio.

20 En el contexto de las aplicaciones de pinturas, los pigmentos con índice de refracción de al menos 2,5 son altamente apreciados. Un pigmento especialmente preferido a este respecto es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), particularmente cuando se encuentra en la forma rutilo que tiene un índice de refracción del 2,7 (Light Scattering by Pigmentary Rutile in Polymeric Films, Richard A. Slepety, William F. Sullivan Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1970, 9 (3), pp 266-271) para proporcionar un poder de ocultamiento o de opacidad significativo. Es muy conocido que los pigmentos de dióxido de titanio comercializados para su uso en la formulación de pinturas presentan una estrecha distribución del tamaño de partículas junto con un diámetro de partículas mediano entre 0,2 y 0,6  $\mu\text{m}$ , dependiendo del material y del método de medición del tamaño medio de partículas. De manera semejante se emplean el sulfuro de zinc y el óxido de zinc.

30 El dióxido de titanio adolece, sin embargo, de tener un costo relativamente elevado, dando como resultado el deseo continuo de encontrar pigmentos de bajo costo que reemplacen parcialmente al  $\text{TiO}_2$ , que no se traduzcan en una reducción de las propiedades ópticas y de otras propiedades de la composición de revestimiento.

La patente WO 2005/083016 describe una composición de pintura que comprende un pigmento blanco. En caso de que el pigmento blanco es  $\text{TiO}_2$ , la pintura incluye al menos otro pigmento blanco que no es  $\text{TiO}_2$ , tal como carbonato cálcico, en el que la distribución del tamaño de partículas para el carbonato cálcico es superior a 1  $\mu\text{m}$ .

35 La patente WO 2009/137504 describe una composición de revestimiento que tiene una concentración de pigmentos total entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 70 % en volumen de la composición seca (CVP). El pigmento puede ser  $\text{TiO}_2$ , y la composición comprende además un diluyente tal como carbonato cálcico. Sin embargo, no se mencionan ni el tamaño de partículas del carbonato cálcico ni la concentración crítica en volumen del pigmento (CCVP).

40 La patente de EE.UU 3.838.085 describe una composición de pintura con un CVP entre aproximadamente el 15 % y el 80 %. El pigmento incluye una mezcla de dióxido de titanio, caolín y carbonato cálcico, en el que el tamaño de las partículas del carbonato cálcico no se menciona.

45 Ninguno de los anteriores documentos o la técnica anterior citada en el presente documento menciona o sugiere el uso de carbonato cálcico molido natural submicrométrico.

50 La patente GB1404564 describe pinturas y pigmentos rellenos con carbonato cálcico natural ultrafino, en donde dicho carbonato cálcico natural tiene un diámetro de partículas de 0,5 a 4  $\mu\text{m}$  y se emplea para reemplazar parcialmente al dióxido de titanio. En este caso, Imerys ha comercializado Polcarb del que se dice que es adecuado para formulaciones de pinturas brillantes, que tiene un tamaño medio de partículas de 0,9  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, dichos productos de carbonato cálcico naturales no permiten el reemplazo de una parte de  $\text{TiO}_2$  en una formulación de pintura brillante que tenga una concentración en volumen del pigmento por debajo de la concentración crítica del volumen del pigmento, sin una pérdida de brillo u opacidad.

55 Para el propósito de la presente invención, la concentración en volumen del pigmento (CVP) se entiende que se refiere a la fracción, expresada en %, del volumen del pigmento con relación al volumen total del pigmento más los otros componentes de la formulación, es decir, tiene en cuenta el volumen del pigmento con relación al volumen de la formulación total en el revestimiento final (secado; es decir, excluyendo agua u otro disolvente).

60 La concentración crítica en volumen del pigmento (CCVP) se define como la concentración en volumen del pigmento como en la que, si se excede, el componente de resina de la formulación de revestimiento ya no es suficiente para revestir totalmente todas las partículas del pigmento en un revestimiento. Es bien sabido que por encima de la CCVP, las formulaciones proporcionan generalmente un acabado mate. En contraste, las formulaciones de pinturas brillantes emplean una CVP que está por debajo de la CCVP.

65

La patente de EE.UU. 5.171.631 describe una composición de revestimiento para desarrollar ocultamiento sobre un sustrato adecuado, teniendo la composición de revestimiento una concentración en volumen del pigmento (CVP) hasta una concentración crítica en volumen del pigmento (CCVP) y un sistema de pigmentos que comprende aproximadamente 70-98% en volumen de dióxido de titanio y aproximadamente 2-30% en volumen de un pigmento espaciador/diluyente de trihidrato de aluminio (THA) que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 0,2 micrómetros. La Figura 1 de la patente de EE.UU. 5.171.631 muestra un valor de la relación  $d_{98}/d_{50}$  de aproximadamente 2,7, que corresponde a una distribución del tamaño de partículas relativamente estrecha. Aunque se establece que, siempre que este THA tenga un tamaño mediano de partículas y una distribución del tamaño de partículas generalmente similares al tamaño mediano de partículas y a la curva de distribución del tamaño de partículas de  $\text{TiO}_2$ , una porción de  $\text{TiO}_2$  puede ser reemplazada por un volumen igual de THA sin pérdida del poder de ocultamiento. La Figura 2 de la patente de EE.UU. 5.171.631 muestra que las formulaciones de pintura que comprenden THA- $\text{TiO}_2$  generalmente no pueden conseguir los mismos valores de opacidad que la formulación de la pintura de control que comprende  $\text{TiO}_2$  solo.

El carbonato cálcico natural molido (GCC), contrariamente a su correspondiente sintético, el carbonato cálcico precipitado (CCP), adolece generalmente de una ancha distribución del tamaño de partículas y de formas de las partículas irregulares. Realmente, como el carbonato cálcico natural molido se prepara moliendo piedras que contienen calcita, mármol, greda o caliza obtenidas de minería, es difícil asegurar que estas piedras sean fraccionadas finalmente para formar partículas finas que tengan un tamaño de partícula muy uniforme.

En contraste, el CCP se forma por un proceso de acumulación de cristales alrededor de sitios de nucleación. El control de la nucleación y del desarrollo del tamaño de partículas, particularmente en el dominio del tamaño inferior a unos cuantos micrómetros, durante la precipitación del CCP, ha llegado a ser, durante el trascurso de los años, una ciencia muy estudiada, y están ahora disponibles ampliamente partículas de CCP que tienen tamaños y formas pequeñas y muy uniformes. Como en la patente de EE.UU. 5.171.631, se conocen las ventajas de emplear un producto de tamaño de partículas uniforme como el espaciador de dióxido de titanio. En este campo, la compañía Specialty Minerals anuncia Albafil PCC, una calcita prismática fina de 0,7 micrómetros y una gama de diversos CCP ultrafinos o nanométricos, a saber Calofort S PCC, Calofort U PCC, Ultra-P-flex PCC y Multifex MM PCC, teniendo cada uno un diámetro mediano de 0,07 micrómetros, afirmando que el carbonato cálcico precipitado (CCP) se usa más comúnmente en la pintura como un diluyente para el dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$ . Las partículas de CCP pequeñas y distribuidas estrechamente ayudan a espaciar las partículas de  $\text{TiO}_2$  individuales y aumentar su poder de ocultamiento.

En vista de las enseñanzas anteriores de la técnica anterior, fue notable que la firma solicitante encontrara que un carbonato cálcico natural molido que es más fino que los productos de carbonato cálcico natural molido, previamente ofrecidos en este campo, pudiera ser utilizado como un reemplazo o un pigmento complementario para pigmentos con un índice de refracción de al menos 2,4, especialmente el  $\text{TiO}_2$ , incluso en el caso en el que este carbonato cálcico natural molido se caracterice por una distribución de tamaño de partículas relativamente ancha y/o un diámetro mediano que sea diferente del que tiene el pigmento a reemplazar. En contraste con los resultados de la patente de EE.UU. 5.171.631 conseguidos con el THA, el carbonato cálcico natural molido empleado en la presente invención no solamente mantiene de manera más completa el brillo y la opacidad de la formulación de la pintura cuando se utiliza para reemplazar parte del pigmento de formulación tal como  $\text{TiO}_2$  a una CVP constante, sino que puede conducir aún a una mejora en el brillo y/o la opacidad.

Un primer objeto de la presente invención es por consiguiente una composición de revestimiento que tiene un brillo y opacidad igual o incluso mejorado que la composición de pigmentos con un índice de refracción de al menos 2,5, pero en el que el contenido de este pigmento se reduce al mismo CVP.

La solución de este problema de acuerdo con la presente invención es una composición de revestimiento que tiene una concentración en volumen de pigmentos (CVP) del 5 % en volumen hasta la concentración crítica en volumen del pigmento (CCVP), que comprende al menos un carbonato cálcico natural molido que tiene un diámetro mediano de volumen  $d_{50}$  de entre 0,05 y 0,3  $\mu\text{m}$  (de ahora en adelante carbonato cálcico molido natural submicrométrico, CCNMS), y al menos un pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5, y al menos una resina.

Para el propósito de la presente solicitud, la CCVP se determina de acuerdo con el método de medición dado en el apartado de ejemplos más adelante.

Para el propósito de la presente invención, el diámetro mediano ( $d_{50}$  (Mal)) y el  $d_{98}$  (Mal) se miden de acuerdo con el método de medición Malvern dado en el apartado de ejemplos más adelante.

En este respecto, los valores  $d_{50}$  y  $d_{98}$  definen los diámetros, de las cuales al 50 % en volumen de las partículas medidas tienen un diámetro inferior que el  $d_{50}$ , y de las cuales al 98 % en volumen de las partículas medidas tienen un diámetro inferior que el valor  $d_{98}$ , respectivamente.

Preferiblemente, la composición de revestimiento tiene una CVP de 10 a 30% en volumen, más preferiblemente del 15 al 25 % en volumen, incluso más preferiblemente del 17 al 21 % en volumen, por ejemplo, el 19 % en volumen.

Preferiblemente, dicho CCNMS tiene un volumen de diámetro mediano  $d_{50}$  de entre 0,08 y 0,3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de entre 0,1 y 0,2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,15  $\mu\text{m}$ .

5 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, no solo se prefiere usar partículas submicrónicas, sino también es posiblemente ventajoso usar partículas de CCNMS que tienen un diámetro de volumen mediano  $d_{50}$  en el intervalo nanométrico inferior.

10 En una realización, dicho CCNMS tiene una relación  $d_{98}/d_{50}$  (Mal) mayor de 3. Como se ha indicado anteriormente y en contraste con la técnica anterior, este carbonato cálcico natural molido, en una realización opcional, puede tener una distribución de tamaño de partículas que es ancha y distinta de la distribución de tamaño de partículas de dicho pigmento, que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5 empleado en la composición. Realmente, incluso puede ser considerada una distribución de tamaño de partículas bi- o multi-modal del CCNMS.

15 Como se muestra en los ejemplos de la sección a continuación, no es necesario que dicho CCNMS tenga un diámetro de volumen mediano  $d_{50}$  que sea equivalente al diámetro de volumen mediano  $d_{50}$  de dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor que o igual a 2,5, aunque esta realización no se excluye de la presente invención. El diámetro de volumen medio  $d_{50}$  de CCNMS puede diferir del diámetro de volumen mediano  $d_{50}$  de dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor que o igual que 2,5 hasta aproximadamente 0,4  $\mu\text{m}$ , preferiblemente hasta 0,3  $\mu\text{m}$ , especialmente hasta 0,2  $\mu\text{m}$ .

20 Además, como se muestra en el apartado Ejemplos más adelante, dicho CCNMS puede caracterizarse por una distribución del tamaño de partículas amplia e incluso no uniforme, con relación a la distribución de dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5, aunque nuevamente esto no excluye el caso en el que las distribuciones del tamaño de partículas del CCNMS y dicho pigmento que tienen un índice de refracción mayor o igual a 2,5, sean similares en su amplitud.

25 En una realización preferida, dicho CCNMS tiene un  $d_{98}$  inferior que o igual a 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior que o igual que 0,8  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente inferior que o igual que 0,6  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,5  $\mu\text{m}$  e incluso más preferiblemente inferior que o igual que 0,4  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 0,3  $\mu\text{m}$ .

30 Preferiblemente, dicho CCNMS tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,4 a 1,8, más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a 1,7, por ejemplo 1,6.

35 En otra realización preferida, dicho pigmento tiene un índice de refracción mayor que o igual que 2,5 es dióxido de titanio.

40 Si el pigmento que tiene un índice de refracción mayor que o igual que 2,5 es dióxido de titanio, es preferible que el dióxido de titanio: relación de peso de CCNMS es de 70:30 a 98:2, y es incluso más preferible que el dióxido de titanio: relación de peso de CCNMS es de 75:25 a 90:10, por ejemplo 88:12, más preferiblemente el dióxido de titanio: relación de peso de CCNMS es de 80:20 a 85:15.

45 En una realización alternativa, la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención además comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que comprende arcilla, talco, carbonato de magnesio, carbonato cálcico precipitado (CCP), sulfato de bario, mica y bentonita. En el caso en el que se emplea el carbonato de magnesio en combinación con el CCNMS, este puede estar en forma de una dolomita.

50 Es una realización especialmente preferida de la invención que el brillo y/o la opacidad de la composición de revestimiento de acuerdo con la invención es igual o mayor al brillo y/o la opacidad de la misma composición que emplea la misma cantidad de dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5, en lugar de dicho carbonato cálcico natural molido que tiene un  $d_{50}$  entre 0,05 y 0,3  $\mu\text{m}$ .

55 Para el propósito de la presente invención, el brillo de una composición de revestimiento aplicada a un sustrato se mide de acuerdo con el método de medición proporcionados en el apartado de ejemplos a continuación.

60 Para el propósito de la presente invención, la opacidad de la composición de revestimiento aplicada a un sustrato se mide de acuerdo con el método de medición proporcionados en el apartado de ejemplos a continuación.

65 En una realización preferida la composición de revestimiento de la presente invención se caracteriza en que el brillo de la composición que se aplica a un sustrato se encuentra en un intervalo de  $\pm 10\%$ , del brillo de una composición en la que el CCNMS se reemplaza completamente por dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor que o igual a 2,5 a un valor CVP constante en el intervalo del 5% en volumen hasta la CCVP.

Preferiblemente, el brillo de la composición de revestimiento de la presente invención que se aplica a un sustrato se encuentra en un intervalo de  $\pm 5\%$ , y más preferiblemente dentro del intervalo de  $\pm 3\%$ , del brillo de una composición en la que el CCNMS se reemplaza completamente por dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor que o igual a 2,5.

Alternativamente, el brillo de la composición que contiene CCNMS puede ser aumentado en al menos 1% con respecto al brillo de la composición en la que el CCNMS está completamente reemplazado por dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5. Con respecto a esta realización, el brillo de la composición que 40 contiene CCNMS es aumentado preferiblemente en al menos 5% con respecto al brillo de la composición en la que el CCNMS está completamente reemplazado por dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5.

En una realización preferida, dicho CCNMS esta dispersado con uno o más dispersantes. Se pueden utilizar dispersantes convencionales conocidos por los expertos. El dispersante puede ser aniónico, catiónico o no-iónico. 10 Un dispersante preferido es poli(ácido acrílico).

Dicha composición de revestimiento puede ser aplicada a una variedad de sustratos, incluyendo, aunque sin limitación, hormigón, madera, papel, metal y cartón.

En una realización preferida, dicha composición de revestimiento se aplica a un sustrato en una cantidad de modo que forme una capa que tenga un espesor entre 100 y 400 µm, preferiblemente de entre 100 a 350 µm, más preferiblemente de entre 150 a 300 µm, por ejemplo, entre 200 y 250 µm.

Después de la aplicación a un sustrato, dicha composición de revestimiento proporciona preferiblemente un brillo medido a 60° según DIN 67 530 de al menos el 70%, más preferiblemente de al menos el 75 %, especialmente al menos el 80 %.

Después de la aplicación a un sustrato, dicha composición de revestimiento proporciona preferiblemente una opacidad (relación de contraste) determinada según ISO 6504/3 de al menos el 95%, más preferiblemente al menos el 97%, especialmente al menos el 98%.

Dicha composición de revestimiento puede incluir además uno o más de los siguientes componentes seleccionados a partir del grupo que comprende: resinas tal como látex o aglutinantes a base de acrilato, preferiblemente en forma de una emulsión acuosa, pigmentos tales como dióxido de titanio, aditivos, tales como antiespumantes, espesante, 30 agentes para opacar, conservantes, abrillantadores ópticos, estabilizantes lumínicos y aditivos reológicos, tales como espesantes, dispersantes, disolventes tales como éteres de glicol y materiales de relleno, tales como pigmentos poliméricos de esferas huecas (Ropaque™).

Generalmente, cualquier aditivo, que puede utilizarse normalmente en revestimientos a base de agua, que son bien conocidos en la técnica, pueden utilizarse en la presente invención. Tales aditivos incluyen, pero no quedan limitados a aglutinantes, tales como látex, que puede estar basado en compuestos acrílicos puros, compuestos de estireno acrílico, compuestos de vinilo acrílico, estireno butadieno, etileno vinil acetato, vinil acetato, polivinil acetato, polímeros de almidón, etc.; alquídicos, por ejemplo, del agua reducida y tipos emulsionados, tal como aceite de soja, aceite de pino, que puede estar modificado con silicona, modificado con poliuretano, etc.; 40 poliuretanos, que pueden ser tanto libres de disolvente como que contienen disolvente.

Aditivos adicionales incluyen dióxido de titanio (rutilo o anatasa) y pigmentos comunes y/o materiales de relleno tales como óxido de zinc, sienita nefelínica, tierra de diatomeas, silicatos de aluminio, arcilla calcinada, arcilla plástica, arcilla lavada con agua, sulfato de bario, silicato de magnesio, cuarzo, mica, wollastonita, así como 45 pigmentos orgánicos y no orgánicos de color.

Aditivos adicionales, que pueden ser útiles en la presente invención incluyen disolventes tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, alcoholes minerales, nafta, glicoles de propileno y etileno, etc.; disolventes coalescentes tales como texanol, butilo carbitol, butil diglicol, butil de cellosolve, dietilenglicol de éteres mono metil/butil/hexil/etil, etc.; plastificantes tales como varios ftalatos, tales como ftalatos de dibutilo, dietilo, dioctilo, dimetilo, bencilo dialquilo, etc.; agentes anti-asentamiento, tales como arcillas de atapulgita, espesantes celulósicos (por ejemplo, HEC, HMEC, HMPC, etc); dispersantes, tales como poliacrilatos, que pueden ser sodio, amonio, y/o potasio neutralizado, y/o modificados hidrófilamente; tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos o no aniónicos; 50 modificadores reológicos tales como acrílicos asociativos y no asociativos, y poliuretanos; antiespumantes, que pueden ser a base de aceite mineral, basados a base de silicona, etc; biocidas, por ejemplo, aquellos utilizados comúnmente para la conservación en lata, mohicidas, por ejemplo, aquellos utilizados comúnmente para la resistencia al moho de pinturas secas; secantes, especialmente aquellas utilizados típicamente con alquídicos emulsificador/ alquídicos reducibles en agua; una amplia variedad de metales como cobalto, zinc, zirconio, calcio, manganeso, etc.; absorbente de UV, tales como aquellos utilizados típicamente en sistemas de cuidado UV o en algunos tintes y acabados para madera, estabilizadores tales como fotoestabilizadores a base de derivados de aminas, por ejemplo, aquellas típicamente utilizados bien en sistema de cuidado UV, o en algunos tintes y 60 acabados para materas en combinación con absorbentes de UV.

Aditivos adicionales, que pueden utilizarse en la presente invención, son cualquiera que pueda utilizarse en formulaciones de revestimiento y de pintura, y pueden encontrarse en libros de textos correspondientes y directrices conocidas por el experto en la técnica tal como VdL-Richtlinie "Bautenanstrichstoffe"(VdL-RL01/ junio 2004;

publicado por Verband derdeutschen Lackindustrie e.V.).

5 Preferiblemente, la composición de revestimiento tiene una viscosidad de viscosidad Brookfield de 200 a 500 mPa.s, más preferiblemente de 250 a 400 mPa's, por ejemplo 300 mPa's, medida de acuerdo con el método de medición 5 facilitado en el apartado Ejemplos más adelante.

Un objeto adicional de la presente invención reside en un proceso para preparar una composición de revestimiento de acuerdo con la invención.

10 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso para preparar una composición de revestimiento que tiene una CVP desde 5 % en volumen hasta la CCVP, caracterizado por las siguientes etapas:

- 15 a) se proporciona al menos un carbonato cálcico natural molido submicrométrico (CCNMS) que tiene un diámetro de partículas mediano  $d_{50}$  entre 0,05 y 0,3  $\mu\text{m}$ ;  
 b) al menos un pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5;c) dicho CCNMS de la etapa a) se mezcla con dicho pigmento de la etapa b).

20 y se proporciona al menos una resina y se mezcla con dicho CCNMS de la etapa a) y dicho pigmento de la etapa b).

Dicho CCNMS de la etapa a) puede ser proporcionado en forma de una suspensión acuosa, una dispersión acuosa o polvo seco. En una realización preferida, dicho CCNMS de la etapa a) se proporciona en forma de una suspensión o dispersión acuosa.

25 Dicha resina es preferiblemente un látex y/o un aglutinante a base de acrilato, estando dicho aglutinante a base de acrilato preferiblemente en forma de una emulsión acuosa.

30 Además, un tercer objeto de la presente invención es el uso de al menos un carbonato cálcico natural molido que tiene un diámetro partículas de volumen mediano  $d_{50}$  entre 0,05 y 0,3  $\mu\text{m}$  en una composición de revestimiento, que tiene una CVP en el intervalo de 5 % en volumen hasta la CCVP que comprende al menos un pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual que 2,5, y al menos una resina.

35 A este respecto, se prefiere que el brillo y/o la opacidad de la composición de la presente invención aplicado a un sustrato es igual o mayor que el brillo y/o la opacidad de una composición en el que el CCNMS está completamente remplazado por dicho pigmento que tiene un índice refractivo mayor que o igual a 2,5.

Otro objeto de la presente invención es una pintura que comprende la composición de revestimiento de la invención.

## 40 Ejemplos

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

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

### Distribución del tamaño de partículas (% en masa de las partículas con un diámetro < X) y diámetro mediano de granos $d_{50}$ y $c/g_{98}$ (diámetro en el cual el 98 % en vol. De partículas son más finas que $d_{98}$ ) de material en partículas.

50 El diámetro mediano ponderal de granos ( $d_{50}$  (Mal)) se evaluó usando un instrumento Malvern Mastersizer 2000 (Fraunhofer). El valor de  $d_{98}$ , medido usando un instrumento Malvern Mastersizer 2000 (Fraunhofer), indica un valor del diámetro tal que 98 % en volumen de las partículas tiene un diámetro menor que este valor.

### 55 Superficie específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

Los valores de la superficie específica BET se determinaron utilizando nitrógeno y el método de BET de acuerdo con ISO 9277.

### 60 Brillo de una superficie revestida

Los valores del brillo se miden a los ángulos indicados de acuerdo con la norma DIN 67 530 sobre las superficies pintadas preparadas con una abertura del aparato de revestimiento de 150 y 300  $\mu\text{m}$  sobre tarjetas de contraste.

**Relación de contraste (opacidad) de una superficie revestida**

Los valores de la relación de contraste se determinan de acuerdo con ISO 6504/3 a una velocidad de extensión de 7,5 m<sup>2</sup>/L.

**Viscosidad Brookfield de la suspensión o dispersión (mPa.s)**

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

**Concentración en volumen de pigmento (CVP, %)**

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

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

**Concentración crítica en volumen de pigmento (CCVP, %)**

La concentración crítica en volumen de pigmento es una concentración muy conocida utilizada ampliamente en la industria de pinturas. Se considera generalmente que representa el punto en el cual hay justamente la cantidad de resina suficiente para humectar las partículas de pigmento, en el cual la mezcla teóricamente exhibe cero porosidad (cf. e.g. "Estimation of Critical Pigment Volume Concentration in Latex Paint Systems Using Gas Permeation, Manouchehr Khorassani, Saeed Pourmahdian, Faramarz Afshar-Taromi, and Amir Nourhani, Iranian Polymer Journal 114(11), 2005,1000-1007). La CCVP y su método de medición de acuerdo con la norma ISO 4618 se analizan en el apartado 6.2.4 del libro titulado "Fuellstoff" de Detlef Gysau (Hannover: Vincentz Network 2005).

**Materiales:**

CCNMS

Las dispersiones del CCNMS utilizadas en los siguientes ejemplos son de carbonato cálcico molido natural (mármol de Vermont) que tiene el tamaño mediano de partículas  $d_{50}$  y las características del tamaño de partículas dados en la tabla siguiente.

CCNMS	Sólidos (%)	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Vol. %<1 μm	Vol. %<0,5 μm	Vol. %<0,2 μm	$d_{98}$ μm	$d_{50}$ μm	$d_{98}/d_{50}$
1	60	36,0	98,3	94,3	65,1	0,53	0,120	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

Dióxido de titanio

El dióxido de titanio empleado en los ejemplos siguientes consiste en 95% en peso de TiO<sub>2</sub> rutilo puro, debiéndose el peso restante a un tratamiento superficial con alúmina, zirconia y un agente de tratamiento superficial orgánico. Este pigmento se caracteriza por un diámetro de volumen mediano  $d_{50}$  de aproximadamente 0,55 μm y un  $d_{98}/d_{50}$  de 1,98, y se proporciona en forma de una pasta acuosa que tiene un contenido de sólidos del 75%. Por la formación de imágenes en un microscopio electrónico de exploración, parece que las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 0,2 a 0,25 μm. El índice de refracción del TiO<sub>2</sub> es 2,7.

**Ejemplo 1:**

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

Ejemplo	1	2	3	4
Comparación	CO	IN	IN	IN
(CO)/Invención (IN)				
Formulación de la composición de pintura				
Agua (g)	134	120	111	108,0

ES 2 637 620 T3

Ejemplo	1	2	3	4
Dispersante, copolímero hidrófilo, contenido de sólidos 50% (g)	6,4	6,5	6,5	6,5
Amoníaco, contenido activo 24% (g)	4	4	4	4
Mezcla de aceite mineral a base de parafinas que contiene silicona (g)	7	7	7	7
Espesante Rheotech 200 de Coatex (g)	15	15	15	15
Propilenglicol (g)	10	10	10	10
Butil-diglicol (g)	5	5	5	5
Éter n-butílico de dipropilenglicol (g)	10	10	10	10
Éster-alcohol de peso molecular = 216 g/mol (g)	9	9	9	9
Emulsión aglutinante de acrilato, contenido activo 48% (g)	550	557	557	557
TiO <sub>2</sub> (g)	250	218	218	218
CCNMS1 (g)		39		
CCNMS2 (g)			48	
CCNMS3 (g)				51
% de TiO <sub>2</sub> reemplazado por CCNMS	0	12,8	12,8	12,8
CVP (%) aprox.	21	21	21	21
Propiedades por aplicación de la formulación de pintura				
Relación de contraste a una tasa de extensión de 7,5 m <sup>2</sup> /L				
%	98,6	98,5	98,6	98,5
Brillo obtenido usando una abertura del aplicador de revestimiento 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 usando una abertura del aplicador de revestimiento de 300 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

Los resultados de la tabla anterior muestran que reemplazando una parte del TiO<sub>2</sub> por CCNMS de acuerdo con la invención, y teniendo valores  $d_{98}/d_{50}$  que varían de 2,4 a 5, da como resultado revestimientos que tienen esencialmente la misma opacidad (relación de contraste) que la formulación de comparación que tiene una CVP igual pero solamente TiO<sub>2</sub>. Se observa que los valores del brillo son equivalentes o mejorados con relación a la formulación de comparación que tiene una CVP igual pero solamente TiO<sub>2</sub>.

5

## REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento que tiene una concentración en volumen de pigmento (CVP) ( ) desde 5% en volumen hasta la (concentración crítica en volumen de pigmento (CCVP) **caracterizada por que** comprende
- 5
- al menos un carbonato cálcico natural molido submicrométrico (CCNMS) que tiene un diámetro mediano ( $d_{50}$ ) entre 0,05 y 0,3  $\mu\text{m}$  y,
  - al menos un pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5; y
  - al menos una resina.
- 10
2. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** dicha composición de revestimiento tiene una CVP de 10 a 30%, preferiblemente 15 a 25 % en volumen, más preferiblemente 17 a 21 % en volumen, por ejemplo 19 % en volumen.
- 15
3. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** dicho CCNMS tiene un diámetro de volumen mediano ( $d_{50}$ ) entre 0,08 y 0,3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,1 y 0,2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,15  $\mu\text{m}$ .
- 20
4. Composición de revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** dicho CCNMS tiene una  $d_{98}/d_{50}$  (Mal) mayor que 3.
- 25
5. Composición de revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** dicho CCNMS tiene un  $d_{98}$  menor o igual a 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor o igual a 0,8  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor o igual a 0,6  $\mu\text{m}$ , y aún más preferiblemente menor o igual a 0,4  $\mu\text{m}$ , y, por ejemplo, es 0,3  $\mu\text{m}$ .
- 30
6. Composición de revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5 es dióxido de titanio.
- 35
7. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** si el pigmento es dióxido de titanio, el dióxido de titanio: la relación de peso de CCNMS es 70:30 a 98:2, preferiblemente de 75:25 a 90:10, por ejemplo, 88:12, más preferiblemente 80:20 a 85:15.
- 40
8. Composición de revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** el brillo de la composición aplicado a un sustrato se encuentra en un intervalo de  $\pm 10$  %, preferiblemente dentro de un intervalo de  $\pm 5$  %, y más preferiblemente dentro de un intervalo de  $\pm 3$  %, con relación al brillo de la composición en la que el CCNMS está totalmente reemplazado por el pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5 a un valor de CVP constante en el intervalo de 5% en volumen hasta la CCVP
- 45
9. Composición de revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** el brillo de la composición que se aplica a un sustrato aumente en al menos un 1 %, preferiblemente en al menos un 5 %, con relación al brillo de la composición en la que el CCNMS está completamente reemplazado por un pigmento que tiene un índice mayor que o igual que 2,5.
- 50
10. Proceso para preparar una composición de revestimiento que tiene una CVP desde 5% hasta la CCVP, **caracterizado por que:**
- a) se proporciona al menos un carbonato cálcico natural molido submicrométrico (CCNMS) que tiene un diámetro de partículas de volumen mediano  $d_{50}$  entre 0,05 y 0,3  $\mu\text{m}$ ;
  - b) al menos un pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5;
  - c) se proporciona al menos una resina;
  - d) dicho CCNMS de la etapa a) se mezcla con dicho pigmento de la etapa b);
- 55
- y se proporciona al menos una resina y se mezcla con dicho CCNMS de la etapa a) y dicho pigmento de la etapa b).
- 60
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** dicho CCNMS de la etapa a) se proporciona en forma de una suspensión o dispersión acuosa.
- 65
12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, **caracterizado por que** dicha resina es un látex y/o un aglutinante a base de acrilato, estando dicho aglutinante a base de acrilato preferiblemente en forma de una emulsión acuosa.
13. Uso de al menos un carbonato cálcico natural molido que tiene un diámetro de volumen mediano  $d_{50}$  entre 0,05 y 0,3  $\mu\text{m}$ , en una composición que tiene una CVP en el intervalo desde 5% hasta la CCVP y que comprende al menos un pigmento que tiene un índice de refracción mayor que o igual que 2,5, y al menos una resina.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que el brillo y/o la opacidad de la composición aplicada a un sustrato es igual o mayor al brillo y/o la opacidad una composición en el que el CCNMS está

completamente reemplazado por dicho pigmento que tiene un índice de refracción mayor o igual a 2,5.

15. Hormigón, madera, papel, metal o cartón, **caracterizado por que** están revestidos con la composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

5 16. Pintura, **caracterizada por que** comprende la composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.