

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 619**

51 Int. Cl.:

<b>C09C 3/10</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/36</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/02</b>	(2006.01)
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)
<b>C09D 5/02</b>	(2006.01)
<b>C09D 7/12</b>	(2006.01)
<b>C09D 133/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 33/08</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014 PCT/FR2014/050549**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14147321**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014 E 14713548 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2976392**

54 Título: **Uso de una emulsión polimérica para el tratamiento superficial de partículas de materia mineral**

30 Prioridad:

**18.03.2013 FR 1352379**  
**20.03.2013 US 201361803550 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.09.2018**

73 Titular/es:

**COATEX (50.0%)**  
**35 rue Ampère**  
**69730 Genay, FR y**  
**OMYA INTERNATIONAL AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RUHLMANN, DENIS;**  
**GUERRET, OLIVIER;**  
**MONGOIN, JACQUES;**  
**MCJUNKINS, JOE;**  
**FOUAL, DJILLALI;**  
**FELLER, MARC y**  
**RENTSCH, SAMUEL**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

**ES 2 681 619 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

**Uso de una emulsión polimérica para el tratamiento superficial de partículas de materia mineral**

5

**CAMPO DE LA INVENCION**

10 La presente invención se refiere al uso de una nueva emulsión acuosa polimérica para el tratamiento superficial de partículas de materia mineral.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15

20 En general, las partículas de materia mineral se usan como una carga inorgánica en una variedad de aplicaciones, y especialmente en formulaciones para pinturas. Las formulaciones para pinturas también comprenden varios de otros constituyentes que tienen cada uno una función definida dentro de la formulación, y especialmente espesantes, cuya función es controlar la reología de las formulaciones, tanto en la etapa de su fabricación como durante su transporte, su almacenamiento, o en el transcurso de su implementación. La diversidad de las restricciones prácticas dentro de cada una de estas etapas hace una multiplicidad de diferentes comportamientos reológicos.

25 Existe una amplia variedad de espesantes para pintura.

Entre estos espesantes, se pueden mencionar los espesantes naturales a base de celulosa tipo HEC (hidroxietilcelulosa). También se puede hacer mención de espesantes llamados espesantes "asociativos", y en particular los espesantes asociados de naturaleza acrílica, descritos especialmente en los documentos EP 0 577 526 A1, EP 1 778 797 A1, EP 2 108 007 A1, EP 2 114 378 A 1, EP 2 303 982 A1, FR 2 950 061 A1 y FR 2 956 862 A1.

30 El documento US 2011 0107803 se refiere a una formulación acuosa de pigmento y un agente dispersante o una mezcla de agentes dispersantes. Se mencionan los agentes dispersantes de copolímeros de ácido acrílico, metacrilato y cadenas hidrófobas alcoxiladas.

40 El documento WO 2010 001206 describe el uso, como agente espesante de una formulación acuosa, de un copolímero hidrosoluble o soluble en álcali especialmente preparado a partir de ácido metacrílico, acrilato de etilo, un monómero hidrófobo y dimetacrilato de etilenglicol como agente de entrecruzamiento.

45 Los espesantes HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o Emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas) se añaden tradicionalmente al final de la formulación de las pinturas (post-adición) o como alternativa e dos etapas (al inicio de la formulación, en la etapa de empaste y post-adición). De hecho el formulador de la pintura intenta obtener convencionalmente una viscosidad suficientemente alta durante el empaste, y para poder lograr esto puede añadir alguno o todo del espesante durante el empaste. Con el propósito de simplificar el procedimiento de fabricación, el formulador está dispuesto a considerar cualquier solución que permita obtener altas viscosidades sin necesidad de agregar aditivos.

50 Actualmente existe una demanda por parte de los formuladores para simplificar el trabajo de formular pinturas. De manera similar, por razones de costo, ese requiere reducir la cantidad de aditivos en las formulaciones.

55 Este es el contexto de la presente invención.

Más específicamente, un objetivo de la presente invención es el uso de una emulsión acuosa polimérica espesante para tratamiento superficial de partículas de materia mineral.

60 Al hacerlo, simplifica el trabajo del formulador de pintura al eliminar un compuesto que tiene que ser introducido.

65 Además, los inventores observaron que mediante el uso de las partículas tratadas superficialmente de materia mineral, fue posible reducir la cantidad total de espesantes requerida, con respecto a la introducción independiente de partículas de materia mineral y luego de espesante, mientras se conserva el mismo perfil reológico.

Además, los inventores observaron que los valores de brillo de pinturas que contienen partículas tratadas

de manera mineral de este tipo eran muy ampliamente mejorados con relación a las pinturas en las cuales las partículas de materia mineral se introdujeron independientemente del espesante.

5 La emulsión acuosa polimérica usada en el contexto de la presente invención ha sido el objeto de dos solicitudes de patente presentadas a nombre de COATEX, con los números WO 2013/064761 y WO 2013/064763.

10 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

Emulsión acuosa para tratamiento superficial de partículas de materia mineral:

15 Un primer objetivo de la presente invención es el uso de una emulsión acuosa polimérica para el tratamiento superficial de partículas de materia mineral.

20 En el contexto de la presente invención, y para todos los objetivos reclamados, la emulsión acuosa polimérica usada para tratar las partículas de materia mineral se obtienen mediante la polimerización de:

- i) al menos monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- ii) al menos uno de los monómeros de acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo
- iii) al menos un monómero que tiene al menos un grupo hidrófobo, el grupo hidrófobo de estos monómeros comprende entre 6 y 100 átomos de carbono, y que tiene una fórmula (II):



en la que:

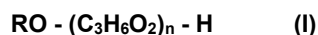
- 30 - A representa una cadena polimérica que consiste en:
  - m unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$  con  $\text{R}_1$  representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y m que varía de 0 a 150,
  - 35 - p unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  con  $\text{R}_2$  representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y p que varía de 0 a 150,
  - n unidades de óxido de etileno con n que van de 0 a 150,

40 en donde  $m + n + p > 4$  y en donde las unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ , las unidades de óxido de alquileo de fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  y las unidades de óxido de etileno son en bloque, alternas o estadísticas;

- 45 -  $\text{R}'$  representa un radical que contiene un grupo funcional insaturado polimerizable, seleccionado del grupo que consiste en ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, ésteres itacónicos, ésteres crotonicos, acrluretano, metacriluretano,  $\alpha\text{-}\alpha'$  dimetilisopropenilbenciluretano, aliluretano, alil éteres, vinil éteres, amidas e imidas; y
- $\text{R}''$  representa una cadena de hidrocarburo lineal, ramificada o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido, que comprende de 6 a 100 átomos de carbono;

50 en presencia, durante dicha polimerización de:

iv) al menos un poliglicerol de fórmula:



en la que:

- 60 - R representa hidrógeno, un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo éster funcionizado por un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, y
- n- representa un número entero o decimal mayor que 1, y

65 v) al menos un tensioactivo aniónico.

Por "al menos uno de los monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico" (monómero i)) significa que la

emulsión comprende al menos algunos monómeros de ácido acrílico, por lo menos algunos monómeros de ácido metacrílico, o al menos una mezcla de monómeros de ácido acrílico y ácido metacrílico. La emulsión puede comprender además otros monómeros, especialmente otros monómeros aniónicos que tengan una función vinilo polimerizable y un grupo carboxilo.

5

De acuerdo con una realización de la presente invención, la emulsión comprende monómeros de ácido metacrílico exclusivamente como monómeros aniónicos que tienen una función vinilo polimerizable y un grupo carboxilo.

10 Por "al menos algunos monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo" (monómero ii) significa que la emulsión comprende al menos algunos monómeros de acrilato de alquilo, por lo menos algunos monómeros de metacrilato de alquilo, o al menos una mezcla de monómeros de acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo. La emulsión puede comprender además otros monómeros, especialmente otros monómeros hidrófobos no iónicos que tengan una función vinilo polimerizable. Entre estos, se pueden  
15 mencionar ésteres, amidas o nitrilos de ácidos acrílicos o metacrílicos, tales como por ejemplo acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona o vinilcaprolactama.

Por "alquilo" se refiere a un grupo  $C_mH_{2m+1}$  lineal o ramificado, en el cual m es de 1 a 10, por ejemplo de 1 a 6, o de 1 a 3 ó 1 a 2.

20

De acuerdo con una realización de la presente invención, la emulsión comprende exclusivamente monómeros hidrófobos no iónicos que tienen una función vinílica polimerizable, monómeros de acrilatos de etilo.

25 Por "al menos monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, el grupo hidrófobo de estos monómeros tiene entre 6 y 100 átomos de carbono" (monómeros iii) significa que la emulsión acuosa polimérica comprende monómeros que poseen en particular un grupo hidrófobo compuesto de 6 a 100 átomos de carbono.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, el grupo hidrófobo de los monómeros iii) representa una cadena hidrocarburo lineal, ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, o un grupo arilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que comprende de 6 a 100 átomos de carbono.

35 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el grupo hidrófobo de los monómeros iii) representa una cadena hidrocarburo lineal o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, por ejemplo de 6 a 30 átomos de carbono o de 6 a 20 átomos de carbono.

40 Según otra realización más, el grupo hidrófobo de los monómeros iii) representa un grupo arilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que comprende de 6 a 100 átomos de carbono, como por ejemplo de 6 a 60 átomos de carbono o de 6 a 50 átomos de carbono.

45 Según otra la invención, los monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo en el cual el grupo hidrófobo posee entre 6 y 100 átomos de carbono (monómeros iii)), los cuales constituyen la emulsión acuosa obtenida por polimerización, tienen una fórmula (II):



50 en la que:

- A representa una cadena polimérica compuesta de:
  - 55 - m unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-CH_2CHR_1O-$  en donde  $R_1$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y m es de 0 a 150,
  - p unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-CH_2CHR_2O-$  en donde  $R_2$  comprende un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y p que varía de 0 a 150,
  - 60 - n unidades de óxido de etileno en donde n varía de 0 a 150, en donde  $m+n+p > 4$  y en donde las unidades de óxido de alquileo de la fórmula:
    - 65  $-CH_2CHR_1O-$ , las unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-CH_2CHR_2O-$  y las unidades de óxido de etileno están en bloque, alternas o aleatoriamente;
- R' representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable seleccionada del grupo que consiste en ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, ésteres

itaónicos, ésteres crotónicos, acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, éteres alílicos, éteres vinílicos, amidas e imidas; y

- 5 - R" representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, o un grupo arilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que comprende de 6 a 100 átomos de carbono.

De acuerdo con una realización de la presente invención, los monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo en el cual el grupo hidrófobo posee entre 6 y 100 átomos de carbono (monómeros iii)), los cuales constituyen la emulsión acuosa obtenida por polimerización, tienen una fórmula (II):

**R'-A-R"** (II)

15

en la que:

- A representa una cadena polimérica compuesta de:
- 20 - m' unidades de óxido de propileno de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ , en donde R<sub>1</sub> representa un grupo metilo, y m es de 0 a 150,
- n unidades de óxido de etileno en donde n va de 0 a 150,
- 25 - p es igual a 0,
- en donde  $m+n+p > 4$  y en donde las unidades de óxido de propileno y las unidades de óxido de etileno están presentes en bloque, alternas o aleatoriamente;
- 30 - R' representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable seleccionada del grupo que consiste en ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, ésteres itaónicos, ésteres crotónicos, acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, éteres alílicos, éteres vinílicos, amidas e imidas; y
- 35 - R" representa una cadena de hidrocarburos lineal o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, o un grupo arilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que comprende de 6 a 100 átomos de carbono.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el grupo R' en el monómero R'-A-R" de la fórmula (II) representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable que pertenece al grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itaónicos o crotónicos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el grupo R" en el monómero R'-A-R" de la fórmula (II) representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, tal como por ejemplo de 6 a 30 átomos de carbono o de 6 a 20 átomos de carbono.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, en el monómero R'-A-R" de la fórmula (II):

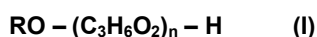
- 50 - R' representa un radical que contiene un grupo funcional polimerizable que pertenece al grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itaónicos o crotónicos, y
- R" representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, como por ejemplo de 6 a 30 átomos de carbono o de 6 a 20 átomos de carbono.

55 De acuerdo con otra realización de la presente invención, en el monómero R'-A-R" de la fórmula (II):

- A representa una cadena polimérica compuesta de:
- 60 - m unidades de óxido de propileno de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ , en donde R<sub>1</sub> representa un grupo metilo, y m es de 0 a 150,
- n unidades de óxido de etileno en donde n va de 0 a 150,
- 65 - p es igual a 0,
- en donde  $m+n+p > 4$  y en donde las unidades de propileno y las unidades de óxido de etileno están presentes en bloque, alternas o aleatoriamente,

- R' representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable que pertenece al grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos o crotónicos, y
- 5        - R" representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono.

En consecuencia, la emulsión usada en el contexto de la presente invención se obtiene por polimerización de las al menos tres categorías diferentes de monómeros indicadas anteriormente, en presencia, durante la polimerización, de, en particular, un poliglicerol de la siguiente fórmula (I):



15

en la cual:

- R representa hidrógeno, un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo éster funcionalizado con un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, y
- 20        - n representa un número entero o decimal mayor que 1.

En el contexto de la presente invención, el poliglicerol de la fórmula (I) se usa "durante la polimerización". Por lo tanto no es una cuestión de añadir el poliglicerol a la solución polimérica después de la polimerización. La razón es que los inventores han demostrado que esta es una característica importante durante la fabricación de la emulsión usada en el contexto de la presente invención. A este respecto, se puede hacer referencia a las dos solicitudes de patente presentadas a nombre de COATEX con los números WO 2013/064761 y WO 2013/064763.

30

Por "poliglicerol" se entiende un compuesto cuyo grado de polimerización es mayor que 1, siendo posible que este grado sea un número entero o un número decimal. El término "poliglicerol" abarca digliceroles, trigliceroles, etc.

Por un "grupo carbono" se entiende una cadena que contiene carbono saturada o insaturada. Esta cadena puede comprender en particular uno o más dobles enlaces.

De acuerdo con una realización de la presente invención, R representa un grupo carbono insaturado que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono.

40

De acuerdo con una realización de la presente invención, R representa un grupo carbono insaturado que comprende un solo doble enlace y entre 8 a 22 átomos de carbono.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, R representa un grupo carbono insaturado que comprende un solo doble enlace y entre 15 a 22 átomos de carbono.

45

En el contexto de la presente invención, n significa el grado promedio de polimerización. Este es un número entero o un número decimal mayor que 1.

De acuerdo con una realización de la presente invención, n representa un número entero o decimal entre 1 y 10.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, n representa un número entero o decimal entre 1 y 6, como por ejemplo un número entero igual a 2 o igual a 4.

55

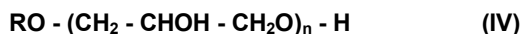
De acuerdo con una realización de la presente invención, un poliglicerol de la fórmula (I) es tal que:

- R representa un grupo carbono insaturado que comprende un solo doble enlace y entre 8 a 22 átomos de carbono, y
- 60        - n representa un número entero o decimal entre 1 y 8.

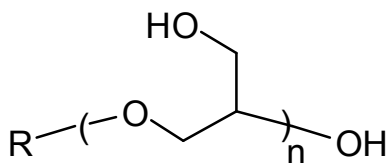
La fórmula (I) para el poliglicerol utilizado durante la polimerización puede declinarse en las siguientes formas:

65





5 Alternativamente, la fórmula (III) se representa de la siguiente manera:



10 En consecuencia, la unidad repetida en la fórmula (I), en otras palabras la unidad  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , puede adoptar las siguientes formas:  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{O}$  (unidad repetida de la fórmula (IV)) o  $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{-CH}_2\text{O}$  (unidad repetida de la fórmula (III)).

15 En los compuestos de la fórmula (III) y (IV), R y n son como se definió anteriormente (definición general y varias realizaciones).

En consecuencia:

- 20 - R representa hidrógeno, un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo éster funcionarizado por un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, y
- n representa un número entero o decimal mayor que 1.

25 La polimerización también tiene lugar en presencia de un tensioactivo aniónico (compuesto v)).

De acuerdo con una realización de la presente invención, éste al menos un tensioactivo v) se selecciona de dodecilsulfato de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio y dodecilmencensulfonato de sodio.

30 La polimerización puede por lo tanto tener lugar en presencia de otros tensioactivos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la polimerización (etapa a)) tiene lugar en presencia de un tensioactivo no iónico adicional que es diferente del compuesto iv).

35 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la polimerización (etapa a)) tiene lugar en presencia de un tensioactivo no iónico adicional que es diferente del compuesto iv) seleccionado de polioxietilenglicol y éteres de alcohol graso y de ésteres polioxietilenglicólicos.

40 De acuerdo con una realización de la invención, la etapa de polimerización comprende las siguientes subetapas:

- a1) se introduce en un reactor de síntesis el agua y luego los compuestos iv) y v),
- a2) el reactor de síntesis se calienta a una temperatura de al menos  $60^\circ\text{C}$ ,
- 45 a3) se introducen los compuestos iniciadores de polimerización en un reactor de síntesis, y
- a4) se introducen en un reactor de síntesis los monómeros i), ii) e iii), opcionalmente agua adicional, uno o más de otros compuestos v) y/o un agente de transferencia de cadena.

50 Por "compuestos iniciadores de polimerización" o como alternativa o equivalentemente, un "sistema iniciador de polimerización" se refiere a un sistema capaz de iniciar la polimerización de los monómeros. Convencionalmente éste es un compuesto químico que tiene la capacidad de generar radicales libres.

55 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el sistema iniciador de polimerización se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, persulfatos de sodio, persulfatos de potasio, persulfatos de amonio, metabisulfitos de sodio, metabisulfitos de potasio, metabisulfitos de amonio, hidroperóxidos y una mezcla de al menos dos de estos compuestos.

60 De acuerdo con una realización de la presente invención, un mercaptano RSH se usa como agente de transferencia de cadena para la polimerización de los monómeros. Un ejemplo es n-dodecilmercaptano.

En el contexto de la presente invención, también se puede dar consideración a añadir ácido 2-acrilamido-2-

metilpropan sulfónico a la emulsión acuosa polimérica. Este compuesto puede ser añadido en la etapa a4) del procedimiento descrito anteriormente.

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, la emulsión acuosa polimérica implementa, con relación al peso total de la emulsión acuosa polimérica:

i) de 20% a 60% en peso de monómero de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

10 ii) de 40% a 80% en peso de monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo,

iii) de 0.5% a 25% en peso de monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, el grupo hidrófobo tiene entre 6 y 100 átomos de carbono,

en presencia:

15

iv) de 0,1% a 10% en peso de al menos un poliglicerol de la fórmula (I), y

v) de 0,1% a 10% en peso de al menos un tensioactivo diferente del compuesto iv).

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, la emulsión acuosa polimérica implementa, con relación al peso total de la emulsión acuosa polimérica.

i) de 30% a 50% en peso de monómero de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

25 ii) de 50% a 70% en peso de monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo,

iii) de 5% a 15% en peso de monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, el grupo hidrófobo tiene entre 6 y 100 átomos de carbono,

en presencia de:

30

iv) de 1% a 8% en peso de al menos un poliglicerol de la fórmula (I), y

v) de 0,5% a 8% en peso de al menos un tensioactivo diferente del compuesto iv).

35

La emulsión acuosa polimérica descrita se caracteriza además porque tiene una masa molecular promedio en peso de entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol, medida por GPC.

40 De acuerdo con una realización, la emulsión acuosa polimérica descrita se caracteriza además porque tiene una masa molecular promedio en peso de entre 200.000 g/mol y 1.000.000 g/mol, como se mide por GPC.

Procedimiento para preparar partículas tratadas superficialmente:

45

Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar partículas tratadas superficialmente de materia mineral por medio de la emulsión acuosa polimérica mencionada anteriormente.

50 Más específicamente, un objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar partículas tratadas superficialmente de materia mineral, que comprende las etapas de:

a) preparar una emulsión acuosa polimérica mediante la polimerización de:

55

i) al menos algunos monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

ii) al menos algunos monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo,

60

iii) al menos algunos monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, el grupo hidrófobo de estos monómeros comprende entre 6 y 40 átomos de carbono, y teniendo una fórmula (II):

**R'-A - R'' (II)**

65

en la que:



- A representa una cadena polimérica que consiste en:

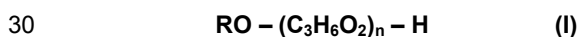
- 5
- m unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$  con  $\text{R}_1$  representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y m que varía de 0 a 150,
  - p unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  con  $\text{R}_2$  representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y p que varía de 0 a 150,
- 10
- n unidades de óxido de etileno con n que van de 0 a 150,

en donde  $m + n + p > 4$  y en donde las unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ , las unidades de óxido de alquileo de fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  y las unidades de óxido de etileno son en bloque, alternas o estadísticas;

- 15
- $\text{R}'$  representa un radical que contiene un grupo funcional insaturado polimerizable, seleccionado del grupo que consiste en ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, ésteres itacónicos, ésteres crotonícos, acrluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetilisopropenilbenciluretano, aliluretano, alil éteres, vinil éteres, amidas e imidas; y
- 20
- $\text{R}''$  representa una cadena de hidrocarburo lineal, ramificada o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido, que comprende de 6 a 100 átomos de carbono;

25 en presencia, durante la polimerización, de:

iv) por lo menos un poliglicerol de la fórmula:



en la cual:

- 35
- R representa hidrógeno, un grupo carbono que tiene entre 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo éster funcionizado con un alquilo que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, y
  - n representa un número entero o decimal mayor que 1, y
- 40
- v) al menos un tensioactivo aniónico.
    - b) proporcionar partículas de materia mineral, y
    - c) poner en contacto las partículas de materia mineral de la etapa b) con la emulsión acuosa polimérica obtenida en la etapa a).
- 45

Toda la descripción detallada con respecto a la emulsión acuosa polimérica aplica aquí al procedimiento para preparar partículas de materia mineral.

50 En particular, las definiciones de los términos "por lo menos algunos monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico" (monómero i)), "al menos algunos monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo" (monómero ii)) y "por lo menos algunos monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, el grupo hidrófobo tiene entre 6 y 100 átomos de carbono" (monómero iii)) son idénticas a las definiciones dadas anteriormente con respecto al uso de la emulsión acuosa para tratar las partículas.

55 Partículas de materia mineral tratadas superficialmente:

60 Otro objetivo de la presente invención se refiere a partículas de materia mineral tratadas superficialmente por una emulsión acuosa polimérica, la emulsión polimérica habiendo sido obtenida mediante polimerización de:

- 65
- i) por lo menos algunos monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
  - ii) por lo menos algunos monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo,
  - iii) al menos algunos monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, el grupo hidrófobo de estos monómeros comprende entre 6 y 100 átomos de carbono, y teniendo una fórmula (II):

**R'-A - R" (II)**

en la que:

5

- A representa una cadena polimérica que consiste en:

10

- m unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}$  con  $\text{R}_1$  representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y m que varía de 0 a 150,
- p unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  con  $\text{R}_2$  representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y p que varía de 0 a 150,
- n unidades de óxido de etileno con n que van de 0 a 150,

15

en donde  $m + n + p > 4$  y en donde las unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ , las unidades de óxido de alquileo de fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  y las unidades de óxido de etileno son en bloque, alternas o estadísticas;

20

- R' representa un radical que contiene un grupo funcional insaturado polimerizable, seleccionado del grupo que consiste en ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, ésteres itacónicos, ésteres crotonicos, acrluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetilisopropenilbenciluretano, aliluretano, alil éteres, vinil éteres, amidas e imidas; y

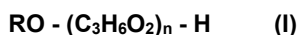
25

- R" representa una cadena de hidrocarburo lineal, ramificada o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido, que comprende de 6 a 100 átomos de carbono;

en presencia, durante dicha polimerización de:

30

iv) al menos un poliglicerol de fórmula (I):



en la cual:

35

- R representa hidrógeno, un grupo alquilo que tiene entre 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo éster funcionarizado por un grupo alquilo que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, y

40

- n representa un número entero o decimal mayor que 1, y

v) al menos un tensioactivo aniónico.

45

Toda la descripción detallada con respecto a la emulsión acuosa polimérica aplica en el presente caso a las partículas de materia mineral tratadas por medio de esta emulsión.

De acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas tratadas de materia mineral se seleccionan del grupo que consiste en talco, dióxido de titanio, yeso, mica, alúmina, caolín, magnesia, cal y una mezcla de al menos dos de éstas materias minerales.

50

De acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas de materia mineral tratadas se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de calcio (natural o precipitado) y dolomitas.

Otro objetivo de la presente invención se refiere a partículas de materia mineral tratadas superficialmente como las obtenidas por el procedimiento para preparar las partículas como el descrito anteriormente.

55

De acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas de materia mineral tratadas se seleccionan del grupo que consiste en talco, dióxido de titanio, yeso, mica, alúmina, caolín, magnesia, cal y una mezcla de al menos dos de estas materias minerales. De acuerdo con una realización, las partículas de materia mineral se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de calcio (natural o precipitado) y dolomitas, preferiblemente tiza y/o mármol y/o piedra caliza.

60

Otros objetivos de la invención:

65

Otro objetivo más de la presente invención se refiere a una formulación acuosa que comprende las partículas de materia mineral tratadas tal y como se describió anteriormente. Una formulación de este tipo

puede ser especialmente un adhesivo, una pintura acuosa, un revestimiento de elaboración o una masilla.

Otro objetivo más de la presente invención es el uso de las partículas tratadas de materia mineral descritas anteriormente para aumentar el brillo de una película de pintura.

5

Las cualidades ópticas de una película de pintura pueden ser clasificadas de acuerdo con diferentes características. Estas características incluyen opacidad, luminosidad y brillo.

10

Por "opacidad" se intenta decir la capacidad de una película de pintura, para un espesor de aplicación dado, para producir cobertura equivalente a la de un soporte de color negro y un soporte de color blanco. La opacidad de una película de pintura se determina al medir la luminosidad  $Y_n$  de un recubrimiento de pintura de un espesor dado sobre un fondo negro, luego la luminosidad  $Y_b$  de un revestimiento de la misma pintura del mismo espesor sobre un fondo blanco. La opacidad es la relación  $Y_n/Y_b$ . Para un espesor de aplicación dado, la persona experta en la materia intenta llegar lo más cerca posible a una opacidad de 1.

15

Por "claridad" o "luminancia" o incluso "luminosidad" se entiende el índice de claridad de la película de pintura, determinado al medir el componente L en el espacio colorimétrico Lab ( $L^*a^*b^*$ ), por medio de un espectrofotómetro.

20

Por "brillo" (en inglés "gloss") se entiende el índice de brillo de la película de pintura, determinado por medio de un medidor de brillo o brillómetro. Los brillómetros iluminan las superficies que serán revisadas, por medio de luz estandarizada y a un ángulo estandarizado. Luego se mide la cantidad de luz reflejada diametralmente.

25

La película de pintura también se puede caracterizar por la medición del flujo y nivelado, el cual se lleva a cabo de acuerdo con la prueba ASTM D-4062.

30

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, las partículas de materia mineral tratadas descritas anteriormente se usan como un agente para incrementar el brillo de las formulaciones en las cuales están presentes.

35

Por "agente que mejora el brillo de una película de pintura" significa un agente que produce un producto de brillo incrementado con respecto a un producto que no contiene ese agente. El producto en el presente caso es una película de pintura que resulta de la aplicación de un espesor predeterminado de una formulación de pintura acuosa. En el contexto de la presente invención, el término "mejorado" significa incrementar el valor del brillo para una formulación de pintura que comprende una cantidad definida de partículas de materia mineral tratadas por la emulsión acuosa polimérica descrita anteriormente, con respecto a un valor de brillo de la misma formulación de pintura que comprende la misma cantidad definida de partículas no tratadas de materias minerales.

40

De acuerdo con una realización de la presente invención, estas formulaciones son formulaciones de pintura que tienen una concentración de volumen de partículas (en adelante CVP) de entre 15% y 70%, como por ejemplo entre 20% y 40%.

45

La "concentración de volumen de partícula" se define mediante la siguiente fórmula:

$$\text{CVP (\%)} = 100 \times V_c / (V_c + V_a)$$

50

en donde  $V_c$  representa el volumen de cargas minerales, y

$V_a$  representa el volumen de aglutinante en la formulación de pintura.

55

De acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas tratadas de materia mineral, descritas anteriormente, se usan como un agente que incrementa el brillo de formulaciones que comprenden, como cargas minerales, partículas de dióxido de titanio  $TiO_2$  y partículas de carbonato de calcio  $CaCO_3$  tratadas superficialmente por una emulsión acuosa polimérica.

60

Por "dióxido de titanio" o "partículas de dióxido de titanio" se refiere a partículas del tipo rutilo o anatasa como las obtenidas por procedimientos industriales convencionales a partir de mineral, por ejemplo mediante un proceso de sulfato o por un proceso de cloruro, por ejemplo.

65

De acuerdo con 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 tienen una granulometría caracterizada por un tamaño de partícula promedio de entre 100 y 500 nm, de entre 200 y 400 nm, por ejemplo – por ejemplo, un tamaño promedio de 250 nm. Estas partículas están disponibles comercialmente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el copolímero como el definido anteriormente se usa como un agente que incrementa la actividad óptica de partículas de dióxido de titanio en una formulación de pintura que tiene una concentración de volumen de partículas (CVP) de entre 15% y 50%.

5

Otro objetivo final de la presente invención es el uso del poliglicerol de la fórmula (I) como un tensioactivo de polimerización para preparar una emulsión acuosa polimérica destinada a tratar partículas de materia mineral.

10 Los siguientes ejemplos permiten que la presente invención se aprecie más efectivamente, pero sin limitar su alcance.

## EJEMPLOS

15

### Ejemplo 1

20 El objetivo de este ejemplo es ilustrar la preparación de una emulsión acuosa polimérica destinada para el tratamiento superficial de partículas de materia mineral.

Más específicamente, la emulsión acuosa se obtuvo por polimerización (% en peso con respecto al peso total de monómeros) de:

25

- 33,6% en peso de ácido metacrílico,
- 59,4% en peso de acrilato de etilo,
- 7,0% de monómeros de la fórmula R'-A-R" (II)

30

en donde:

35

- A representa una cadena polimérica compuesta de 25 unidades de óxido de etileno de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$
- R' representa una función metacrilato
- R" representa una cadena hidrocarburo ramificada, acíclica y no aromática, más específicamente 2-hexildecanilo (16 átomos de carbono),

40

en presencia, durante la polimerización, de un poliglicerol-3 de la fórmula (III) en donde R representa  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}$  y  $n=2$  (Chimexane™ NB),

y de un tensioactivo aniónico, n-dodecilsulfato de sodio.

45 En un reactor de 1 litro se colocan 288 g de agua bi-permutada, 11,5 g de Chimexane™ y 3,5 g de dodecilsulfato de sodio. Este reactor de síntesis se calienta a  $72^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

Durante este tiempo, se prepara una emulsión preliminar al repartir lo siguiente en un vaso de precipitados:

50

- 285 g de agua bi-permutada,
- 3,5 g de dodecilsulfato de sodio,
- 102 g de ácido metacrílico,
- 180 g de acrilato de etilo,
- 21 g de macromonómero de la fórmula (I),
- 0,64 g de n-dodecil mercaptano.

55

La masa de poliglicerol de la fórmula (I) representa aquí 3,8% de la masa total del polímero producido. La masa total de tensioactivo aniónico aquí representa 2,3% de la masa total de polímero producida.

60

Luego se colocan 0,95 g de persulfato de amonio diluido en 10 g de agua bi-permutada para el primer catalizador, y se colocan 0,95 g de metabisulfato de sodio diluido en 10 g de agua bi-permutada para el segundo catalizador.

65

Cuando el reactor de síntesis alcanza la temperatura, se añaden los dos catalizadores y la polimerización se lleva a cabo durante 2 horas a  $76^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , con la adición paralela de la emulsión preliminar.

La bomba se enjuaga con 20 g de agua bi-permutada y el horneado tiene lugar a  $76^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  durante una

hora. Finalmente, el enfriamiento tiene lugar a temperatura ambiente, y la dispersión resultante se filtra.

Esto da una emulsión acuosa polimérica con una masa molecular de 500.000 g/mol.

5 La masa molecular de la emulsión acuosa polimérica se determina por GPC.

Una técnica de este tipo emplea un aparato de cromatografía de líquidos WATERS™ equipado con un detector de concentración refractométrico WATERS™.

10 El aparato de cromatografía y líquidos incluye una bomba isocrática (WATERS™ 510) con una velocidad de flujo regulada a 0,8 ml/min. El aparato de cromatografía comprende además un horno, el cual a su vez incluye una columna lineal MZ-Gel SDplus Linear MZ Analysentechnik™ con una longitud de 30 cm y un diámetro interno de 8 mm. El sistema de detección está a su vez compuesto de un detector refractométrico RI WATERS™ 2410. El horno se lleva a una temperatura de 35°C, y el refractómetro se lleva a una temperatura de 35°C.

15 El aparato de cromatografía de líquidos está equipado con una columna de exclusión de tamaño seleccionada adecuadamente para separar los diferentes pesos moleculares de los polímeros bajo estudio. La fase de elución de líquido es una fase orgánica de THF al 100%.

20 Más específicamente, en una primera etapa, la solución de polimerización se diluye a 5 mg/mL en el eluyente, el cual en el presente caso es solución de THF al 100%. La solución resultante es luego filtrada hasta 0,2 µm. Luego se inyectan 100 µL de esta solución en el aparato de cromatografía (eluyente: una solución de THF al 100%). El aparato de cromatografía se calibra usando once estándares de poliestireno que varían de 00 a 3.053.000 g/mol, del tipo EasyVial PS-H™ AGILENT POLYMER LABS™.

25

### **Ejemplo 2**

30

[0092] El objetivo de este ejemplo es ilustrar la preparación de partículas de TiO<sub>2</sub> tratadas superficialmente por una emulsión acuosa polimérica como la obtenida en el ejemplo 1 anterior.

35 Más específicamente, un mezclador Güédu 4,5NO se precalienta a 75°C. Se añaden al mezclador 1.000 g de TiO<sub>2</sub> (Tioxide® RHD2). Luego se asperjan en el mezclador sobre las partículas de dióxido de titanio TiO<sub>2</sub> 50 g de la emulsión acuosa obtenida en el ejemplo 1. Las partículas tratadas superficialmente resultantes se caracterizan por un índice de tratamiento de 1,5% s/s.

40 La mezcla se produce cabo durante 4 horas con agitación mínima.

40

Se obtienen partículas de TiO<sub>2</sub> tratadas superficialmente.

### **Ejemplo 3**

45

El objetivo de este ejemplo es ilustrar la preparación de partículas de CaCO<sub>3</sub> a partir de la región de Avignon, Francia, tratadas superficialmente por una emulsión acuosa polimérica como la obtenida en el ejemplo 1 anterior.

50 Más específicamente, un mezclador Guédu 4,5NO se precalienta a 75°C. Se añaden al mezclador 1.000 g de CaCO<sub>3</sub> (Omyacoat® 850 OG). Luego se asperjan 50 g de la emulsión acuosa obtenida en el ejemplo 1 sobre las partículas de CaCO<sub>3</sub> en el mezclador. Las partículas tratadas superficialmente resultantes se caracterizan por un índice de tratamiento de 1,5% s/s.

55 La mezcla se realiza durante cuatro horas con agitación mínima.

55

Se obtienen partículas de CaCO<sub>3</sub> tratadas superficialmente.

### **Ejemplo 4**

60

Este ejemplo ilustra el uso parcial o completo de partículas de materia mineral tratadas superficialmente por una emulsión acuosa polimérica de acuerdo con la invención en una formulación de pintura acuosa. Cuando las partículas de materia mineral no son tratadas superficialmente o son parcialmente tratadas superficialmente, se añaden espesantes a la formulación de forma independiente.

65

## ES 2 681 619 T3

Además, las pinturas se formulan de acuerdo con procedimientos conocidos por la persona experta en la materia.

5 En el contexto del ejemplo siguiente, las mediciones de tensión-dispersión, opacidad, blancura y brillo se hacen de la siguiente manera:

Un espesor de película de 150  $\mu\text{m}$  se aplica a la superficie en un soporte (tarjeta de contraste Lenetra®) dividido en dos partes: una parte color negro y otra parte color blanco.

10 Se espera 48 horas después de la aplicación de la película al soporte, el cual se almacena en una habitación en la cual la temperatura e higrometría se regulan a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  y  $45 \pm 5\%$  de humedad.

15 El índice de luminancia Y de la película se mide sobre el fondo negro ( $Y_n$ ) y luego sobre el fondo blanco ( $Y_b$ ). La opacidad es la relación  $Y_n/Y_b$ .

En el mismo soporte, el índice de claridad de la película de pintura también se mide, determinado al medir el componente L en el espacio colorimétrico Lab ( $L^*a^*b^*$ ), usando un espectrofotómetro de pluma Spectro de Dr. Lange.

20 La medición de brillo se mide también en el mismo soporte por medio de medidor de brillo microscópico tri-brillo de la empresa Byk-Gardner, a un ángulo de  $60^\circ$  y  $85^\circ$ .

25 La medición de flujo y nivelado se lleva a cabo en la misma tabla de contraste de acuerdo con la prueba ASTM D-4062.

También se hace una determinación de la viscosidad de la formulación a diferentes velocidades de cizallamiento:

30 - a baja velocidad de cizallamiento, la viscosidad Brookfield se mide por medio de un viscosímetro Brookfield RVT, en un matraz no agitado, a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y a dos velocidades de rotación de 10 y 100 revoluciones por minuto con el husillo adecuado. La lectura se toma después de un minuto de rotación. En consecuencia, se obtienen dos mediciones de viscosidad Brookfield, codificadas  $\mu\text{BK}10$  y  $\mu\text{BK}100$  respectivamente (mPa.s);

35 - una velocidad de cizallamiento media: la viscosidad de Storer, codificada  $\mu_s$  (unidades Krebs);

- una velocidad de cizallamiento alfa: la viscosidad de cono plano o viscosidad ICI, codificada  $\mu_l$  (poises,  $1 \text{ P} = 100 \text{ mPa.s}$ ).

40

### Ensayo 1

45 Este ensayo ilustra el uso de partículas de materia mineral de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  que no han sido tratadas superficialmente, y de un espesante de la técnica anterior de tipo celulósico (Natrosol™ 250 HHR – P) añadidos a la formulación de pintura independientemente.

### Ensayo 2

50

Este ensayo ilustra el uso de partículas de materia mineral de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  que no han sido tratadas superficialmente, y de un espesante de la técnica anterior de tipo acrílico (en el presente caso, un espesante de la compañía Coatex®) añadido a la formulación de pintura independientemente.

55

### Ensayo 3

60 Este ensayo ilustra el uso de partículas de materia mineral de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  que no ha sido tratado en su superficie, y de un espesante del tipo de emulsión acuosa polimérica de acuerdo con la invención pero añadido a la formulación de pintura independientemente.

### Ensayo 4

## ES 2 681 619 T3

Este ensayo ilustra el uso de partículas de TiO<sub>2</sub> tratadas superficialmente obtenidas de acuerdo con el ejemplo 2, y el uso de partículas de CaCO<sub>3</sub> que no han sido tratadas superficialmente, y de un espesante del tipo emulsión acuosa polimérica de acuerdo con la invención (obtenido de acuerdo con el ejemplo 1) pero añadido a la formulación de pintura independientemente.

5

### Ensayo 5

10 Este ensayo ilustra el uso de partículas tratadas superficialmente de materias minerales, TiO<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>, obtenidas respectivamente de acuerdo con el ejemplo 2 y ejemplo 3.

15

**Tabla 1**

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5
<u>Constituyente de pintura:</u>	Masa (g)				
Agua	260	247	247	256	263,3
Dispersante (Coadis® BR3)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Agente Desespumante (Tegofoamex® 901W)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Dispersante iónico (NaOH 20%)	5,0	5,8	5,8	6,3	7,7
Biocida (Acticide® MBS)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Espesante - Natrosol™ 250 HHR – P	<b>6,0</b>	-	-	-	-
Espesante acrílico (Coatex®)	-	<b>18,2</b>	-	-	-
Emulsión de acuerdo con la invención	-	-	<b>18,2</b>	<b>8,8</b>	-
TiO <sub>2</sub> no tratado	188	188	188	-	-
CaCO <sub>3</sub> no tratado	130	130	130	130	-
TiO <sub>2</sub> tratado con emulsión según el ejemplo 1 (1,5% s/s)	-	-	-	<b>188</b>	<b>188</b>
CaCO <sub>3</sub> tratado con emulsión según el ejemplo 1 (15% s/s)	-	-	-	-	<b>130</b>
Aglutinante (Mowilith® LDM 1871)	400	400	400	400	400
Nivel de espesante en la formulación (% s/s)	0,6	0,54	0,54	0,54	0,48

Todos los resultados se resumen en la tabla 2.

20

Para cada una de los ensayos, se hicieron determinaciones del flujo y nivelado, opacidad, claridad, brillo y las viscosidades BK μ10, BK μ100, ICI y Storer, de acuerdo con los procedimientos descritos procedimiento.

25

ES 2 681 619 T3

**Tabla 2**

<u>Ensayo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Contenido de sólidos (%)	52,4	52,3	51,9	52,1	51,8
pH	9	9,1	9,1	9,1	9,1
$\mu_{BK10}$	21 000	14 600	20 500	20 300	16 000
$\mu_{BK100}$	4 450	5 210	7 800	7 800	6 000
$\mu_s$	111	116	136	135	126
$\mu_i$	0,9	1,6	1,8	1,7	1,4
Flujo y nivelado	1-2	2	2-3	3	3
Opacidad	0,97	0,98	0,98	0,97	0,97
Claridad	98,4	98,4	98,4	98,2	97,8
Brillo/blanco - 60°	18,9	19,2	20,8	22,2	<b>41,2</b>
Brillo/blanco - 85°	52,6	47,5	50,7	54,7	<b>80,7</b>
Brillo/negro - 60°	17,8	18,9	20,7	22,2	<b>40,1</b>
Brillo/negro - 85°	51,5	47,5	51,4	54,4	<b>81,8</b>

5 Se observa que todas las pinturas permanecen estables con respecto al almacenamiento a través de la medición de las viscosidades (resultados no mostrados) a:

1/T = 1 semana, temperatura ambiente, y  
2/T = 1 semana, 50°C.



## REIVINDICACIONES

5 1. Uso de una emulsión acuosa polimérica para tratar superficialmente partículas de materia mineral, emulsión acuosa que se ha obtenido mediante la polimerización de:

- i) al menos algunos monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 10 ii) al menos algunos monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo,
- iii) al menos algunos monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, el grupo hidrófobo de estos monómeros comprende entre 6 y 100 átomos de carbono, y tiene una fórmula (II):

15 **R'-A - R" (II)**

en la que:

20

- A representa una cadena polimérica compuesta de:

- 25 - m unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$  donde  $\text{R}_1$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y m que varía de 0 a 150,
- p unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  donde  $\text{R}_2$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y p que varía de 0 a 150,
- 30 - n unidades de óxido de etileno donde n van de 0 a 150,

30

en donde  $m + n + p > 4$  y en donde las unidades de óxido de alquileo de fórmula,  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ , las unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  y las unidades de óxido de etileno están en bloques, alternados o aleatorios;

35

-  $\text{R}'$  representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, seleccionada del grupo que consiste en ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, ésteres itacónicos, ésteres crotónicos, acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, éteres alílicos, éteres vinílicos, amidas e imidas; y

40

-  $\text{R}''$  representa una cadena hidrocarbonada lineal, ramificada o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido, que comprende de 6 a 100 átomos de carbono,

45

en presencia, durante dicha polimerización de:

45 iv) al menos un poliglicerol de fórmula:

50  **$\text{RO} - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_n - \text{H}$  (I)**

en el que:

55

R representa hidrógeno, un grupo de carbono que comprende entre 8 y 22 átomos de carbono o un grupo éster funcionalizado por un grupo de carbono que comprende entre 8 y 22 átomos de carbono y

60

n representa un número entero o decimal mayor que 1, y

v) al menos un agente tensioactivo aniónico.

65 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los grupos  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  en el monómero iii) de la fórmula (II) son tales que:

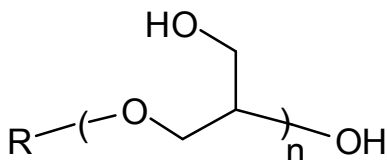
-  $\text{R}'$  representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable que pertenece al grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos o crotónicos, y

- R" representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono.

5 3. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la emulsión acuosa se ha obtenido por polimerización en presencia, durante la polimerización, de:

- iv) al menos un poliglicerol de la fórmula (III):

10



en la cual:

15

R representa hidrógeno, un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo éster funcionarizado por un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, y

20

n representa un número entero o decimal mayor que 1.

4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un agente tensioactivo v) se selecciona de dodecilsulfato de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio y/o dodecilmencensulfonato de sodio.

25

5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización tiene lugar en presencia de un agente tensioactivo no iónico adicional que es diferente del compuesto iv).

30

6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se implementa, con relación al peso total de la emulsión acuosa polimérica:

- i) de 20% a 60% en peso de monómero de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- ii) de 40% a 80% en peso de monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo,
- iii) de 0,5% a 25% en peso de monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, comprendiendo dicho grupo hidrófobo de estos monómeros entre 6 y 100 átomos de carbono,

en presencia:

40

- iv) de 0,1% a 10% en peso de poliglicerol de la fórmula (I), y

- v) de 0,1% a 10% en peso de agentes tensioactivos diferentes del compuesto iv).

45

7. Procedimiento para preparar partículas de materia mineral tratadas superficialmente, que comprende las etapas de:

- a) preparar una emulsión acuosa polimérica mediante la polimerización de:

50

- i) al menos algunos monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- ii) al menos algunos monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo,
- iii) al menos algunos monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, comprendiendo dicho grupo hidrófobo de estos monómeros entre 6 y 100 átomos de carbono y que tienen una fórmula (II):

55

**R'-A - R" (II)**

en el cual:

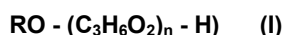
60

- A representa una cadena polimérica compuesta de:

- m unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$  donde  $\text{R}_1$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y m que varía de 0 a 150,
- 5
- p unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  donde  $\text{R}_2$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y p que varía de 0 a 150,
  - n unidades de óxido de etileno donde n van de 0 a 150,
- 10
- en donde  $m + n + p > 4$  y en donde las unidades de óxido de alquileo de fórmula,  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ , las unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  y las unidades de óxido de etileno están en bloques, alternados o aleatorios;
- $\text{R}'$  representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable seleccionada del grupo que consiste en ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, ésteres itacónicos, ésteres crotonícos, acrluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, alílico éteres, éteres vinílicos, amidas e imidas; y
  - $\text{R}''$  representa una cadena de hidrocarburo lineal, ramificada o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido que comprende de 6 a 100 átomos de carbono,

en presencia, durante dicha polimerización de:

- 25 iv) al menos un poliglicerol de fórmula:



en el cual:

- 30 R representa hidrógeno, un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo éster funcionarizado por un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, y
- 35 n representa un número entero o decimal mayor que 1, y

- v) al menos un tensioactivo aniónico.

- 40 b) disponer partículas de materia mineral, y  
c) poner en contacto las partículas de materia mineral de la etapa b) con la emulsión acuosa polimérica obtenida en la etapa a).

8. Partículas de materia mineral tratadas superficialmente mediante una emulsión acuosa polimérica, habiéndose obtenido la emulsión acuosa mediante la polimerización de:

- 45 i) al menos algunos monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- ii) al menos algunos monómeros de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo,
- 50 iii) al menos algunos monómeros que tienen al menos un grupo hidrófobo, comprendiendo dicho grupo hidrófobo de estos monómeros entre 6 y 100 átomos de carbono y teniendo una fórmula (II):



en la cual:

- 60 - A representa una cadena polimérica compuesta de:

- m unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$  donde  $\text{R}_1$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y m que varía de 0 a 150,
- p unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  donde  $\text{R}_2$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y p que varía de 0 a 150,

- en unidades de óxido de etileno donde n está en el intervalo de 0 a 150,

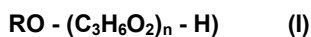
5 en donde  $m + n + p > 4$  y en donde las unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ , las unidades de óxido de alquileo de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$  y las unidades de óxido de etileno están en bloques, alternados o aleatorios;

10 - R' representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable seleccionada del grupo que consiste en ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, ésteres itacónicos, ésteres crotonicos, aciluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, alílico éteres, éteres vinílicos, amidas e imidas; y

15 - R" representa una cadena de hidrocarburo lineal, ramificada o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido, que comprende de 6 a 100 átomos de carbono,

en presencia, durante dicha polimerización de:

20 iv) al menos un poliglicerol de fórmula (I):



25 en la que:

30 R representa hidrógeno, un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, o un grupo éster funcionarizado por un grupo carbono que comprende entre 8 a 22 átomos de carbono, y

v) al menos un agente tensioactivo aniónico.

35 9. Formulación acuosa que comprende las partículas de materia mineral tratadas según la reivindicación 8.

10. Uso de partículas de materia mineral tratadas según la reivindicación 9, para mejorar el brillo de una película de pintura.

40 11. Uso del poliglicerol de la fórmula (I) como agente tensioactivo de polimerización para preparar una emulsión acuosa polimérica destinada al tratamiento de partículas de materia mineral.