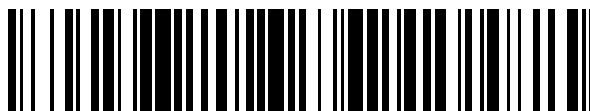


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 413**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2015 E 15171409 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3103844**

54 Título: **Uso de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial como agente antibloqueo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK A. C.;
OHR, STEFFEN;
RIDGWAY, CATHERINE JEAN y
HUNZIKER, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 690 413 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 carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial como agente antibloqueo

5 La presente invención se refiere al uso de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial como un agente antibloqueo en composiciones que contienen polímero(s), un agente antibloqueo que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral, un método para controlar el bloqueo de composiciones que contienen polímero(s), una
10 composición que contiene polímero(s) que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral, una composición de revestimiento que comprende dicha composición que contiene polímero(s), así como un sustrato revestido con dicha composición de revestimiento.

15 El bloqueo es un problema común relacionado con muchas películas y revestimientos poliméricos. Es una atracción no deseable entre capas adyacentes de películas o láminas revestidas que suele hacer difícil separar capas individuales. Ciertos polímeros, incluyendo poliolefinas y poliésteres, tienen incluso una tendencia al bloqueo inherente.

20 El bloqueo puede producirse durante la extrusión, procesos de conversión, tras el enrollamiento en un rollo o el apilamiento de películas convertidas acabadas o material revestido con película o durante el almacenamiento.

25 Sobre todo, puede producirse el bloqueo enseguida después de revestir un sustrato con un polímero, cuando el revestimiento no está todavía completamente seco antes de enrollarlo o apilarlo y la presencia de humedad aumenta significativamente la adherencia del revestimiento de polímero.

30 Existen numerosas razones del bloqueo por propiedades intrínsecas de los correspondientes polímeros, la suavidad superficial de la película, las presiones o temperaturas durante el procesamiento, el uso o el almacenamiento. El grado o intensidad del bloqueo va en función de las características de la película, así como de los efectos de las fuerzas externas que actúan sobre la película.

35 En algunos casos, también la temperatura de transición vítrea (T_g) puede desempeñar un papel en lo que se refiere al bloqueo. En la industria del papel, se utilizan a menudo polímeros con valores T_g bajos para aplicaciones de revestimiento VT. Lamentablemente, a veces, estos polímeros causan problemas en la producción del papel debido a la adherencia y tienen como resultado un fuerte bloqueo. Esto puede ser el caso si la temperatura del entramado es más alta que el valor T_g del polímero, p.ej., durante el proceso de enrollamiento. En algunos casos, es posible controlar este problema si se enfría el entramado de papel mediante cilindros de refrigeración a temperaturas por debajo del valor T_g del polímero. Sin embargo, por lo general no es posible debido a la falta de equipo o cuando los valores T_g de los polímeros utilizados son en torno a la temperatura ambiente o por debajo de ella.

40 La introducción de un agente antibloqueo en un polímero es por tanto otro enfoque muy conocido para reducir el bloqueo y reducirá la tendencia al bloqueo permitiendo que las películas o láminas se separen fácilmente. El agente antibloqueo suele crear una rugosidad microscópica de la superficie de la lámina o la película que reduce el área de contacto disponible entre capas adyacentes.

45 Se pueden utilizar muchos materiales diferentes para dar un efecto antibloqueo. Los aditivos antibloqueo de importancia comercial pueden ser inorgánicos, como tierra de diatomeas, sílice sintética, talco, esferas cerámicas, mica, arcillas como caolín, carbonato cálcico, u orgánicos, como bis-amidas, amidas secundarias, amidas primarias, estearatos orgánicos o metálicos, etc.

50 Por ejemplo, en la patente estadounidense US 6.284.034 B1, se describe un material de pigmento para su uso en una composición de revestimiento adecuada para revestir un material en lámina para imprimirlo que comprende un componente A, un material de pigmento fino adecuado para un revestimiento brillante de un material en lámina, y un componente B, un material de pigmento grueso, donde la relación en peso entre el componente A y el componente B es al menos 4:1. El material de pigmento, cuando se emplea en una composición de revestimiento, ayuda a proporcionar antibloqueo, donde la menor cantidad de partículas de pigmento grueso presentes en la composición de revestimiento causa de forma beneficiosa que la superficie revestida tenga puntos de protrusión localizados en el perfil de la superficie. Los componentes A y B pueden seleccionarse independientemente entre uno cualquiera o más de los materiales conocidos para su uso en composiciones de revestimiento de papel.

60 La patente estadounidense US 6.018.010 A se refiere a un polímero muy específico, concretamente, un polímero que comprende unidades estructurales derivadas de un monómero de ácido carboxílico α,β -insaturado y unidades estructurales derivadas de otro monómero vinílico, teniendo dicho polímero (1) un valor ácido de 50 mg KOH/g o superior, (2), cuando se analiza con un calorímetro diferencial de barrido, una curva DSC diferencial que tiene al menos un pico superior en cada uno de los intervalos de -80 a 20 °C, y el intervalo de 20 a 120 °C, y (3) una transmittancia de rayos paralelos de 80 % o superior. Se menciona que, cuando se requiere especialmente que el polímero que se va a obtener tenga una resistencia a la tracción y propiedades antibloqueo, puede impartirse dichas
65

propiedades aumentando la parte superior del pico del lado de la temperatura superior en la curva diferencial. Asimismo, es posible añadir una sal de metal polivalente para obtener un metal reticulado con metal.

5 La patente estadounidense US 4.012.543 A se refiere a un papel revestido que tiene un brillo alto y un volumen alto y un método para producir el papel donde se aplica un revestimiento con alto contenido en sólidos sobre el papel y se prensa contra una superficie de acabado calentada. Al respecto, se menciona que el calandrado brillante para producir los acabados satinados del papel es problemático debido a los requerimientos contrapuestos y relativamente incompatibles de que el revestimiento de papel deberá ser lo suficientemente húmedo para su moldeo con el rodillo de calandrado brillante y al mismo tiempo lo suficientemente seco para que el revestimiento no se pegue al cilindro de calandrado brillante. Por tanto, se emplean agentes antiadherentes, como aceite de ricino sulfonado y oleato de potasio. El agente antiadherente preferente comprende una mezcla de estearato de calcio dispersado previamente y ácido oleico emulsionado.

15 La patente estadounidense US 5.266.397 A se refiere a una carga de sílice que comprende partículas de sílice amorfas especiales. A este respecto, se explica que el uso de sílice amorfa ha estado muy extendido hasta ahora como partículas finas inorgánicas como agente antibloqueo para películas de resina, donde la sílice en polvo fino que tiene grupos silanol en sus superficies ha sido sustituida por grupos oleófilos, se han añadido partículas de zeolita a película de polipropileno estirada biaxialmente o se ha utilizado sílice en polvo fino que tiene una densidad específica aparente y un área superficial específicas. Sin embargo, ninguna de estas cargas ha sido adecuada para su uso en papel de grabación termo-sensible, que se disuelve con la carga de sílice descrita que tiene determinado diámetro de partícula primaria, un peso específico aparente determinado, un diámetro de partícula elemental de sílice específico y un grado de aglomeración específico.

25 Se puede deducir, pues, que la elección de aditivos antibloqueo no solamente depende del polímero que se utilice, sino también de los requerimientos de calidad del producto final, donde las propiedades de la película o revestimiento de polímero no deberán verse afectadas negativamente por el agente antibloqueo.

30 Dichas propiedades son numerosas y pueden ser propiedades ópticas, propiedades mecánicas o propiedades muy específicas, como propiedades de barrera de revestimientos de polímero que previenen, p.ej., el desplazamiento de restos de aceite mineral del cartón reciclado al alimento envasado, tal como se describe en la patente internacional WO 2013/083504A1.

35 Por tanto, existe una continua necesidad de nuevos agentes antibloqueo con un amplio espectro de aplicación, que no influyan negativamente en las propiedades de polímero.

Se ha descubierto ahora que el uso de carbonato cálcico, que ha sido tratado superficialmente específicamente puede mejorar el comportamiento de bloqueo de películas y revestimientos de polímero y son especialmente útiles en combinación con películas y revestimientos de polímero que tienen propiedades de barrea.

40 Por consiguiente, la presente invención se refiere al uso de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial como agente antibloqueo en composiciones que contienen polímero(s) de acuerdo con la reivindicación 1. Un donador de ion H_3O^+ en el contexto de la presente invención es un ácido de Bronsteal y/o una sal ácida.

45 El carbonato cálcico sometido al tratamiento superficial puede ser un carbonato cálcico molido natural (GCC) o sintético, es decir, carbonato cálcico precipitado (PCC).

50 El carbonato cálcico molido natural se selecciona preferentemente entre carbonato cálcico que contiene minerales seleccionados del grupo que comprende mármol, tiza, dolomita, caliza y mezclas de los mismos. El carbonato cálcico precipitado se selecciona preferentemente del grupo que comprende carbonatos cálcicos precipitados que tienen formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas y calcíticas o mezclas de los mismos.

55 En una realización preferente, se muele el carbonato cálcico precipitado o natural antes del tratamiento con uno o más donadores de ion H_3O^+ y dióxido de carbono. La etapa de molienda se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, como por ejemplo un molino conocido entre las personas especializadas.

60 En un proceso preferente para la preparación se suspende en agua el carbonato cálcico natural y sintético, ya sea finamente dividido, como por ejemplo por molienda, o no. Preferentemente, la suspensión espesa tiene un contenido de carbonato cálcico natural o sintético dentro del intervalo de 1 % en peso a 80 % en peso, más preferentemente de 3 % en peso a 60 % en peso, e incluso más preferentemente de 5 % en peso a 40 % en peso, sobre la base del peso de la suspensión espesa.

65 En una siguiente etapa, se agrega un ácido a la suspensión acuosa que contiene el carbonato cálcico natural o sintético. Preferentemente, el ácido tiene una pK_a a 25 °C de 2,5 o menos. Si la pK_a a 25 °C es 0 o menos, el ácido se selecciona preferentemente entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o mezclas de los mismos. Si la pK_a a 25 °C es de 0 a 2,5, el ácido se selecciona preferentemente entre H_2SO_3 , $M^+HSO_4^-$ (M^+ es un ion de metal alcalino seleccionado del grupo que comprende sodio y potasio, litio u otros metales del grupo I), H_3PO_4 , ácido oxálico o

mezclas de los mismos.

5 El ácido o más ácidos pueden agregarse a la suspensión como una solución concentrada o una solución más diluida. Preferentemente, la relación molar entre el ácido y el carbonato cálcico natural o sintético es de 0,05 a 4, más preferentemente de 0,1 a 2.

Como alternativa, es posible agregar el ácido al agua antes de suspender el carbonato cálcico natural o sintético.

10 En una siguiente etapa, se trata el carbonato cálcico natural o sintético con dióxido de carbono. Si se utiliza un ácido fuerte, como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para el tratamiento con ácido del carbonato cálcico natural o sintético, se forma automáticamente el dióxido de carbono en una cantidad suficiente para conseguir la concentración molar requerida. Alternativamente o adicionalmente, se puede suministrar el dióxido de carbono desde una fuente externa.

15 El tratamiento con ácido y el tratamiento con dióxido de carbono pueden llevarse a cabo simultáneamente, lo cual es el caso cuando se utiliza un ácido fuerte. Asimismo, es posible llevar a cabo el tratamiento con ácido primero, p.ej., en un ácido fuerte medio que tenga una pK_a en el intervalo de 0 a 2,5, seguido del tratamiento con dióxido de carbono suministrado de una fuente externa.

20 Preferentemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión es, por lo que respecta al volumen, tal que la relación (volumen de suspensión): (volumen de CO_2 gaseoso) sea de 1:0,05 a 1:20, incluso más preferentemente de 1:0,05 a 1:5.

25 En una realización preferente, la etapa de tratamiento con ácido y/o la etapa de tratamiento con dióxido de carbono se repiten al menos una vez, más preferentemente, varias veces.

30 Después del tratamiento con ácido y el tratamiento con dióxido de carbono, el pH de la suspensión acuosa, medido a 20 °C, alcanza de manera natural un valor superior a 6,0, preferentemente, superior a 6,5 más preferentemente, superior a 7,0 incluso más preferentemente superior a 7,5, según lo cual se prepara el carbonato cálcico natural o sintético tratado mediante reacción superficial como una suspensión acuosa que tiene un pH superior a 6,0, preferentemente superior a 6,5, más preferentemente superior a 7,0, incluso más preferentemente superior a 7,5. Si se deja alcanzar el equilibrio de la suspensión acuosa, el pH es superior a 7. Puede ajustarse un pH superior a 6,0 sin la adición de una base cuando se continúa agitando la suspensión acuosa durante un período de tiempo suficiente, preferentemente de 1 hora a 10 horas, más preferentemente de 1 a 5 horas.

35 Alternativamente, antes de alcanzar el equilibrio, que tiene lugar a un pH superior a 7, se puede aumentar el pH de la suspensión acuosa a un valor superior a 6 añadiendo una base después del tratamiento con dióxido de carbono. Puede utilizarse cualquier base convencional, como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

40 Otros detalles sobre la preparación de carbonato cálcico natural tratado mediante tratamiento superficial se divulgan en los documentos WO 00/39222 A1, WO 2004/083316 A1, WO 2005/121257 A2, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 108 A1, EP 2 264 109 A1 y US 2004/0020410 A1, incluyéndose el contenido de estas referencias en la presente solicitud.

45 El carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial útil en la presente invención puede prepararse también por contacto de carbonato cálcico natural molido con al menos un ácido hidrosoluble y con CO_2 gaseoso, donde dicho(s) ácido(s) tienen una pK_a superior a 2,5 y menor o igual a 7, cuando se mide a 20 °C, asociada con la ionización de su primer hidrógeno disponible y un anión correspondiente formado con la pérdida de este primer hidrógeno disponible capaz de formar sales de calcio hidrosolubles. A continuación, se proporciona además al menos una sal hidrosoluble que, en el caso de una sal que contiene hidrógeno, tiene una pK_a superior 7, cuando se mide a 20 °C, asociada con la ionización del primer hidrógeno disponible y cuyo anión de la sal es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua.

50 A este respecto, entre los ejemplos de ácidos se incluyen ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico y mezclas de los mismos; los ejemplos de cationes de dicha sal hidrosoluble se seleccionan del grupo que consiste en potasio, sodio, litio y mezclas de los mismos, y los ejemplos de aniones de dicha sal hidrosoluble se seleccionan del grupo que consiste en fosfato, dihidrógeno fosfato, monohidrógeno fosfato, oxalato, silicato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos.

60 Otros detalles sobre la preparación de estos carbonatos cálcicos naturales tratados por reacción superficial se divulgan en las patentes europeas EP 2 264 108 A1 y EP 2 264 109 A1, cuyo contenido se incluye en la presente solicitud.

65 De manera similar, se obtiene carbonato cálcico precipitado tratado mediante reacción superficial. Tal como se explica en detalle en la patente internacional WO 2009/074492 A1, se obtiene un carbonato cálcico precipitado tratado mediante reacción superficial por contacto del carbonato cálcico precipitado con iones H_3O^+ y con aniones que se solubilizan en un medio acuoso y son capaces de formar sales de calcio insolubles en agua, en un medio

acuoso para formar una suspensión espesa de carbonato cálcico precipitado tratado mediante reacción superficial, donde dicho carbonato cálcico precipitado tratado mediante reacción superficial comprende una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina de dicho anión formado en la superficie de al menos parte del carbonato cálcico precipitado.

5 Dichos iones de calcio solubilizados corresponden a un exceso de los iones de calcio solubilizados en relación con los iones de calcio solubilizados generados naturalmente con la disolución del carbonato cálcico precipitado mediante iones H_3O^+ , donde dichos iones H_3O^+ se proporcionan solamente en forma de un contraión para el anión, es decir, a través de la adición del anión en forma de un ácido o una sal de ácido no calcio y en ausencia de cualquier otro ion calcio o fuente que genere ion calcio.

Dicho exceso de iones de calcio solubilizados se proporciona preferentemente mediante la adición de una sal de calcio neutra o ácida soluble o mediante la adición de un ácido o una sal no calcio neutra o ácida que genera una sal de calcio ácida o neutra soluble *in situ*.

15 Pueden proporcionarse dichos iones de H_3O^+ por adición de un ácido o una sal ácida de dicho anión, o la adición de un ácido o una sal ácida que sirve simultáneamente para proporcionar todo o parte de dicho exceso de iones de calcio solubilizados.

20 En una realización preferente de la preparación del carbonato cálcico natural o sintético tratado mediante reacción superficial, se hace reaccionar el carbonato cálcico natural o sintético con el ácido y/o el dióxido de carbono en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en silicato, sílice, hidróxido de aluminio, aluminato alcalinotérreo como aluminato de sodio o potasio, óxido de magnesio o mezclas de los mismos. Preferentemente, el al menos un silicato se selecciona entre un silicato de aluminio, un silicato de calcio o un silicato de metal alcalinotérreo. Estos componentes pueden agregarse a una suspensión acuosa que comprende el carbonato cálcico natural o sintético antes de agregar el ácido y/o el dióxido de carbono.

25 Alternativamente, pueden agregarse el (los) componente(s) silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo y/o óxido de magnesio a la suspensión acuosa de carbonato cálcico natural o sintético cuando ha empezado ya la reacción del carbonato cálcico natural o sintético con un ácido y dióxido de carbono. En la patente internacional WO 2004/083316 A1, cuyo contenido se incluye en la presente solicitud, se divulgan otros detalles acerca de la preparación del carbonato cálcico natural o sintético tratado por reacción superficial en presencia de al menos un silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o componente(s) de aluminato alcalinotérreo.

35 El carbonato cálcico natural o sintético tratado mediante reacción superficial puede mantenerse en suspensión, opcionalmente, estabilizada además mediante un dispersante. Pueden emplearse dispersantes convencionales conocidos entre las personas especializadas. Un dispersante preferente es ácido poli(acrílico).

40 Alternativamente, puede secarse la suspensión acuosa descrita.

El carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial puede presentar diferentes formas cristalinas, como p.ej., la forma de rosas, pelotas de golf y/o cerebro. Preferentemente, el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tiene una forma cristalina de tipo rosa.

45 En una realización preferente, el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tiene un área superficial específica de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de $27 \text{ m}^2/\text{g}$ a $180 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $160 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso más preferentemente de $45 \text{ m}^2/\text{g}$ a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, especialmente preferentemente de $48 \text{ m}^2/\text{g}$ a $140 \text{ m}^2/\text{g}$, y siendo sobre todo preferente de $75 \text{ m}^2/\text{g}$ a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ medido utilizando nitrógeno y el método BET. El área superficial específica BET en el significado de la presente invención se define como el área superficial de las partículas dividida por la masa de las partículas. Tal como se utiliza en el presente documento, el área superficial específica se mide por adsorción utilizando la isoterma BET (ISO 9277:1995) y se especifica en m^2/g .

55 Es además preferente que las partículas del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tengan un diámetro de grano mediano por volumen $d_{50}(\text{vol})$ de 1 a $50 \mu\text{m}$, preferentemente de 1,3 a $25 \mu\text{m}$, más preferentemente de 2 a $20 \mu\text{m}$, incluso más preferentemente de 2,4 a $10 \mu\text{m}$, siendo sobre todo preferente de 5,1 a $8 \mu\text{m}$.

Puede ser preferente además que las partículas de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tengan un diámetro de grano $d_{98}(\text{vol})$ de 1 a $75 \mu\text{m}$, preferentemente de 2 a $50 \mu\text{m}$, más preferentemente de 3 a $30 \mu\text{m}$, incluso más preferentemente de 4 a $20 \mu\text{m}$, siendo sobre todo preferente de 5 a $10 \mu\text{m}$.

65 El valor d_x representa el diámetro en relación al cual x % de partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto significa que el valor d_{98} es el tamaño de partícula en el que el 98 % de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{98} se designa también "límite superior". Los valores d_x pueden darse en porcentaje por volumen o por peso. El valor $d_{50}(\text{peso})$ es por tanto el tamaño de partícula mediana por peso, es decir el 50 % en peso de todos los granos son más pequeños que este tamaño de partícula y el valor $d_{50}(\text{vol})$ es el tamaño de partícula mediana por volumen, es

decir, 50 % en volumen de todos los granos son más pequeños que el tamaño de partícula.

Preferentemente, el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tiene un volumen de poro específico de intrusión intra-particular dentro del intervalo de 0,1 a 1,3 cm³/g, más preferentemente de 0,18 a 1,25 cm³/g, especialmente preferentemente de 0,49 a 1,22 cm³/g y siendo sobre todo preferente de 0,7 a 1 cm³/g calculado a partir de una medición de porosimetría de intrusión de mercurio utilizando un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV 9500 que tiene una presión de mercurio máxima aplicada de 414 MPa (60 000 psi), equivalente a un diámetro de la garganta Laplace de 0,004 μm (~ nm). El tiempo de equilibrio utilizado en cada etapa de presión es de 20 segundos. Se sella el material de muestra en un penetrómetro de polvo de una cámara de 5 cm³ para análisis. Se corrigen los datos para compresión de mercurio, expansión de penetrómetro y compresión de material de muestra utilizando el software Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. y Ridgway, C.J., "Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres y Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations", Industrial y Engineering Chemistry Research, 35(5), 1996, p1753-1764.).

Se pueden separar el volumen de poro total observado en los datos de intrusión acumulativa en dos regiones mostrando los datos de intrusión de 214 μm hasta aproximadamente 1-4 μm el empaquetado grueso de la muestra entre cualquier estructura de aglomerado que contribuyen fuertemente. Por debajo de estos diámetros está el empaquetado intra-particular fino de las propias partículas. Si tienen también poros intra-particulares, entonces esta región parece bimodal. La suma de estas tres regiones da el volumen de poro global total del polvo, pero depende en gran medida de la compactación/estabilización de la muestra original del polvo en el extremo de poro grueso de la distribución.

Al tomar la primera derivada de la curva de intrusión acumulativa, se revelan las distribuciones del tamaño de poro sobre la base del diámetro Laplace equivalente, incluyendo inevitablemente la protección del poro. Las curvas diferenciales muestran claramente la región de estructura de poro de aglomerado gruesa, la región de poro inter-particular y la región de poro intra-particular, si está presente. Conociendo el intervalo del diámetro del poro intra-particular, es posible sustraer el volumen de poro inter-particular e inter-aglomerado a partir del volumen de poro total para dar el volumen de poro deseado de los poros internos en solitario por lo que respecta al volumen de poro por masa unitaria (volumen de poro específico). Naturalmente, se aplica el mismo principio de substracción para aislar cualquiera de las otras regiones de tamaño de poro de interés.

Por lo tanto, la porosidad entre partículas determinada como el volumen de poro por volumen unitario de la muestra está dentro del intervalo de 20 % vol. (v/v) a 99 % vol. (v/v), preferentemente de 30 % vol. (v/v) a 70 % vol. (v/v), más preferentemente de 40 % vol. (v/v) a 60 % vol. (v/v), p.ej. 50 % vol. (v/v), calculado a partir de una medición de porosimetría de mercurio.

El tamaño de poro intra-particular del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 a 100 nm, más preferentemente en el intervalo entre 20 y 80 nm, especialmente de 30 a 70 nm, p.ej. 50 nm determinado por medición de porosimetría de mercurio.

En una realización preferente, el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial de acuerdo con la presente invención se utiliza en composiciones que contienen polímero(s), donde el(los) polímero(s) tienen preferentemente una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 10 a 40 °C, especialmente preferentemente de 15 a 30 °C, siendo sobre todo preferente de 20 a 25 °C.

La "temperatura de transición vítrea (T_g)" es un parámetro muy conocido entre las personas especializadas en la materia y es el intervalo de temperatura en el que cambia un polímero termoestable desde un estado más flexible, dócil o "gomoso" a un estado duro, rígido o "vítreo" con el enfriamiento. La T_g se mide normalmente por calorimetría diferencial de barrido (CDB): ASTM E1356, "Método de Ensayo patrón para asignación de la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido." La T_g es realmente un intervalo de temperatura, más que una temperatura específica. Sin embargo, la convención es registrar una sola temperatura definida como el punto medio del intervalo de temperatura, limitado por las tangentes de las dos regiones planas de la curva de flujo de calor.

El (los) polímero(s) preferentes sobre todo se seleccionan del grupo que comprende homo- y/o copolímeros de monómeros seleccionados del grupo que comprende (met)acrilatos de alquilo, preferentemente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de n-butilo; monómeros ácidos, preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico, ésteres de los mismos; nitrilos etilénicamente insaturados, preferentemente acrilonitrilo; etileno, propileno, butadieno, estireno y derivados, sales y mezclas de los mismos. De acuerdo con la presente invención, se pueden emplear los polímeros en forma de polvos, soluciones acuosas, suspensiones o emulsiones y pueden contener opcionalmente otros aditivos.

En particular, el (los) polímero(s) son como los descritos en la patente internacional WO 2013/083504 A1, concretamente dispersiones de polímero acuosas que comprenden al menos un copolímero que se puede obtener por polimerización en emulsión de

- (a) uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₄,
- (b) de 0,1 a 5 % en peso de uno o más monómeros ácidos,
- (c) de 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo y
- (d) de 0 a 10 % en peso de otros monómeros distintos a los monómeros (a) a (c),

5 donde la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra dentro del intervalo de 10 a 45 °C, donde se lleva a cabo la polimerización en emulsión en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto de hidrato de carbono.

10 Otros polímeros disponibles en el mercado que se pueden utilizar ventajosamente en la presente invención pueden ser los de la serie Cartaseal® distribuida por Clariant, p.ej. Cartaseal® TXU liq. (polímero acrílico), Cartaseal® SVU liq. (copolímero de etileno – ácido acrílico), Cartaseal VWF-DP (copolímero de estireno –acrílico), Cartaseal SW-DP (copolímero de etileno – ácido acrílico); Acronal® LR 9014 distribuido por BASF SE (dispersión de polímeros de éster de ácido acrílico y de éster de ácido metacrílico), Ultraseal W-952 distribuido por Keim additec surface gmbH, 15 55481 Kirchberg, Alemania (mezcla de un compuesto de lavado y un copolímero de estireno – butadieno), Ultraseal W-953 distribuida por Keim additec Surface GmbH, 55481 Kirchberg, Alemania (mezcla de una cera de parafina y un copolímero de estireno - butadieno), Tecseal E787/50 distribuido por Trüb Emulsions Chemie (dispersión de copolímero de etileno –acrílico), la serie EPOTAL® series distribuida por BASF SE, p.ej. EPOTAL® SP-101D.

20 La composición que contiene polímero(s) de acuerdo con la presente invención se define por contener al menos un polímero tal como se ha definido. Sin embargo, puede comprender mezclas de los polímeros definidos y otros polímeros, así como aditivos convencionales, como por ejemplo aditivos seleccionados del grupo que comprende en espesantes, plastificantes, estabilizantes, lubricantes, biocidas, dispersantes, adyuvantes de molienda, 25 modificadores de reología, desespumantes, abrillantadores ópticos, colorantes, agentes de control del pH y mezclas de los mismos.

Ha resultado que puede ser especialmente ventajoso utilizar el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial en combinación con un material mineral seleccionado del grupo que comprende pigmentos y/o cargas 30 minerales, preferentemente del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico molido natural (GCC); dolomita, talco, bentonita, arcilla, magnesita, blanco satén, sepiolita, huntita, diatomita, silicatos, dióxido de titanio y mezclas de los mismos.

El material mineral tiene un tamaño de partícula mediana por peso d_{50} (peso) de 0,01 a 15 µm, preferentemente de 0,1 a 10 µm, más preferentemente de 0,3 a 5 µm, especialmente de 0,5 a 4 µm, siendo sobre todo preferente de 0,7 35 a 2 µm.

El carbonato cálcico molido natural puede seleccionarse del grupo que consiste en mármol, caliza, tiza y mezclas de los mismos y el carbonato cálcico precipitado puede seleccionarse entre carbonatos cálcicos precipitados que tienen 40 formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíticas o mezclas de los mismos y más preferentemente R-PCC (PCC romboédrico), S-PCC (PCC escalenoédrico) y A-PCC (PCC aragonítico).

A este respecto, preferentemente el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral se combinan en una relación en peso de 1 : 15 a 15 : 1, preferentemente de 1 : 10 a 10 : 1, más preferentemente de 1 : 7,5 a 7,5 : 1, siendo sobre todo preferente de 1 : 4 a 4 : 1, especialmente de 1 : 1,5 a 1.5 : 1, y particularmente 1 : 1. 45

Cualquiera de los componentes puede proporcionarse independientemente uno de otro en forma seca o en forma de suspensión, dispersión, suspensión espesa o solución y mezclarse en cualquier orden.

Por tanto, el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral pueden agregarse a las composiciones que contienen polímero(s) 50 en cualquier orden. Por lo tanto, puede ser ventajoso mezclar primero el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral, y agregar posteriormente esta mezcla a la composición que contiene polímero(s). Sin embargo, es posible también agregar el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial primero y posteriormente, el material mineral o viceversa.

El mezclado de los componentes puede llevarse a cabo en cualquier medio de mezclado adecuado conocido entre las personas especializadas en la materia. 55

En una realización especial, la composición de revestimiento acuosa puede contener otros disolventes como éteres de alcohol, alcoholes, hidrocarburos alifáticos, ésteres y mezclas de los mismos. Entre los alcoholes preferentes se incluyen metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, *n*-butanol, *s*-butanol y *t*-butanol. 60

Preferentemente, el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral está presente en la composición que comprende el(los) 65 polímeros(s) en una cantidad de 5 a 100 % en peso, preferentemente, de 10 a 50 % en peso, más preferentemente, de 15 a 45 % en peso, especialmente preferentemente de 20 a 40 % en peso, siendo sobre todo preferente de 25 a

33 % en peso sobre la base del peso en seco del (los) polímero(s).

5 El carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral está presente la composición que comprende el(los) polímero(s) en una relación basada en el peso entre el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral y el(los) polímero(s) de 1 : 9 a 4 : 1, más preferentemente de 1 : 4 a 4 : 1, especialmente preferentemente de 1 : 3 a 3 : 1, incluso más preferentemente de 1.5: 1 a 1 : 1.5 y particularmente 1: 1.

10 De acuerdo con la presente invención, la composición que contiene polímero(s) que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral puede revestir un sustrato, seleccionándose el sustrato preferentemente del grupo que comprende papeles y cartones vírgenes o reciclados, como papeles y cartones calandrados y sin calandrar, revestidos y sin revestir; papeles sintéticos; productos no tejidos; material de envasado; materiales de construcción como papeles y cartulinas de decoración y acabados superficiales.

15 El cartón puede seleccionarse entre cartón; cartulina, incluyendo embalajes de cartón, cajas de cartón plegables, cartón sólido blanqueado, cartón sólido sin blanquear, cartoncillo blanco y cartón de encuadernación; y cartón de fibra corrugado. Para distinguir los distintos tipos de cartones, se ha definido un código comúnmente válido, consistiendo dicho código en las características del tratamiento superficial, del material de alimentación y del índice. Como ejemplos de la designación se pueden mencionar GN1, GD, UN4.

20 En el tratamiento superficial de un cartón, se puede distinguir entre alto brillo (A), revestido con pigmento (G) y sin revestir (U). La forma del material de alimentación que forma el cartón se puede agrupar en cinco grupos diferentes: fibras nuevas químicamente blanqueadas (Z), fibras nuevas sin blanquear químicamente (N), pulpa de madera mecánica (C), pulpa reciclada con reverso blanco, amarillo o marrón (T) y pulpa reciclada con reverso gris (D).

El índice puede derivarse de la siguiente tabla:

| Índice | Color del reverso (con excepción de GD y UD) | Volumen específico de GD y UD [cm ³ /g] |
|--------|--|--|
| 1 | blanco | > 1,45 |
| 2 | pálido (amarillo) | 1,3 - 1,45 |
| 3 | - | < 1,3 |
| 4 | marrón | - |

30 Los cartones preferentes se seleccionan del grupo que consiste en GC1, GC2, GC3, UC2, GT1, GT2, GT3, GT4, GD2 y GD3.

35 Es posible revestir el sustrato una o varias veces con la composición que contiene polímero(s) de acuerdo con la presente invención, donde el revestimiento puede llevarse a cabo a través de técnicas convencionales conocidas en la técnica y adecuadas para los correspondientes sustratos, p.ej., por revestimiento con rasqueta o con rodillo, revestimiento por prensado de película, revestimiento de varilla, revestimiento de cortina o cualquier otra tecnología conocida entre las personas especializadas en la técnica.

40 El peso del revestimiento de cada capa de revestimiento puede ser de 1 a 30 g/m², preferentemente de 2 a 25 g/m², más preferentemente de 3 a 20 g/m², especialmente preferentemente de 4 a 15 g/m², siendo sobre todo preferente de 5 a 10 g/m², p.ej. 7 g/m².

45 Por consiguiente, el sustrato revestido resultante es un aspecto más de la presente invención.

El sustrato revestido y, especialmente, un papel o cartón revestido, presenta también una buena barrera contra el aceite mineral y las grasas.

50 La adherencia y por tanto el bloqueo de las composiciones que contienen polímero(s) que revisten un sustrato pueden reducirse de manera significativa o incluso completamente mediante el uso de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial.

55 Por consiguiente, otros aspectos de la presente invención son un método para controlar el bloqueo de composiciones que contienen polímero(s) mediante el uso de un carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tal como se ha definido, así como un agente antibloqueo que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral tal como se ha definido.

60 Asimismo, la presente invención se refiere a una composición que contiene polímero(s) que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción

superficial y material mineral tal como se ha definido.

Otro aspecto más de la presente invención es una composición de revestimiento que comprende una composición que contiene polímero(s) que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tal como se ha definido, así como una composición de revestimiento que comprende una composición que contiene polímero(s) que comprende una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral tal como se ha definido.

Sobre todo en este último caso, preferentemente, el material mineral se selecciona entre carbonato cálcico molido natural (GCC) y es especialmente preferente combinar el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral, preferentemente el carbonato cálcico molido natural (GCC), en una relación en peso de 1 : 1 a 1 : 4.

En este caso, es además especialmente preferente que el (los) polímero(s) contenidos en la composición que contiene polímero(s) se seleccione(n) entre dispersiones de polímero acuosas tal como se describe en WO 2013/083504 A1, es decir, que comprenden al menos un copolímero que se puede obtener por polimerización en emulsión de:

- (a) uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo de C₁.C₄,
- (b) de 0,1 a 5 % en peso de uno o más monómeros ácidos,
- (c) de 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo y
- (d) de 0 a 10 % en peso de otros monómeros más distintos a los monómeros (a) a (c),

donde la temperatura de transición vítrea del copolímero está en el intervalo de 10 a 45 °C, donde la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto de hidrato de carbono.

Resulta particularmente ventajoso que la combinación del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral esté presente en la composición que comprende el(los) polímero(s) en una relación en peso entre la combinación del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial con el material mineral y el(los) polímero(s) de 1: 4.

Las figuras, ejemplos y pruebas que se exponen a continuación ilustrarán la presente invención.

Descripción de las figuras

- La Figura 1 presenta una imagen MEB de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial
- La Figura 2 presenta los resultados de las mediciones de la fuerza de adherencia obtenidas para papel Synteape® sin revestir y papel Synteape® revestido con diferentes composiciones de revestimiento que comprenden polímero en solitario o en combinación con MM 1 y SRCC 1.
- La Figura 3 presenta los resultados de las mediciones de la fuerza de adherencia obtenidas para papel Synteape® revestido con diferentes composiciones de revestimiento que comprenden polímero en solitario en combinación con MM 2 y SRCC 1.
- La Figura 4 presenta los resultados de las mediciones de la fuerza de adherencia obtenidas para papel Synteape® revestido con diferentes composiciones de revestimiento que comprenden polímero en solitario o en combinación con MM 1 y SRCC 2.
- La Figura 5 presenta los resultados de las mediciones de la fuerza de adherencia obtenidas para papel Synteape® revestido con composiciones de revestimiento que comprenden polímero en solitario o en combinación con MM 1 y SRCC 4 a diferentes pesos de revestimiento.
- La Figura 6 presenta los resultados de las mediciones de la fuerza de adherencia obtenidas para papel Synteape® revestido con composiciones de revestimiento que comprenden el polímero en solitario o en combinación con MM 1 y SRCC 4 a diferentes pesos de revestimiento

EJEMPLOS

I. Métodos de medición

A continuación, se describen los métodos de medición implantados en los ejemplos.

Distribución del tamaño de partícula (% partículas en masa con un diámetro < X), valor d_{50} (peso) (diámetro de grano mediana por peso) y valor d_{98} (peso) de material en partículas:

Se midieron los valores d_{50} (peso) y d_{98} (peso) utilizando un Sedigraph 5120 de la empresa Micromeritics, EE.UU. El método y el instrumento son conocidos entre las personas especializadas en la materia y se utilizan habitualmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. Se llevaron a cabo las mediciones en una solución acuosa que comprendía 0,1 % en peso Na₄P₂O₇. Se dispersaron las muestras utilizando un agitador de alta velocidad y supersónica.

Distribución del tamaño de partícula (% de partículas por volumen con un diámetro < X), valor $d_{50}(\text{vol})$ (diámetro de grano mediana por volumen) y valor $d_{98}(\text{vol})$ de un material en partículas:

5 Se evaluó el diámetro de grano mediana por volumen $d_{50}(\text{vol})$ utilizando un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000. El valor $d_{50}(\text{vol})$ o $d_{98}(\text{vol})$, medido utilizando un sistema de difracción laser Malvern Mastersizer 2000 indica un valor de diámetro tal que el 50 % o 98 % en volumen de las partículas, respectivamente, tienen un diámetro inferior a este valor. Se analizaron los datos en bruto obtenidos a través de la medición, aplicando la teoría Mie, con un índice de refracción de partículas de 1,57 y un índice de absorción de 0,005.

10 Contenido en sólidos de una suspensión acuosa

15 Se determina el contenido en sólidos en suspensión (también conocido como "peso en seco") utilizando un analizador de humedad MJ33 de la empresa Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes parámetros: temperatura de secado de 160 °C, desconexión automática si la masa no carga más de 1 mg durante un período de 30 s, secado convencional de 5 a 20 g de suspensión.

Área superficial específica (ASE)

20 Se midió el área superficial específica a través del método BET de acuerdo con ISO 9277 utilizando nitrógeno, seguido de acondicionamiento de la muestra por calentamiento a 250 °C durante un período de 30 minutos. Antes de dichas mediciones, se filtró la muestra en un embudo Büchner, se aclaró con agua desionizada y se secó durante toda la noche a entre 90 y 100 °C en un horno. A continuación, se trituró la torta seca a fondo en un mortero y se colocó el polvo resultante en un equilibrio de humedad a 130 °C hasta alcanzar el peso constante.

25 Imágenes MEB

30 Se realizaron micrografías electrónicas de barrido (MEB) ajustando el contenido en sólidos a una concentración de 20 % en peso en agua utilizando un Ultra-Turrax (mezcladora rotor-estator). Se diluyeron unas gotas (aproximadamente 100 mg) en 250 ml de agua destilada y se filtró a través de un filtro de membrana de poro de 0,2 µm. Se bombardearon las preparaciones obtenidas en el filtro de membrana de esta forma con oro y se evaluaron en las MEB a varios aumentos.

Fuerza de adherencia

35 Se determinó la fuerza de adherencia de los revestimientos para su evaluación según las mediciones con un aparato de pruebas de interacción superficial de la tinta (ISIT) (SeGan Ltd., R.U.).

Principio de la prueba

40 Se midió la adherencia de superficie con un dispositivo especial (SeGan Ltd., RU) que consiste en un solenoide, un muelle de compresión, una célula cargada y un disco de contacto (P.A.C. Gane, E. Seyler y A. Swan. Some novel aspects of ink/paper Interaction in offset printing. International Printing y graphic Arts Conference, Halifax, Nova Scotia. Atlanta: Tappi Press. 209-228, 1994). Se presiona el disco de contacto contra la superficie de la muestra aplanada por fuerza electromagnética que actúa sobre el solenoide. Esta acción aplica una fuerza de extensión sobre el muelle de compresión montado en paralelo con el solenoide. El tiempo de contacto y la fuerza pueden variar según los controles electrónicos para optimizar la adhesión entre el disco de contacto y la superficie.

50 Cuando cesa la fuerza electromagnética, se retrae disco de contacto desde la superficie por la fuerza de deformación del muelle de compresión extendido, suficientemente fuerte como para conseguir la separación del disco desde la superficie. El extensómetro, fijado entre el disco de contacto y el muelle de compresión genera una señal dependiente de la carga que se registra como la fuerza de adherencia medida. Se repite automáticamente la secuencia durante una serie de ciclos predefinidos seleccionados para abarcar las regiones de la fuerza de adherencia en estudio. Se registra la acumulación de la fuerza de tracción requerida para conseguir cada una de las separaciones individuales con el tiempo y se puede analizar con un software específicamente diseñado. Se traza el gráfico del nivel máximo de fuerza de tracción de cada punto de prueba como desarrollo de la fuerza de adherencia medida con el tiempo.

II. Material

60 1. Sustrato

- Synteape®: hoja de PP semi-mate blanca; 62 g/m² (distribuido por YUPO (Art.: 675227))

2. Carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial (SRCC)**- SRCC 1**

5 Se prepare carbonato cálcico tratado por reacción superficial SRCC 1 del siguiente modo:
Se introdujeron 10 litros de una suspensión acuosa de carbonato cálcico molido en un vaso de mezclado ajustando el contenido en sólidos de un carbonato cálcico de mármol molido de Hustadmarmor que tenía un tamaño de partícula mediana según el peso del 90 % de menos de 2 µm, según se determinó por sedimentación, tal que se obtuvo un contenido en sólidos de 16 % en peso sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

10 Al mismo tiempo que se mezclaba la suspensión espesa, se agregaron 1,8 kg de ácido fosfórico en forma de una solución acuosa que contenía 30 % en peso de ácido fosfórico a dicha suspensión durante un período de 9 minutos a una temperatura de 70 °C. Finalmente, tras la adición del ácido fosfórico, se agitó la suspensión espesa durante 5 minutos más, antes de extraerlo del vaso y el secado.

15 El SRCC 1 obtenido tenía una estructura de tipo rosa (véase, Figura 1) y las siguientes propiedades: $d_{50}(\text{vol}) = 5,1 \mu\text{m}$, $d_{98}(\text{vol}) = 9,9 \mu\text{m}$, y $\text{ASE} = 48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El volumen de poro específico de intrusión intra-particular es $1,224 \text{ cm}^3/\text{g}$ (para el intervalo de diámetro de poro de 0,004 a 0,51 µm).

- SRCC 2

SRCC2 es un carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial disponible en el Mercado en forma seca de Omya AG, Suiza.

25 SRCC 2 tiene una estructura de tipo rosa y las siguientes propiedades: $d_{50}(\text{vol}) = 2,4 \mu\text{m}$; $d_{98}(\text{vol}) = 9 \mu\text{m}$; $\text{BET ASE} = 27 \text{ m}^2/\text{g}$; el volumen de poro específico de intrusión intra-particular es $0,491 \text{ cm}^3/\text{g}$ (para el intervalo de diámetro de poro de 0,004 a 0,421 µm).

- SRCC 3

30 SRCC 3 es un carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial distribuido en el comercio por Omya AG, Suiza.

35 SRCC 3 tiene una estructura de tipo rosa y las siguientes propiedades: $d_{50}(\text{vol}) = 1,3 \mu\text{m}$; $d_{98}(\text{vol}) = 5 \mu\text{m}$; $\text{BET ASE} = 45 \text{ m}^2/\text{g}$; el volumen de poro específico de intrusión intra-particular es $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ (para el intervalo de diámetro de poro de 0,004 a 0,09 µm).

3. Otro material mineral (MM)

- 40 - **MM 1:** carbonato cálcico molido natural; $d_{50}(\text{peso}) = 1,5 \mu\text{m}$; $d_{98}(\text{peso}) = 10 \mu\text{m}$; contenido en sólidos 78 % en peso (distribuido por Omya AG, Suiza)
- **MM 2:** carbonato cálcico molido natural en polvo muy fino, especialmente tratado superficialmente con un ácido graso; $d_{50}(\text{peso}) = 1,7 \mu\text{m}$; $d_{98}(\text{peso}) = 5 \mu\text{m}$; (distribuido por Omya AG, Suiza)

3. Polímeros

Se preparó el polímero utilizado en los siguientes experimentos de acuerdo con el Ejemplo 4 de la patente internacional WO 2013/083504 A1.

50 Se purgó un reactor con nitrógeno y se agregaron 427,1 g de agua desmineralizada y maltodextrina (C Dry MD 01915 (94,7 % concentración); se agregó Cargill en una cantidad de 30 pphm (partes en peso por cada cien partes en peso de monómeros). Se calentó la mezcla en la carga inicial a 86 °C. A continuación, se agregaron 3,2 g de peroxodisulfato sódico (7 % de concentración) antes de agitar durante 5 minutos. Se dosificó la corriente de alimentación de emulsión que consistió en 180,0 g de agua, 20,0 g de emulsionante (Dowfax® 2A1, 45 % de concentración) y 450,0 g de una mezcla de monómeros de 55 % en peso de acrilato de etilo, 44 % en peso de metacrilato de metilo, y 1 % en peso de ácido acrílico en el reactor a lo largo de 2 horas. De manera simultánea a la alimentación de emulsión, se comenzó la alimentación del iniciador (12,9 g de peroxodisulfato de sodio, 7 % de concentración) y se dosificó igualmente a lo largo de 2 horas. Una vez finalizada la alimentación de la emulsión, se dejó polimerizar el sistema durante 45 min. A continuación, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente.

60 La dispersión resultante tenía un contenido en sólidos de 47 % en peso y el polímero obtenido tenía una T_g de 30 °C.

III. Experimentos**1. Preparación de muestra**

Se analizaron la adherencia o pegajosidad de los revestimientos de polímero comparando el desarrollo de fuerza de las muestras medidas utilizando el aparato de pruebas de interacción superficial de tinta (ISIT) antes descrito.

Se prepararon las muestras que tenían las composiciones indicadas en las tablas a continuación del siguiente modo, a no ser que se indique lo contrario:

Se introdujo en un vaso de precipitados de 2 litros la dispersión de polímero a un pH de 8,5, que se ajustó utilizando una solución de NaOH al 30 %. A continuación, se agregó la mezcla de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral con agitación vigorosa a 500 rpm durante 10 min con un disolvente de laboratorio Pentadraulik del tipo LD 50, de Pendraulik gmbH, Springe, Alemania.

Se revistió con varilla el sustrato con las mezclas resultantes utilizando un revestidor de barra Erichsen (K-Control-Coater K202, Modelo 624 / Fabr. No. 57097-4) con la varilla de alambre enrollado No. 3 y se secó al aire en una secadora de cinta a 7,0 mmin⁻¹ a 150 °C. El peso del revestimiento fue aproximadamente 7 g/m², a no ser que se indique de otro modo.

A continuación, se humedeció la superficie de las muestras llevando a cabo dos pasadas de un rodillo de fotograbado que depositó 1 g/m² de agua con cada pasada a 300 N con un lapso de 5 s entre cada pasada. Se mide la adherencia a 500 N comparable con el método de ensayo ISIT convencional.

Finalmente, se llevaron a cabo las mediciones de la fuerza de adherencia tal como se ha descrito. Los siguientes resultados son el promedio de 3 mediciones por muestra, a no ser que se indique de otro modo.

2. Resultados

En primer lugar, se comparó la adherencia de papel Synteape® sin revestir con muestras que contenían diferentes cantidades de MM 1 y SRCC 1 tal como se indica en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

| Muestra | Polímero [% en peso] | MM 1 [% en peso] | SRCC 1 [% en peso] |
|---------|----------------------|------------------|--------------------|
| 1 | --- | --- | --- |
| 2 | 75 | --- | --- |
| 3 | 75 | 25 | --- |
| 4 | 75 | 23 | 2 |
| 5 | 75 | 20 | 5 |
| 6 | 75 | 15 | 10 |
| 7 | 75 | 10 | 15 |
| 8 | 75 | 5 | 20 |

Tal como se puede deducir de la Figura 2, la muestra 1 que representa el sustrato sin revestir tiene la fuerza de adherencia más baja, mientras que la muestra 2, que representa el sustrato revestido solo con polímero, desarrolla la fuerza de adherencia máxima.

Al añadir 25 % en peso de MM 1 al polímero (muestra 3), la adherencia presenta una curva de adherencia bimodal. Se asume que dicha bimodalidad es el agua que se observa inicialmente como humedad superficial, que se absorbe después y que tiene como resultado luego la adherencia de la lámina al solubilizar la matriz de polímero.

Reemplazar el 2 % en peso de MM 1 por SRCC 1 (muestra 4) reduce ligeramente la adherencia, mientras que reemplazar 5 % en peso por SRCC 1 (muestra 5) evita casi completamente la adherencia. No se puede observar finalmente adherencia para las muestras 6-8, donde 10, 15 y 20 % en peso del material mineral fue reemplazado por SRCC 1.

A la vista de estos resultados, se llevaron a cabo otros experimentos con revestimientos que contenían SRCC 1 solamente y con un material mineral alternativo y se compararon con el papel Synteape® sin revestir de la muestra 1. Las composiciones se pueden tomar de la Tabla 2.

Tabla 2

| Muestra | Polímero [% en peso] | MM 2 [% en peso] | SRCC 1 [% en peso] |
|---------|----------------------|------------------|--------------------|
| 9 | 95 | --- | 5 |
| 10 | 90 | --- | 10 |
| 11 | 75 | 25 | --- |

Tal como se puede deducir de la Figura 3, el uso de 5 % en peso de SRCC 1 (muestra 9) reduce la adherencia pero solamente ligeramente, mientras que el uso de 10 % en peso (muestra 10) tiene un impacto considerablemente más fuerte sobre la adherencia comparable con la muestra 5 anterior que contiene 20 % en peso de MM 1 y 5 % en peso de SRCC 1, pero a una cantidad de material mineral inferior

Si se observa la muestra 11, se puede observar que MM 2, que es un pigmento hidrófobo que no se mezcla fácilmente con el polímero, no reduce considerablemente la adherencia del revestimiento incluso en una cantidad de 25 % en peso.

- 5 Se llevaron a cabo otras pruebas teniendo el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial SRCC 2 las composiciones que se indican en la Tabla 3 y para revestir Synteape®.

Tabla 3

| Muestra | Polímero [% en peso] | MM 1 [% en peso] | SRCC 2 [% en peso] |
|---------|----------------------|------------------|--------------------|
| 12 | 75 | 20 | 5 |
| 13 | 75 | 15 | 10 |

- 10 Tal como se puede deducir de la Figura 4 que presenta los resultados de los revestimientos que contienen SRCC 2 (muestras 12 y 13) aplicadas a papel Synteape® en comparación con papel revestido con polímero solamente (muestra 2) y papel revestido con MM 1 solamente (muestra 3), las muestras 12 y 13 presentaron una creciente reducción de la adherencia con una creciente cantidad de SRCC 2.

- 15 Asimismo, se evaluó la influencia del peso del revestimiento de la composición que comprende el (los) polímero(s) utilizando MM1 y un SRCC 3 en las cantidades que se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

| Muestra | Peso de revestimiento [g/m ²] | Polímero [% en p] | MM 1 [% en peso] | SRCC 3 [% en peso] |
|---------|---|-------------------|------------------|--------------------|
| 14 | 5 | 80 | 16 | 4 |
| 15 | 7 | 80 | 16 | 4 |
| 16 | 10 | 80 | 16 | 4 |
| 17 | 15 | 80 | 16 | 4 |
| 18 | 5 | 80 | 12 | 8 |
| 19 | 7 | 80 | 12 | 8 |
| 20 | 10 | 80 | 12 | 8 |
| 21 | 15 | 80 | 12 | 8 |

- 20 Tal como se puede apreciar de las Figuras 5 y 6, las muestras que presentan el mejor rendimiento (la respuesta de adherencia más reducida) en cuanto al peso del revestimiento aplicado al papel Synteape® son aquellas con los pesos de revestimiento más bajos (muestras 14 y 18). Las muestras 15 y 19 que tienen un peso de revestimiento de 7 gm⁻² requieren fuerzas de adherencia más altas que, sin embargo, siguen estando por debajo de las del papel revestido con polímero solamente. Los pesos de revestimiento de 10 gm⁻² (muestras 16 y 20) proporcionan aproximadamente los mismos resultados, donde la muestra 20 que tiene una cantidad más alta de SRCC 3 proporciona una respuesta de adhesión más baja a lo largo de la escala de tiempo anterior. A un peso de revestimiento de 15 gm⁻², la respuesta de adherencia para ambas muestras, muestras 17 y 21 es mayor en los picos en comparación con la respuesta de adherencia del polímero solamente, y por tanto no es deseable.
- 25
- 30 Por lo tanto, se puede observar que el peso de revestimiento no debería ser demasiado alto, donde las composiciones que contienen un mayor contenido en SRCC proporcionan mejores resultados por lo que respecta a la adherencia y la cantidad total del material mineral.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral seleccionado del grupo que comprende pigmentos minerales y/o cargas como un agente antibloqueo en composiciones que contienen polímero(s), donde
- el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción de carbonato de calcio precipitado o molido natural con dióxido de carbono y uno o más donadores de ion H_3O^+ en un medio acuoso, donde el dióxido de carbono se forma *in situ* por el tratamiento de donador de ion H_3O^+ y/o se suministra de una fuente externa; y donde
 - se agregan el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral a composiciones que contienen polímero(s),
 - donde el(los) polímero(s) o se seleccionan entre dispersiones de polímero acuosas que comprenden al menos un polímero que se puede obtener por polimerización en emulsión de
 - (a) uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$
 - (b) de 0,1 a 5 % en peso de uno o más monómeros ácidos;
 - (c) de 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo y
 - (d) de 0 a 10 % en peso de otros monómeros distintos a los monómeros (a) a (c).
 - donde la temperatura de transición vítrea del copolímero está en el intervalo de 10 a 45 °C determinado por calorimetría diferencial de barrido (ASTM E1356),
 - donde la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto de hidrato de carbono y donde
 - el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral está presente en la composición que comprende polímero(s) en una relación basada en el peso entre el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral y el(los) polímero(s) de 1 : 9 a 4 : 1.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el carbonato cálcico molido natural se selecciona entre carbonato cálcico que contiene minerales seleccionado del grupo que comprende mármol, tiza, dolomita, caliza y mezclas de los mismos; y que el carbonato cálcico precipitado se selecciona del grupo que comprende carbonatos cálcicos precipitados que tienen formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíticas o mezclas de los mismos.
3. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tiene un área superficial específica de 20 m²/g a 200 m²/g, preferentemente de 27 m²/g a 180 m²/g, más preferentemente de 30 m²/g a 160 m²/g, incluso más preferentemente de 45 m²/g a 150 m²/g, especialmente preferentemente de 48 m²/g a 140 m²/g, y siendo sobre todo preferente de 75 m²/g a 100 m²/g medido utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277.
4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las partículas de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano mediana por volumen $d_{50}(\text{vol})$ de 1 a 50 µm, preferentemente de 1,3 a 25 µm, más preferentemente de 2 a 20 µm, incluso más preferentemente de 2,4 a 10 µm, y siendo sobre todo preferente de 5,1 a 8 µm, medido con un sistema de difracción de láser Malvern Mastersizer 2000.
5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tiene un volumen de poro de intrusión intra-particular dentro del intervalo de 0,1 a 1,3 cm³/g, preferentemente de 0,18 a 1,25 cm³/g, más preferentemente de 0,49 a 1,22 cm³/g y siendo sobre todo preferente de 0,7 a 1 cm³/g calculado a partir de la medición de porosimetría de intrusión de mercurio.
6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el (los) polímero(s) tiene(n) una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 10 a 40 °C, más preferentemente de 15 a 30 °C, siendo sobre todo preferente de 20 a 25 °C, determinado por calorimetría diferencial de barrido (ASTM E1356).
7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utiliza el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial en combinación con un material mineral seleccionado del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico molido natural (GCC); dolomita, talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita; huntita, diatomita; silicatos, dióxido de titanio y mezclas de los mismos.

8. El uso de acuerdo con la reivindicación 7,
caracterizado por que se combinan el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral en una relación en peso de 1 : 15 a 15 : 1, preferentemente de 1 : 10 a 10 : 1, más preferentemente de 1 : 7,5 a 7,5 : 1, siendo sobre todo preferente de 1 : 4 a 4 : 1, especialmente de 1 : 1,5 a 1,5 : 1 y particularmente 1 : 1.
9. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral está presente en la composición que comprende polímero(s) en una cantidad de 5 a 100 % en peso, preferentemente de 10 a 50 % en peso, más preferentemente de 15 a 45 % en peso, especialmente preferentemente de 20 a 40 % en peso, siendo sobre todo preferente de 25 a 33 % en peso sobre la base del peso en seco del(los) polímero (s).
10. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación del carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral está presente en la composición que comprende polímero(s) en una relación basada en el peso entre el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o la combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral y el(los) polímeros(s) de 1 : 4 a 4 : 1, preferentemente de 1 : 3 a 3 : 1, más preferentemente de 1,5: 1 a 1 : 1.5 y particularmente 1: 1.
11. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que la composición que contiene polímero(s) que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral revisten un sustrato, seleccionándose el sustrato preferentemente del grupo que comprende papeles y cartones vírgenes y reciclados, como papeles y cartones calandrados y sin calandrar, revestidos y sin revestir; papeles sintéticos; productos no tejidos; material de envasado; materiales de construcción como papeles decorativos y cartulinas y acabados superficiales.
12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11,
caracterizado por que el peso del revestimiento de cada composición que contiene polímero(s) que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral es de 1 a 30 g/m², preferentemente de 2 a 25 g/m², más preferentemente de 3 a 20 g/m², especialmente preferentemente de 4 a 15 g/m², y siendo sobre todo preferente de 5 a 10 g/m², p.ej. 7 g/m².
13. Un método para controlar el bloqueo de composiciones que contienen polímero(s) mediante el uso de un carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el (los) polímero(s) se selecciona(n) entre dispersiones de polímero acuosas que comprenden al menos un copolímero que se puede obtener por polimerización en emulsión de
- (a) uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo de C₁.C₄,
 - (b) de 0,1 a 5 % en peso de uno o más monómeros ácidos,
 - (c) de 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo y
 - (d) de 0 a 10 % en peso de otros monómeros distintos a los monómeros (a) a (c),
- donde la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra en el intervalo de 10 a 45 °C determinado por calorimetría diferencial de barrido (ASTM E1356),
 - donde la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto de hidrato de carbono.
14. Una composición que contiene polímero(s) que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial o una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el(los) polímero(s) se selecciona(n) entre dispersiones de polímero acuosas que comprenden al menos un copolímero que se puede obtener por polimerización en emulsión de
- (a) uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo de C₁.C₄,
 - (b) de 0,1 a 5 % en peso de uno o más monómeros ácidos,
 - (c) de 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo y
 - (d) de 0 a 10 % en peso de otros monómeros distintos a los monómeros (a) a (c),
- donde la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra en el intervalo de 10 a 45 °C determinado por calorimetría diferencial de barrido (ASTM E1356),
 - donde la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto de hidrato de carbono.

- 5 15. Una composición de revestimiento que comprende una composición que contiene polímero(s) que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el (los) polímero(s) se selecciona(n) entre dispersiones de polímero acuosas que comprenden al menos un polímero que se puede obtener por polimerización en emulsión de
- 10 (a) uno o más monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo de C₁.C₄,
(b) de 0,1 a 5 % en peso de uno o más monómeros ácidos,
(c) de 0 a 20 % en peso de acrilonitrilo y
(d) de 0 a 10 % en peso de otros monómeros distintos a los monómeros (a) a (c),
- 15 - donde la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra en el intervalo de 10 a 45 °C determinado por calorimetría diferencial de barrido (ASTM E1356),
- donde la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto de hidrato de carbono.
- 20 16. Una composición de revestimiento que comprende una composición que contiene polímero(s) que comprende una combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.
- 25 17. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 16,
caracterizada por que el material mineral se selecciona entre carbonato cálcico molido natural (GCC).
- 30 18. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 17,
caracterizada por que el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y el material mineral se combinan en una relación en peso de 1 : 1 a 1 : 4.
- 35 19. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18,
caracterizada por que la combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral está presente en la composición que comprende polímero(s) en una relación basada en el peso entre la combinación de carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y material mineral y el(los) polímero(s) de 1 : 4.
20. Un sustrato revestido obtenido mediante el uso de acuerdo con la reivindicación 11 o 12.

Fig. 1

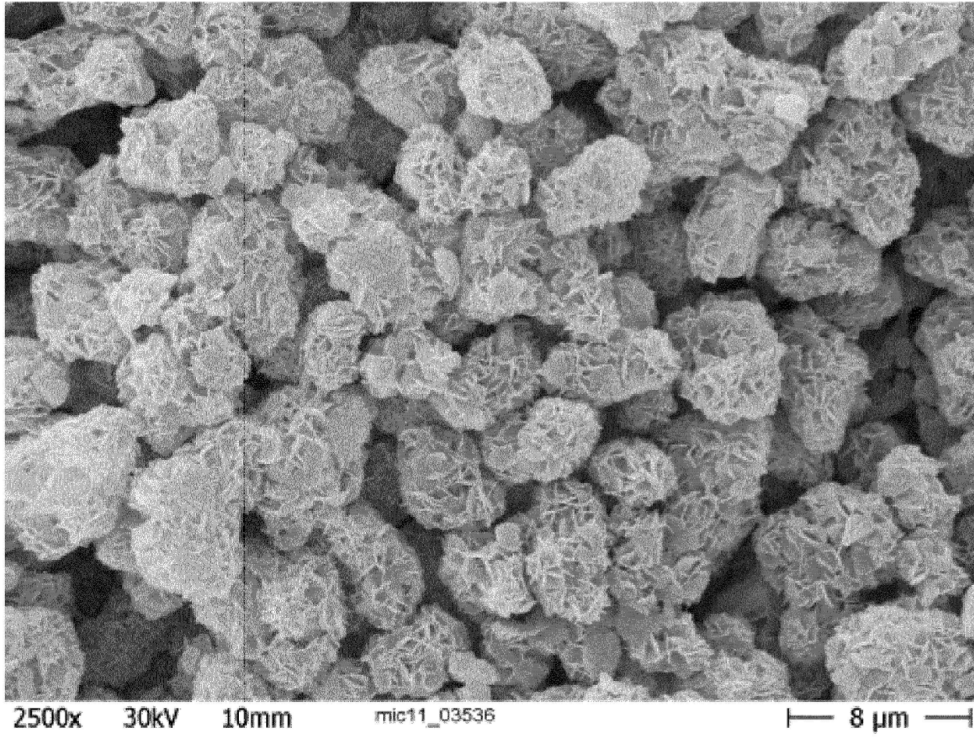


Fig. 2

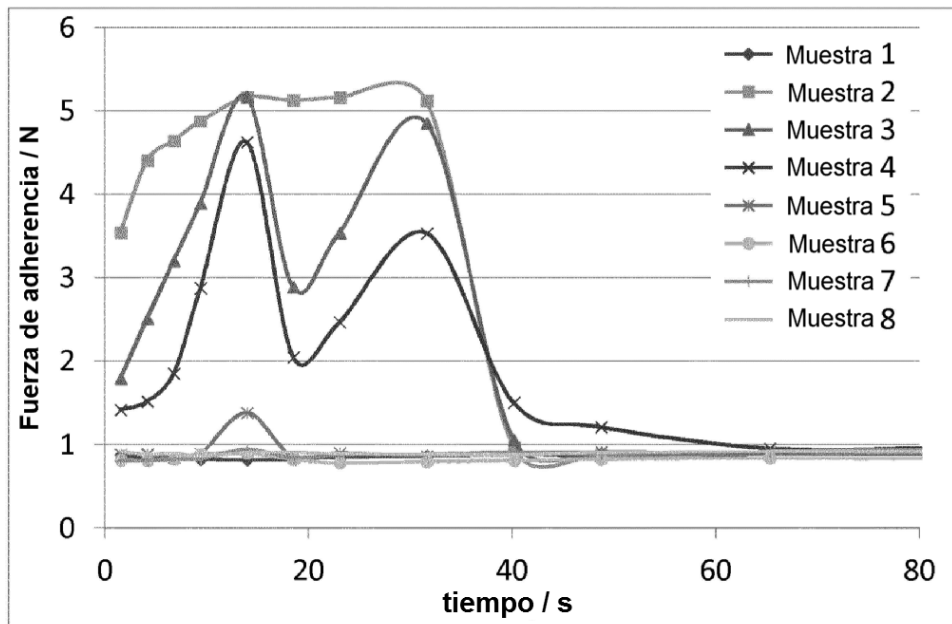


Fig. 3

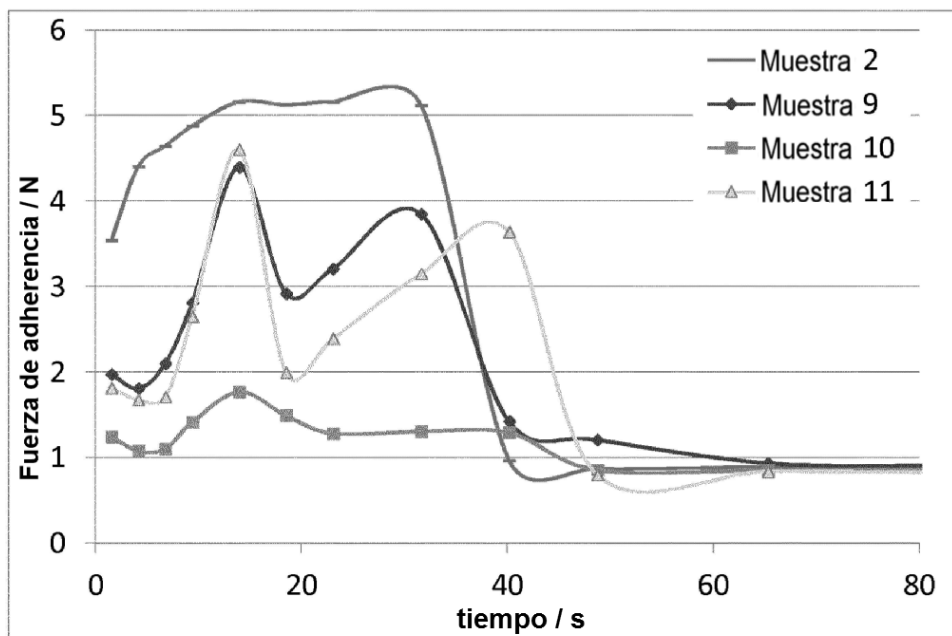


Fig. 4

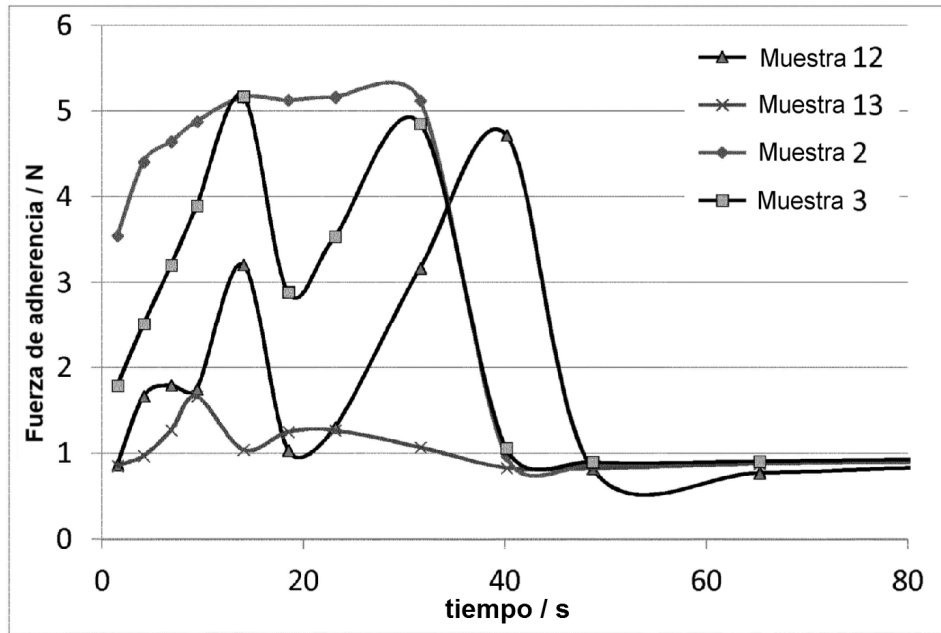


Fig. 5

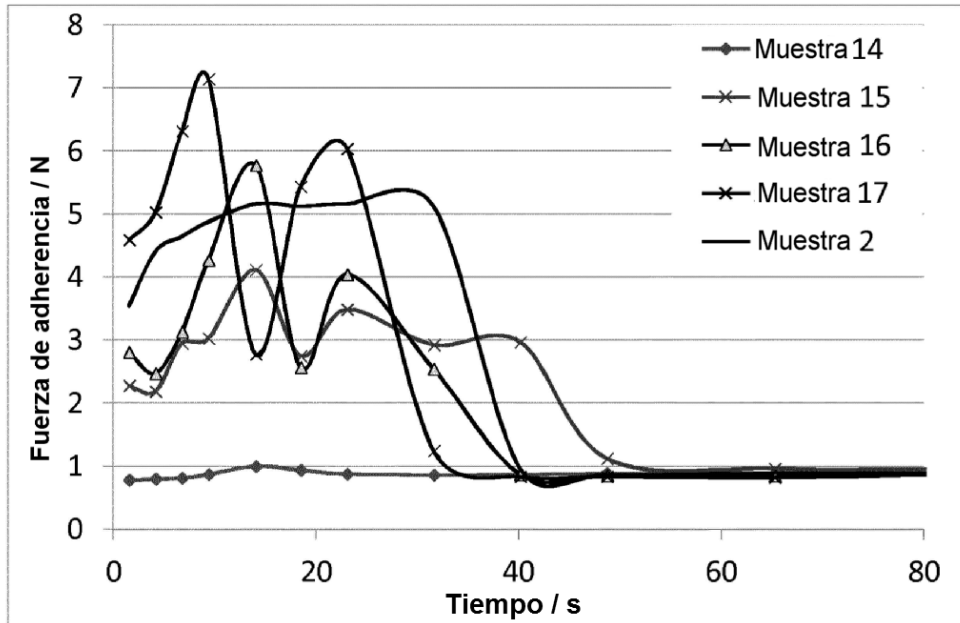


Fig. 6

