(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 751 144**

(51) Int. Cl.:

C09C 1/02	(2006.01)
C01F 11/18	(2006.01)
D21H 19/38	(2006.01)
D21H 21/52	(2006.01)
C09D 7/61	(2008.01)
C09D 7/62	(2008.01)
C09D 5/02	(2006.01)
D21H 17/67	(2006.01)
C09D 7/42	(2008.01)
B82Y 30/00	(2011.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2012** **PCT/EP2012/069658**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013** **WO13050495**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2012** **E 12767019 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019** **EP 2764057**

(54) Título: **Uso de partículas de carbonato de calcio precipitadas**

(30) Prioridad:

05.10.2011 EP 11183924

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.03.2020

(73) Titular/es:

IMERTECH SAS (100.0%)
43, quai de Grenelle
75015 Paris, FR

(72) Inventor/es:

JAKOB, ALEXANDRA;
GUITON, CHRISTOPHE y
RICO, JEAN-LUC

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 751 144 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 partículas de carbonato de calcio precipitadas

La presente invención se refiere al uso de partículas de carbonato de calcio precipitado en forma de nanofibras o cadena como aglomerados como opacificante, especialmente en la industria del papel, pintura o plástico.

El uso de partículas de carbonato de calcio como material de relleno, por ejemplo, en papeles y pinturas, se conoce en la técnica, incluyendo el uso de partículas de carbonato de calcio precipitado de formas específicas. Por ejemplo, la patente US4824654 divulga un proceso de producción de partículas de carbonato de calcio en forma de aguja que son útiles como relleno o material de refuerzo de diversos materiales tales como gomas, papeles, plásticos y pinturas. De acuerdo con el documento US4824654, las partículas tienen una longitud promedio de 5-100 μm y un diámetro promedio de 0.2-5 μm y pueden conferir una gran suavidad y brillo al material.

La patente EP2292701 da otro ejemplo que divulga un proceso para preparar una suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso, en el que el recubrimiento resultante de dicha suspensión proporciona propiedades opacas o tiene un coeficiente de dispersión de luz específico S, dicha suspensión comprende carbonato de calcio disperso y un carbonato alcalino y/o hidrogenocarbonato alcalino y es especialmente adecuado en el campo de los recubrimientos de papel, rellenos en masa de papel, pinturas y recubrimientos plásticos.

Por otra parte, el documento US2010/0163196 divulga precipitó nanopartículas de carbonato de calcio que tienen una morfología similar a una aguja que se utiliza como opacificante.

Cuando se busca una alta opacidad, como en las pinturas que se secan para dar mate o seda (es decir, mediados de brillo) acabados, sulfuro de zinc y, lo más a menudo, el dióxido de titanio se utilizan como agentes de opacidad, como se divulga en EP0634463.

Sin embargo, el dióxido de titanio tiene la desventaja de ser costoso. Además, sus procesos de fabricación industrial típicos no son ecológicos. Por lo tanto, existe la necesidad de opacificadores que tengan buenas propiedades opacificantes, pero con un coste limitado.

El propósito de la presente invención es proporcionar un opacificante que muestra excelentes propiedades opacificantes mientras que ser de coste razonable en comparación con conocidos agentes de opacidad alta calidad, tales como dióxido de titanio.

La presente invención por lo tanto se refiere al uso, como opacificante, de partículas de carbonato de calcio precipitado al menos parcialmente, preferiblemente en su mayoría, en forma de nanofibras o nanocadena como aglomerados constituidos por al menos dos partículas primarias interconectadas.

De hecho, se ha encontrado sorprendentemente que dichas partículas de carbonato de calcio presentan mejores propiedades opacificantes mientras se mantiene un acabado mate, lo que permite la preparación de composiciones que muestra una opacidad mejorada de la composición en sí y/o del producto obtenido después del curado o secado de dicha composición, en comparación con el uso de otros grados de carbonato de calcio. Por lo tanto, es posible preparar composiciones que tengan una opacidad mejorada con un acabado mate. También es posible reemplazar al menos parte de opacificadores de alta calidad como el dióxido de titanio, sin disminuir la opacidad de la composición y/o del producto obtenido después del curado o secado de dicha composición, lo cual es de gran interés económico para pinturas de alto rendimiento. . En particular en pinturas, el uso de PCC de acuerdo con la presente invención puede sustituir hasta un 35% en peso de contenido de TiO_2 sin afectar la opacidad de la composición resultante.

En la presente invención, el término “opacificante” tiene la intención de denotar una sustancia que, cuando se añade a un material, hace que sea opaco o al menos aumenta su opacidad. La opacidad está relacionada con el coeficiente de dispersión de luz S y el coeficiente de absorción de luz K del material, una S más alta y/o una K más baja correspondiente a una opacidad más alta. La opacidad es especialmente importante en pinturas y papeles mate.

El término “pintura” tiene la intención de denotar cualquier líquido, licuable, o la composición de masilla, más particularmente de composición líquida o licuable, que comprende pigmentos, que después de la aplicación a un sustrato en una capa fina se convierte en una película sólida opaca. Tal película sólida se usa más comúnmente para proteger, colorear o proporcionar textura a objetos, por ejemplo, paredes.

El término “partícula” se entiende que significa una entidad autónoma física y químicamente. El término “partícula primaria” se refiere a las partículas elementales de carbonato de calcio precipitado.

En los términos “nanofibras” y “nanocadena como aglomerado”, el prefijo “nano” significa que las nanofibras o nanocadena como aglomerados tienen una dimensión característica en la nanoescala, en particular, una dimensión característica que es, en promedio, menos de 100 nm. En nanofibras o nanocadenas como aglomerados, dicha dimensión característica es el diámetro promedio.

El término “nanofibras” tiene la intención de denotar una entidad alargada que tiene una dimensión característica, es decir, diámetro medio, menos de 100 nm. El término “aglomerado similar a nanocadena” pretende denotar una entidad alargada que tiene una dimensión característica, es decir, un diámetro medio, inferior a 100 nm. Las nanofibras difieren principalmente de las nanocadenas como los aglomerados en que las partículas primarias individuales ya no se pueden distinguir y forman nanofibras que parecen ser homogéneas e incluso, por ejemplo, en fotografías de microscopía electrónica, sea cual sea el aumento. En nanocadenas como los aglomerados, las partículas primarias retienen su individualidad y permanecen visibles, por ejemplo, en microscopía electrónica. Las nanocadenas como los aglomerados también pueden denominarse “nanorrosarios”.

Una característica esencial de la presente invención reside en el hecho de que al menos parte de la de partículas de carbonato de calcio precipitado están en forma de nanofibras o nanocadena como aglomerados, tales nanofibras o nanocadena como aglomerados se constituyen por al menos dos partículas primarias interconectados y por lo tanto tiene una morfología alargada.

En la presente invención, se precipitaron partículas de carbonato de calcio se presentan en forma de nanofibras o nanocadena como aglomerados en una cantidad de al menos 1% en peso de las partículas de carbonato de calcio. A menudo, las partículas precipitadas de carbonato de calcio están presentes en forma de nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas en una cantidad de al menos 8% en peso de las partículas de carbonato de calcio. En la presente invención, las partículas precipitadas de carbonato de calcio están típicamente presentes en forma de nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas en una cantidad de al menos 10% en peso de las partículas de carbonato de calcio, más preferiblemente en una cantidad de al menos 15% en peso de El carbonato de calcio. La cantidad de nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas se ha evaluado basándose en el análisis de imágenes SEM (Microscopía electrónica de barrido) o TEM (Microscopía electrónica de transmisión). Los valores obtenidos corresponden al número de partículas elementales que pertenecen a las nanofibras con respecto al número total de nanopartículas elementales, realizándose la medición en áreas de resolución aceptable. Se prefiere determinar la cantidad en una muestra homogeneizada.

De acuerdo con la invención, las partículas primarias están preferiblemente en la forma de cristales de calcita. Las partículas primarias pueden presentarse en una gran variedad de formas, la más común es la morfología romboédrica y escalenoédrica. Los romboides son especialmente preferidos.

En la presente invención, sin desear estar comprometido a una explicación teórica, se considera que las nanofibras o la nanocadena como aglomerados resultan de la yuxtaposición de extremo a extremo de las partículas primarias que son aproximadamente esféricas. Por lo tanto, el tamaño promedio de partícula primaria (dp) está cerca del diámetro promedio de las nanofibras resultantes o aglomerados similares a nanocadenas. Ventajosamente, el tamaño medio de partícula primaria (dp) difiere del diámetro medio de las nanofibras o de los aglomerados similares a nanocadenas en menos del 50%, preferiblemente en menos del 25%, más preferiblemente en menos del 10%. Estas nanofibras o nanocadenas como aglomerados son partículas secundarias o aglomerados de partículas primarias. Dichas nanofibras o nanocadenas como aglomerados pueden combinarse opcionalmente de cualquier manera. Por ejemplo, las nanofibras o nanocadenas como los aglomerados pueden entrelazarse entre sí de manera desorganizada. Las nanofibras o aglomerados como nanocadenas también se pueden combinar paralelas entre sí y formar “haces” que pueden estar compuestos por varias decenas o cientos de nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas. Las nanofibras o nanocadenas como los aglomerados también se pueden combinar para formar microcapas. Las microcapas pueden estar compuestas de decenas a cientos de nanofibras o nanocadenas como aglomerados. En tal caso, las nanofibras o nanocadenas como los aglomerados son generalmente visibles al menos en la parte interna de la microcapa como los aglomerados. En la presente invención, las nanofibras o los aglomerados similares a nanocadenas se combinan la mayoría de las veces para formar microcapas.

El diámetro medio de las nanofibras o nanocadena como aglomerados utilizados en la presente invención puede por lo tanto ser estimado sobre la base del tamaño medio de partícula primaria de las partículas que constituyen la misma (dp). Como una aproximación, se considera que el diámetro promedio de las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas es igual al tamaño promedio de partículas primarias (dp). Dicho tamaño de partícula primaria (dp) es en general igual o superior a 1 nm, en particular igual o superior a 10 nm, más particularmente igual o superior a 20 nm, valores iguales o superiores a 30 nm dando buenos resultados. El tamaño de partícula primario (dp) suele ser igual o inferior a 100 nm, en muchos casos igual o inferior a 80 nm, siendo comunes valores iguales o inferiores a 60 nm. Los intervalos adecuados para el tamaño de partícula primario (dp) de las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas son generalmente de 10 a 100 nm, preferiblemente de 20 a 80 nm, más preferiblemente de 30 a 60 nm. El tamaño de partícula primario (dp) se mide típicamente por permeabilidad (ver ejemplos).

El diámetro medio de las nanofibras o nanocadena como aglomerados utilizados en la presente invención también se puede estimar basándose en observaciones SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) o TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión). Por ejemplo, el diámetro de las nanofibras se puede determinar mediante análisis de imágenes de fotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía electrónica de transmisión (TEM), midiendo directamente el diámetro de las partículas o midiendo la amplitud de los rectángulos que comprenden las partículas, preferiblemente midiendo directamente el diámetro. El diámetro promedio es la media

aritmética de los diámetros individuales de las nanopartículas que constituyen una población dada de nanopartículas. Dicho diámetro promedio es igual o superior a 10 nm, particularmente igual o superior a 20 nm, valores iguales o superiores a 30 nm dando buenos resultados. El diámetro promedio es igual o inferior a 100 nm, en muchos casos igual o inferior a 80 nm, siendo comunes valores iguales o inferiores a 60 nm. El rango para el diámetro promedio de las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas es de 10 a 100 nm, preferiblemente de 20 a 80 nm, más preferiblemente de 30 a 60 nm.

La longitud media de las nanofibras o nanocadena como aglomerados pueden ser estimados basándose en observaciones SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) o TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión). Por ejemplo, la longitud de las nanofibras se puede determinar mediante análisis de imágenes de fotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía electrónica de transmisión (TEM), midiendo directamente la longitud de las partículas o midiendo la longitud de los rectángulos que comprenden las partículas, preferiblemente midiendo directamente la longitud. La longitud promedio es la media aritmética de las longitudes individuales de las nanopartículas que constituyen una población dada de nanopartículas. Las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas típicamente resultan de la yuxtaposición de extremo a extremo de 2 a 20 partículas primarias de carbonato de calcio, preferiblemente de 2 a 10, lo más preferiblemente de 2 a 8. La longitud promedio de las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas varía de 20 a 2000 nm, preferiblemente de 40 a 800 nm, lo más preferiblemente de 60 a 480 nm.

En la presente invención, las nanofibras o nanocadena como aglomerados pueden ser al menos parcialmente combinadas en una forma organizada o al azar para formar agregados de nanofibras o de nanocadenas. En una realización específica, estas nanofibras o nanocadenas pueden combinarse, al menos parcialmente, para formar agregados similares a microcapas en los que las nanofibras son al menos parcialmente, preferiblemente principalmente, visibles en la parte interna de la capa. El tamaño medio de estos agregados puede evaluarse en función del tamaño medio del agregado (D50) o del diámetro de Stoke, determinado por análisis de sedimentación (ver ejemplos). Dicho tamaño medio agregado (D50) es generalmente igual o superior a 100 nm, especialmente igual o superior a 200 nm, más específicamente igual o superior a 400 nm, por ejemplo, igual o superior a 600 nm. El tamaño medio agregado de las partículas de carbonato de calcio usadas en la presente invención es típicamente igual o inferior a 5 μm, con preferencia igual o inferior a 3 μm, con mayor preferencia igual o inferior a 2 μm, por ejemplo, igual o inferior a inferior a 1.5 μm. Los intervalos adecuados para el tamaño medio de los agregados son de 0.1 a 5 μm, preferiblemente de 0.2 a 3 μm, más preferiblemente de 0.4 a 2 μm, lo más preferiblemente de 0.6 a 1.5 μm.

En la presente invención, es recomendable limitar la cantidad de agregados que tienen un tamaño superior a 10 μm. La cantidad de aglomerados que tienen un tamaño superior a 10 μm es preferiblemente menos del 5% en peso del carbonato de calcio, típicamente menos del 2% en peso, especialmente menos del 1% en peso. De hecho, se ha encontrado que los agregados con un tamaño superior a 10 μm pueden tener un efecto perjudicial en las composiciones que lo comprenden, especialmente dando como resultado una disminución de la opacidad de la composición.

Las nanofibras o la nanocadena como aglomerados utilizados en la presente invención tienen típicamente una relación de aspecto estrictamente mayor que 1.0. La relación de aspecto se define como la relación de una “dimensión superior” (L) de una partícula, típicamente su longitud, en una “dimensión más pequeña” de la partícula, generalmente su diámetro. La relación de aspecto de las partículas usadas en la presente invención es generalmente igual o superior a 2, preferiblemente igual o superior a 3, por ejemplo, igual o superior a 4. La relación de aspecto de las nanofibras o los aglomerados similares a nanocadenas utilizados en la presente invención es a menudo igual o inferior a 50, más a menudo igual o inferior a 20, valores iguales o inferiores a 15 o iguales o inferiores a 10 dando buenos resultados. La relación de aspecto generalmente se determina mediante análisis de imagen de imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía electrónica de transmisión (TEM), estas técnicas se utilizan para determinar las longitudes y diámetros de las nanofibras o los aglomerados similares a nanocadenas. En la presente invención, la relación de aspecto de una población de nanofibras o los aglomerados similares a nanocadenas es la relación de aspecto media de una población de nanofibras o los aglomerados similares a nanocadenas, es decir, la media aritmética de las relaciones de aspecto individuales de las nanofibras o las nanocadenas similares aglomerados que constituyen una población dada de nanofibras o aglomerados como nanocadena. Los rangos adecuados para la relación de aspecto varían de 2 a 50, especialmente de 3 a 20, más particularmente de 4 a 15. Otros rangos adecuados para la relación de aspecto varían de 5 a 50, especialmente de 2 a 20, más particularmente de 2 a 8.

Con el fin de llevar a cabo análisis de imágenes de las imágenes tomadas por SEM o TEM, ampliación debe ser elegido de una manera razonable, de manera que las partículas serían razonablemente definidos y presentes en un número suficiente. En tales condiciones, el análisis de un número razonable de imágenes, por ejemplo, alrededor de 10 imágenes, debería permitir una caracterización precisa de las partículas. Si el aumento es demasiado bajo, el número de partículas sería demasiado alto y la resolución demasiado baja. Si el aumento es demasiado alto, con, por ejemplo, menos de 10 partículas por imagen, el número de imágenes a analizar sería demasiado alto y se deberían analizar varios cientos de imágenes para obtener mediciones precisas. Por lo tanto, el método debe elegirse para proporcionar un buen grado de dispersión de las nanopartículas en la muestra.

Partículas tales carbonato de calcio, en forma de nanofibras o nanocadena como aglomerados, tienen generalmente una relación de agregación, definida como la relación de la mediana de tamaño de agregado (D50) en el diámetro promedio (dp), superior a 1, preferiblemente igual a o mayor que 2, más preferiblemente igual o mayor que 5, lo más preferiblemente igual o mayor que 10, en particular igual o mayor que 20. La relación de agregación de las partículas es usualmente igual o menor que 300, a menudo igual ao inferior a 100, con mayor frecuencia igual o inferior a 50. Una relación de agregación de 5 a 300 es especialmente adecuada, más particularmente de 10 a 100, más particularmente de 20 a 50.

Partículas de carbonato de calcio usadas en la presente invención tienen generalmente un área superficial específica S_{BET} superior a 20 m^2/g, especialmente de 20 a 50 m^2/g, en particular de 24 a 36 m^2/g. S_{BET} área superficial específica se mide mediante la técnica BET descrita en la Norma ISO 9277.

El carbonato de calcio precipitado utilizado en la presente invención comprende un controlador de cristalización. La expresión “controlador de cristalización” se entiende dentro del amplio significado funcional. La función del controlador de cristalización es modificar la interacción entre las fases sólidas, líquidas y gaseosas presentes, durante la nucleación y/o el crecimiento de las semillas cristalinas de carbonato de calcio, para controlar la morfología cristalina obtenida y, por lo tanto, la aparición de las partículas de carbonato de calcio resultantes. Los controladores de cristalización también cumplen una función importante para controlar el tamaño de las partículas precipitadas de carbonato de calcio y pueden actuar como promotores o inhibidores del crecimiento.

El controlador de cristalización se selecciona del grupo que consiste en ácido poliacrílico, sales de los mismos y mezclas de los mismos. Ventajosamente, el controlador de cristalización se selecciona de ácido poliacrílico parcialmente neutralizado, especialmente ácido poliacrílico en el que parte de los grupos ácidos se ha neutralizado con iones de sodio. Por ejemplo, alrededor del 70% de los grupos ácidos están neutralizados, lo que lleva a un compuesto parcialmente neutralizado que tiene un pH de alrededor de 5-6. En otro aspecto, aproximadamente el 100% de los grupos ácidos están neutralizados, lo que conduce a un compuesto neutralizado que tiene un pH de aproximadamente 6.5 a aproximadamente 10.

En la presente invención, el controlador de la cristalización está presente en una cantidad igual o mayor que el de 0.1% en peso en peso de carbonato de calcio, preferiblemente igual o mayor que 0.2% en peso, más preferiblemente igual o mayor que 0.25% en peso, por ejemplo, igual o superior a 0.5% en peso. La cantidad del controlador de cristalización es típicamente igual o inferior al 10% en peso de carbonato de calcio, especialmente igual o inferior al 4% en peso, particularmente igual o inferior al 2.5% en peso, más particularmente inferior al 2% en peso, valores iguales a o inferior al 1% en peso también son adecuados. A menudo se usan intervalos de 0.1 a 10% en peso de carbonato de calcio, más a menudo de 0.2 a 4% en peso, por ejemplo, de 0.25 a 2.5% en peso o incluso de 0.25 a 1% en peso.

En la presente invención, el controlador de cristalización tiene típicamente un peso molecular medio desde 500 hasta 15.000 g/mol, a menudo de 700 a 5000 g/mol, más a menudo 800 a 4000 g/mol, con mayor frecuencia desde 1000 hasta 3500 g/mol. El controlador de cristalización generalmente se agrega al medio de reacción antes o durante la precipitación de carbonato de calcio, típicamente como una solución acuosa.

El uso de acuerdo con la presente invención es especialmente adecuado en pinturas, las cargas de masa de papel, revestimientos de papel y recubrimientos de plástico, preferiblemente en pinturas, las cargas de masa de papel y recubrimientos de papel. El uso de la presente invención es especialmente ventajoso en pinturas acuosas, particularmente en pinturas acuosas mate o de seda (es decir, de brillo medio), más particularmente en pinturas acuosas mate tales como pinturas acrílicas o “pinturas de látex para el hogar”, donde se busca una alta opacidad con Un acabado mate. El uso de la presente invención también podría ser de interés específico en rellenos de papel y revestimientos de papel tales como papeles de cigarrillos o papeles de enrollar.

El uso de acuerdo con la presente invención está, por tanto, típicamente aplicado para mejorar la opacidad de las pinturas, papeles, revestimientos de papel o revestimientos de plástico, preferiblemente de pinturas, papeles y recubrimientos de papel, más preferiblemente de pinturas. El uso de acuerdo con la presente invención también se puede aplicar para disminuir el coste de una composición sin disminuir su opacidad y/o la opacidad del producto obtenido después del curado o secado de dicha composición.

Las partículas de carbonato de calcio precipitado utilizado en la presente invención se preparan típicamente mediante la carbonatación de lechada de cal en presencia de un controlador de cristalización seleccionado entre ácido poliacrílico, sales de los mismos y mezclas de los mismos. Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio precipitadas usadas en la presente invención podrían prepararse de acuerdo con el proceso de la Solicitud de Patente Internacional WO03/004414.

En el proceso de preparación, la concentración de hidróxido de calcio en la leche de cal puede tener un valor de 0.3 a 30% en peso de la lechada de cal. Ventajosamente, esta concentración tiene un valor de al menos 1% en peso, especialmente igual o superior a 2% en peso, por ejemplo, igual o superior a 2.5% en peso. Se recomienda que la concentración de hidróxido de calcio en la leche de cal no supere el 25% en peso, en particular igual o inferior al 20%

en peso, siendo especialmente adecuados valores iguales o inferiores al 15% en peso. Por ejemplo, la concentración de hidróxido de calcio en la leche de cal podría estar en un rango bajo, como del 2 al 5% en peso, o en un rango más alto, como del 10 al 15% en peso.

En dicho proceso de preparación, la temperatura puede variar de 0 a 80°C, especialmente de 10 a 60°C. Por lo general, la temperatura al comienzo de la carbonatación es igual o superior a 10°C, en particular igual o superior a 12°C. La temperatura al comienzo de la carbonatación es a menudo igual o inferior a 25°C, con mayor frecuencia igual o inferior a 20°C. La temperatura al comienzo de la carbonatación puede ser, por ejemplo, de unos 15°C. La temperatura al final de la carbonatación puede ser mayor, típicamente de 10 a 80°C, por ejemplo, de 15 a 60°C.

En el proceso de preparación, la leche de cal es carbonatada por reacción de este último con gas dióxido de carbono. El gas de dióxido de carbono que tiene una concentración de dióxido de carbono que varía de 3 a 100% podría usarse con éxito. Sin embargo, es preferible usar gas de dióxido de carbono para el cual la concentración es del 10 al 60%, especialmente del 25 al 40%, el gas de dióxido de carbono se diluye con aire.

Algunos aditivos también podrían añadirse aún más durante la etapa de carbonatación, tal como ácido isoascórbico, para reducir la amarillez de las partículas de carbonato de calcio resultantes.

Dicho proceso de preparación conduce típicamente a una suspensión de carbonato de calcio precipitado que comprende, por ejemplo, 3 a 20% en peso de PCC en peso de suspensión.

Las partículas de carbonato de calcio precipitado podrían entonces ser filtrados, por ejemplo, a través de un filtro planar, y se secan, por ejemplo, en un horno, por pulverización en una corriente de aire (secado por pulverización) caliente, o por la acción de radiación tal como radiación infrarroja (epirradiador), preferiblemente en un horno o por la acción de radiación como la radiación infrarroja. Las partículas resultantes podrían ser luego molidas, por ejemplo, en un aparato de molienda de pasadores con una intensidad de molienda que varía de 10 000 rpm a 20 000 rpm.

En algunos casos, puede ser ventajoso además recubrir las partículas con una capa de materia orgánica, tales como ácidos grasos saturados o insaturados que tienen de 2 a 22 átomos de carbono, siendo preferidos los ácidos grasos con cadenas de 16 a 18 átomos de carbono. Tal recubrimiento de las partículas es especialmente adecuado para su uso posterior en plásticos. En aplicaciones de pintura y papel, las partículas generalmente no están recubiertas con una capa de materia orgánica.

Además, se divulgan partículas de carbonato de calcio precipitadas específicas que comprenden de 0.1 a menos de 2% en peso de un controlador de cristalización seleccionado entre ácido poliacrílico, sales de los mismos y mezclas de los mismos y están en forma de nanofibras o nanocadena como aglomerados constituidos por al menos dos partículas primarias interconectadas, preferiblemente de 2 a 8 partículas primarias, en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas tienen un diámetro promedio de 30 a 60 nm, una longitud promedio de 60 a 480 nm y un tamaño medio agregado de 0.6 a 1.5 μm.

Por otra parte, se divulga el uso de tales partículas de carbonato de calcio precipitadas específicas como material de relleno, preferiblemente como un opacificante. Ventajosamente, tales partículas específicas de carbonato de calcio precipitado se usan como opacificantes en la industria de la pintura, el plástico o el papel, especialmente en pinturas, rellenos de masa de papel y revestimientos de papel, más particularmente en pinturas acuosas como mate o seda (es decir, brillo medio) pinturas acuosas, más particularmente en pinturas acuosas mate como pinturas acrílicas o “pinturas de látex para el hogar”, donde se busca una alta opacidad con un acabado mate. El uso de dichas partículas específicas de carbonato de calcio precipitado también podría ser de interés en rellenos de papel y revestimientos de papel, como en papeles de cigarrillos o papeles de fumar. En una realización adicional particular, las partículas de carbonato de calcio precipitadas específicas se usan como un aditivo funcional. Dicho aditivo funcional puede aportar algunas propiedades adicionales al objeto de destino, tales como características de reología adecuadas para diferentes aplicaciones. Ventajosamente, tales partículas específicas de carbonato de calcio precipitado se usan como un aditivo funcional en plastisol, sellador o tinta.

En vista de lo anterior, la presente divulgación también se refiere a pintura, papel, o de revestimiento de papel, preferiblemente pintura, que comprende partículas de carbonato de calcio precipitado en forma de nanofibras o nanocadena como aglomerados constituidos por al menos dos partículas primarias interconectadas. Ventajosamente, la pintura, papel o revestimiento de papel, preferiblemente pintura, comprende partículas precipitadas de carbonato de calcio que comprenden un controlador de cristalización seleccionado de ácido poliacrílico, sales del mismo y mezclas de los mismos, más particularmente en una cantidad de 0.1 a menos de 2% en peso, las partículas están en forma de nanofibras o aglomerados como nanocadenas constituidos por al menos dos partículas primarias interconectadas. En una realización particular adicional, las partículas de carbonato de calcio precipitadas comprenden un controlador de cristalización, especialmente seleccionado de ácido poliacrílico, sales del mismo y mezclas de los mismos, y más particularmente en una cantidad de 0.1 a menos de 2% en peso, y están en forma de nanofibras. o aglomerados similares a nanocadenas constituidos por al menos dos partículas primarias interconectadas, en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas tienen un diámetro promedio de 30 a 60 nm, una longitud promedio de 60 a 480 nm y un tamaño medio agregado (D50) de 0.6 a 1.5 μm. En una realización adicional más, las

pinturas de la presente invención comprenden una mayor cantidad de carbonato de calcio precipitado de la presente invención que de otros opacificantes, en particular, una mayor cantidad de carbonato de calcio precipitado de la presente invención que de TiO_2.

La presente divulgación se refiere además a objetos revestidos con la pintura de la presente invención, especialmente las paredes recubiertas con la pintura de la presente invención.

Las características técnicas específicas y preferidas como se divulgó anteriormente también se aplica a todos estas realizaciones.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: fotografía de microscopía electrónica (SEM) de partículas de carbonato de calcio como nanocadena preparadas de acuerdo con el Ejemplo 6.

Figura 2: fotografía de microscopía electrónica (SEM) de micro capas como agregados resultantes de nanofibras/nanocadenas aglomeración, preparado según el Ejemplo 6.

Figura 3: fotografía de microscopía electrónica (SEM) de carbonato de calcio romboide preparado en condiciones similares al Ejemplo 1 pero en ausencia de poliacrilato.

La presente invención se ilustra adicionalmente a continuación sin limitar el alcance la misma.

En caso de que la divulgación de cualquiera de las patentes, solicitudes de patente y publicaciones entren en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida en que podría hacer que un término no claro, la presente descripción deberá tener precedencia.

Ejemplos

Caracterización de partículas de carbonato de calcio precipitado (PCC)

Tamaño de partícula primario promedio (dp)

La dp fue determinada por la permeabilidad medida de acuerdo con un método derivado de BS 4359-2. La base de este método es la medición de la permeabilidad al aire de un gránulo, que es análogo al “Blaine” o al “método Lea & Nurse”. El cálculo de la dp se deriva de la fórmula de Carman & Malherbe:

$$q \times L = \frac{1.05\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^2} ds^2 + \frac{2.88\varepsilon^2}{1-\varepsilon} ds$$

con

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{A \times L \times D}$$

Se puede demostrar que el diámetro medio de partícula ds que se determina de acuerdo con la fórmula de Carman & Malherbe no es absolutamente independiente de la porosidad del gránulo. En consecuencia, se introdujo una corrección considerando la porosidad de referencia $\varepsilon = 0.45$ y el dp se calculó de acuerdo con la fórmula:

$$dp = ds \times e^{-3.2(\varepsilon - 0.45)}$$

Las definiciones y unidades son las siguientes:

q = tasa volumétrica de flujo de aire que pasa a través del gránulo de PCC (cm^3/g),

ε = porosidad,

W = peso de PCC,

L = espesor del gránulo,

D = densidad de PCC (g/cm^3),

A = área de la sección transversal del gránulo (cm^2),

ds = diámetro medio de partícula de acuerdo con Carman y Malherbe (μm), y

dp = diámetro medio de partícula de acuerdo con Solvay (μm).

Diámetro promedio y longitud promedio

El diámetro medio y la longitud promedio de las nanofibras o nanocadena como aglomerados se estimó basándose en observaciones al microscopio electrónico de barrido (SEM). Las muestras se prepararon a partir de un polvo metalizado y se observaron con un Hitachi S-4800 SEM. Las muestras se colocaron directamente en una cinta de grafito, luego se metalizaron con platino durante 1 minuto bajo un vacío de 10^{-1} Pa con una intensidad de haz de 6 mA.

Tamaño medio agregado (D50 o diámetro de Stoke)

El D50 se midió en base a la norma francesa ISO 13317-3, “Análisis de sedimentación del tamaño de partícula de un polvo por gravedad de altura variable en un líquido. Método por medición de absorción de rayos X”, en el que el método general y el aparato (Sedigraph) se describen. Preparación de la muestra que influye en los resultados de la medición, tal método de preparación se describe a continuación.

Preparación de las muestras: se introdujeron 2.7 g de carbonato de calcio precipitado en 50 ml de hexametafosfato de sodio (2 g/L) y la solución se trató mediante agitación magnética y ultrasonido.

Para las mediciones, se utilizó un Sedigraph 5100® equipado con un muestreador automático Mastertech 51® de Micromeritics. La medición se realizó entre 0.1 μm (diámetro inicial) y 100 μm (diámetro final).

Procedimiento general para la preparación de pinturas de emulsión acuosa

Se prepararon las dos formulaciones siguientes.

	Formulación 1 (% en peso)	Formulación 2 (% en peso)
Agua desmineralizada	28.2	31.1
TiO_2	5.0	6.0
GCC*	38.0	36 a 44
PCC	15.0	6 a 14
Biocida	0.2	0.2
Desespumante	0.2	0.2
Aglutinante	12.0	11.0
Agente dispersante: sodio hexametafosfato	0.5	0.5
Agente humectante: poliacrilato de amonio	0.3	0.5
Celulosa aditiva Reológica	0.4	0.4
Amoniaco	0.2	0.5
* Carbonato de calcio molido		

Se añadió celulosa al agua con agitación. Se añadió amoníaco y la mezcla se agitó nuevamente y luego se dejó hinchar durante aproximadamente 20 minutos con agitación repetida. A continuación, se añadieron el agente humectante, el agente dispersante y el agente antiespumante, seguido por GCC, PCC y TiO_2. La composición se transfirió a un disolvente y se dispersó durante aproximadamente 5 minutos a 2500±500 rpm, luego se añadieron el aglutinante y el biocida y la mezcla se dispersó adicionalmente durante aproximadamente 2 minutos a 2000±500 rpm. Se dejó reposar la pintura durante un día a temperatura ambiente antes de la prueba.

Las pinturas de emulsión acuosa resultantes se caracterizaron de la siguiente manera, de acuerdo con los estándares EN-13300.

Propiedades ópticas

Las tarjetas de prueba de pintura se prepararon usando un recubridor automático (Erichsen, Typ 509 MC) para recubrir las tarjetas de prueba de contraste (Leneta Form 09) con las muestras de pintura a analizar, a una velocidad de alimentación de 7.5 mm/s (capa de 200 μm). Las películas se dejaron secar antes de las mediciones.

Las propiedades ópticas se midieron usando un espectrofotómetro (DataColor DC 600 y software Datacolor QCX), calibrado con un estándar negro (factor de luminancia 0.1%) y un estándar de calibración blanco (número de serie 12077) antes de cada ciclo de medición. Esto dio los siguientes resultados: brillo (Y, DIN 53163), amarillez (DIN 6167) y opacidad. La opacidad corresponde a la relación de contraste, que es la relación Y_{negro}/Y_{blanco} x 100, donde Y_{negro} e Y_{blanco} son el brillo en las respectivas partes en blanco y negro de las tarjetas de prueba de contraste.

El brillo se midió con un equipo de medición de brillo tal como micro-TRI-gloss de Byk-Gardner. Se usaron las mismas tarjetas que las usadas para medir las propiedades ópticas. El brillo se midió en un ángulo de 85° para al menos tres posiciones diferentes en la superficie de la muestra. Los valores de brillo se dan en GU (Unidad de brillo).

Abrasividad

La abrasividad se midió en base a la norma ISO 11998. La abrasión húmeda se midió como la pérdida de espesor de la capa (mm) frotando con un paño de fregar en ciclos definidos (200 ciclos).

Ejemplo 1: preparación de carbonato de calcio precipitado (PCC)

Una lechada de cal con una concentración de 5% en peso. $Ca(OH)_2$ y una temperatura inicial de 14.2°C se enriqueció con 2% en peso (porcentaje relacionado con el $CaCO_3$ final producido) de ácido poliacrílico parcialmente neutralizado (peso molecular de 2500 g/mol, 70% de los grupos ácidos están neutralizados con iones de sodio, pH 5-6). La carbonatación se produjo bajo un flujo de 40% de CO_2 (diluido con aire) a un caudal de 12.5 m^3/h. La temperatura final de carbonatación fue de 15.5°C. El carbonato de calcio precipitado resultante se filtró en un filtro plano y se secó en un horno durante 36 ha 95°C, antes de la molienda en un Alpine 160 Z a 10 000 rpm.

El producto obtenido estaba constituido por nanocadenas como aglomerados, combinados para formar agregados similares a micro capas . El tamaño medio de partícula primaria (dp) fue de 36 nm y el tamaño medio agregado promedio (D50) fue de 0.85 μm en la suspensión de PCC después de la carbonatación. El diámetro promedio y la longitud promedio según lo determinado por el análisis de imágenes de imágenes SEM fueron respectivamente de 41 nm y 180 nm. Estos valores se basan en la medición de 20 nanofibras.

Ejemplo 2 y Ejemplo comparativo 1

El PCC preparado en el Ejemplo 1 se probó en la Formulación 1 y se comparó con un grado de PCC estándar, es decir, Socal® P3.

Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	Ej. 2	Ej. 1 Comp.
PCC	PCC de Ej. 1	Socal P3
Datos ópticos, en húmedo		
Brillantez (%)	85.8	86.4
Opacidad (%)	97.19	96.61
Amarillez	1.4	1.4
Datos ópticos, en seco		
Brillantez (%)	94.5	93.5
Opacidad (%)	99.03	97.94
Amarillez	1.4	1.3

Brillo (GU)	6.5	6.0
Abrasividad		
Abrasividad (μm)	10	7

Se puede ver en la Tabla 1 que se obtuvo un aumento de la opacidad de aproximadamente 1% con el PCC del Ejemplo 1, mientras que todas las otras propiedades permanecieron compatibles con un uso en una aplicación tal como pinturas acuosas mate. Tal aumento del 1% de opacidad es significativo.

Ejemplos 3-5 y ejemplos comparativos 2-4

El PCC preparado en el Ejemplo 1 se probó en las Formulaciones 2 que comprenden respectivamente 6, 10 y 14% en peso de PCC, y se comparó con un grado de PCC estándar, es decir, Socal® P3.

Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

	Ej. 3	Ej. 2 Comp.	Ej. 4	Ej. 3 Comp.	Ej. 5	Ej. 4 Comp.
PCC	PCC de Ej. 1	Socal® P3	PCC de Ej. 1	Socal® P3	PCC de Ex. 1	Socal® P3
Cantidad de PCC (%)	6	6	10	10	14	14
Datos ópticos, en seco						
Brillantez (%)	92.7	91.9	93.3	92.5	94.0	93.0
Opacidad (%)	98.2	97.2	98.8	97.7	98.9	97.9
Amarillez	2.0	2.1	1.7	1.9	1.6	1.8
Brillo (GU)	4.0	3.7	5.3	4.2	7.4	4.9
Abrasividad						
Abrasividad (μm)	8	17	8	15	9	12

Se puede ver en la Tabla 2 que, para los diversos contenidos de PCC probados, la opacidad obtenida con el PCC según la presente invención fue al menos 1% mayor que la opacidad obtenida con PCC de la técnica anterior. Todas las demás propiedades se mantuvieron compatibles con un uso en una aplicación, como pinturas acuosas mate.

Ejemplo 6: preparación de carbonato de calcio precipitado (PCC)

Una lechada de cal con una concentración de 14.6% en peso. $Ca(OH)_2$ y una temperatura inicial de 12.7°C se enriqueció con 0.5% en peso (porcentaje en relación con el $CaCO_3$ final producido) de ácido poliacrílico parcialmente neutralizado (peso molecular de 2.500 g/mol). La carbonatación se produjo bajo un 40% de flujo de CO_2 (diluido con aire) a un caudal de 12.5 m^3/h. La temperatura final de carbonatación fue de 40.1°C. El carbonato de calcio precipitado resultante se filtró en un filtro plano y se secó en un horno durante 36 h a 95°C.

El producto obtenido estaba constituido por aglomerados como nanocadenas, combinados para formar agregados similares a micro capas. Esto se ilustra en las Figuras 1 y 2. El tamaño medio de partícula primaria (dp) fue de 42 nm y el tamaño medio agregado promedio (D50) fue de 1.32 μm en la suspensión de PCC después de la carbonatación, antes de la molienda en un Alpine 160 Z a 14 800 rpm. El diámetro promedio y la longitud promedio según lo determinado por el análisis de imágenes de fotografías SEM fueron respectivamente de 49 nm y 193 nm. Estos valores se basan en la medición de 20 nanofibras.

Ejemplo 7 y ejemplo comparativo 5

El PCC preparado en el Ejemplo 6 se probó en la Formulación 1 y se comparó con un grado de PCC estándar, es decir, Socal® P3.

Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

	Ej. 7	Ej. 5 Comp.
PCC	PCC de Ej. 6	Socal® P3
Datos ópticos, en húmedo		
Brillantez (%)	86.6	86.4
Opacidad (%)	96.5	96.6
Amarillez	1.5	1.4
Datos ópticos, en seco		
Brillantez (%)	94.0	93.5
Opacidad (%)	98.6	97.9
Amarillez	1.3	1.3
Brillo (GU)	6.0	6.0
Abrasividad		
Abrasividad (μm)	13	7

Se puede ver en la Tabla 3 que se obtuvo un aumento de opacidad con la PCC del Ejemplo 6, mientras que todas las demás propiedades permanecieron compatibles con un uso en una aplicación tal como pinturas acuosas mate.

Ejemplos 8-10 y ejemplos comparativos 6-8

El PCC preparado en el Ejemplo 6 se probó adicionalmente en las Formulaciones 2 que comprenden respectivamente 6, 10 y 14% en peso de PCC, y se comparó con un grado de PCC estándar, es decir, Socal® P3.

Los resultados se resumen en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

	Ej. 8	Ej. 6 Comp.	Ej. 9	Ej. 7 Comp.	Ej. 10	Ej. 8 Comp.
PCC	PCC de Ej. 6	Socal® P3	PCC de Ej. 6	Socal® P3	PCC de Ej. 6	Socal® P3
Cantidad PCC (%)	6	6	10	10	14	14
Datos ópticos, en seco						
Brillantez (%)	92.7	91.9	93.5	92.5	93.9	93.0
Opacidad (%)	98.3	97.2	98.5	97.7	98.9	97.9
Amarillez	2.1	2.1	1.9	1.9	1.8	1.8
Brillo (GU)	4.6	3.7	5.8	4.2	7.4	4.9
Abrasividad (mm)	12	17	13	15	12	12

Se puede ver en la Tabla 4 que, para los diversos contenidos de PCC probados, se aumentó la opacidad obtenida con el PCC de acuerdo con la presente invención. Todas las demás propiedades se mantuvieron compatibles con un uso en una aplicación, como pinturas acuosas mate.

REIVINDICACIONES

1. Uso de partículas precipitadas de carbonato de calcio constituidas por al menos dos partículas primarias interconectadas, en el que las partículas precipitadas de carbonato de calcio comprenden un controlador de cristalización seleccionado de ácido poliacrílico, sales del mismo y mezclas de los mismos en una cantidad igual o superior a 0.1% en peso por peso de carbonato de calcio, en el que las partículas de carbonato precipitadas están presentes en forma de nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas en una cantidad de al menos 1% en peso de las partículas de carbonato de calcio, en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas tienen un diámetro promedio de 10 a 100 nm, y en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas tienen una longitud promedio de 20 a 2000 nm, como un opacificador.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en pinturas, rellenos en masa de papel, revestimientos de papel y revestimientos de plástico, preferiblemente en pinturas, rellenos en masa de papel y revestimientos de papel, más preferiblemente en pinturas.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en pinturas acuosas, particularmente en pinturas acuosas mate o de seda, más particularmente en pinturas acuosas mate.

4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para mejorar la opacidad de la pintura, papel, revestimiento de papel o revestimiento de plástico.

5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de carbonato de calcio precipitadas comprenden del 0.1 al 10% en peso de controlador de cristalización en peso de carbonato de calcio, preferiblemente del 0.2 al 4% en peso, más preferiblemente del 0.25 al 2.5% en peso.

6. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas precipitadas de carbonato de calcio comprenden del 0.25 al 1% en peso de controlador de cristalización en peso de carbonato de calcio

7. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1, 5 o 6, en el que el controlador de cristalización tiene un peso molecular promedio de 500 a 15000 g/mol, preferiblemente de 700 a 5000 g/mol, más preferiblemente de 800 a 4000 g/mol, lo más preferiblemente de 1000 a 3500 g/mol.

8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas tienen un diámetro promedio de 20 a 80 nm, preferiblemente de 30 a 60 nm, y en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas tienen una longitud promedio de 40 a 800 nm, preferiblemente de 60 a 480 nm.

9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas resultan de la yuxtaposición de extremo a extremo de cristales de calcita, preferiblemente en forma de romboides.

10. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas resultan de la yuxtaposición de extremo a extremo de 2 a 20 partículas primarias de carbonato de calcio primario, preferiblemente de 2 a 10, lo más preferiblemente de 2 a 8.

11. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanofibras o aglomerados similares a nanocadenas se combinan al menos parcialmente en forma de agregados similares a microcapas, preferiblemente con un tamaño medio de agregado (D50) de 0.1 a 5 μm, especialmente de 0.2 a 3 μm, más especialmente de 0.4 a 2 μm.

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los agregados similares a micro capas tienen un tamaño medio de agregado (D50) de 0.6 a 1.5 μm.

Figura 1

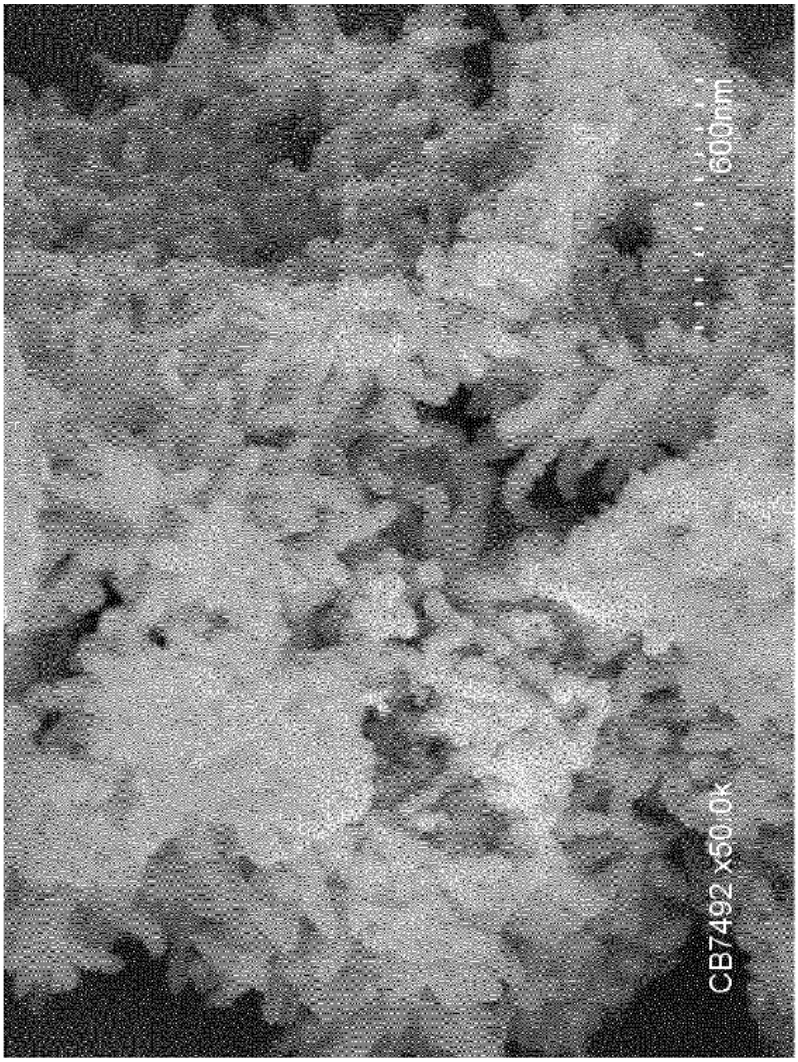

Figura 2

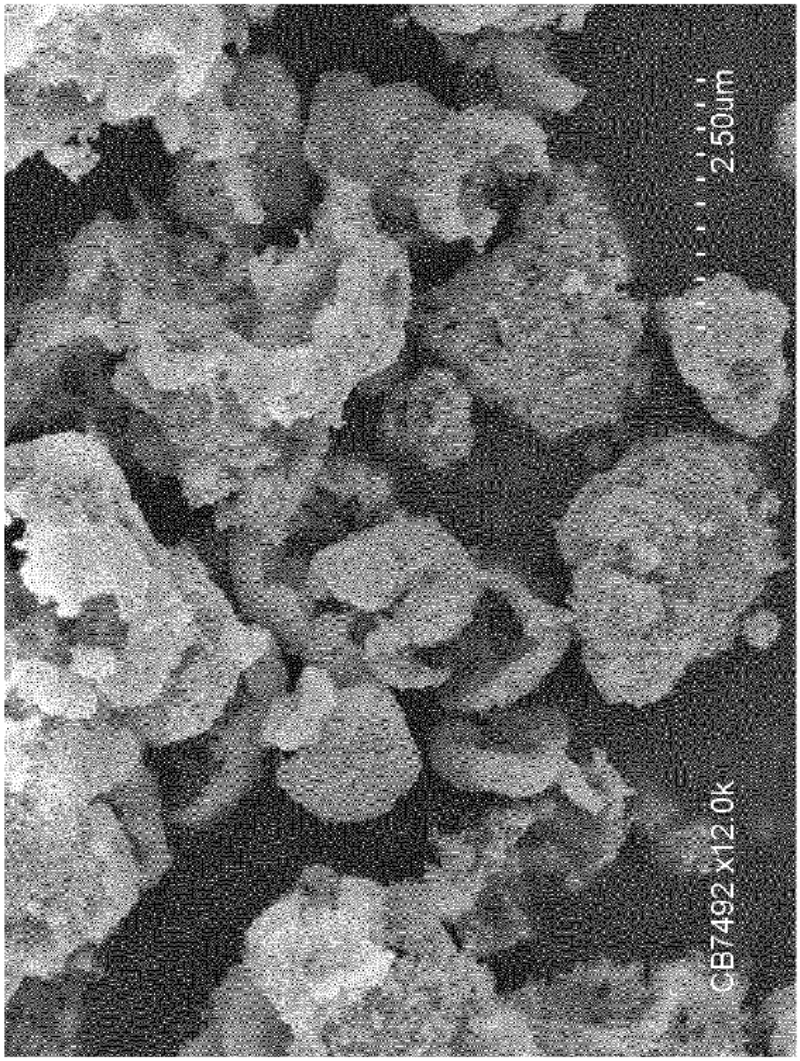
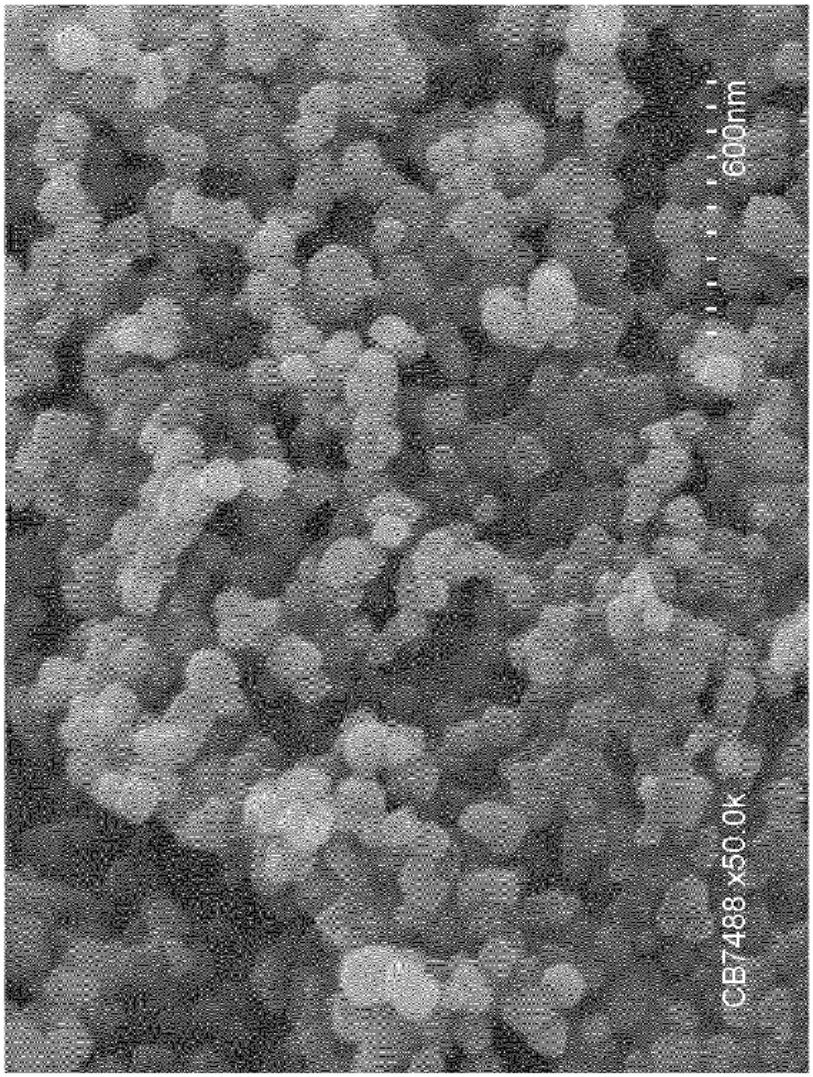
Figura 3