

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 639**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2017** **E 17306956 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.05.2021** **EP 3505574**

54 Título: **Copolímeros anfífilos como modificadores de superficie para la producción de polvos de carbonato de calcio mejorados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2021

73 Titular/es:

IMERYS USA, INC. (100.0%)
100 Mansell Court East, Suite 300
Roswell, GA 30076, US

72 Inventor/es:

SINGH, VIRENDRA;
STOVALL, KALENA;
GOLBAYANI, PARVIN;
PEREZ, RICHARDO, M.;
TAYLOR, DAVID A;
PAYNTER, CHRISTOPHER D;
WICKS, DOUGLAS;
FRITZEN, PETRA y
GIRARD, ANAELLE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 882 639 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

Copolímeros anfífilicos como modificadores de superficie para la producción de polvos de carbonato de calcio mejorados

Esta solicitud se refiere a la tecnología de materiales en general y más específicamente a un proceso para producir carbonatos de calcio modificados en la superficie que tienen propiedades mejoradas. Más particularmente, esta solicitud describe la preparación y uso de partículas modificadas en la superficie que tienen un núcleo de carbonato de calcio cubierto al menos parcialmente por un copolímero anfífilico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El carbonato de calcio (CaCO_3) es uno de los minerales más comunes y ampliamente utilizados que tiene aplicaciones en diversos materiales, incluidos cauchos, plásticos, pinturas, papeles, tintas e incluso alimentos. Las partículas de carbonato de calcio vienen en muchas formas, como carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés) y carbonato de calcio molido (GCC, por sus siglas en inglés). Las versiones modificadas de carbonato de calcio son especialmente útiles porque las características de este mineral relativamente económico se pueden alterar para reproducir y reemplazar otros materiales más caros, raros o nocivos para el medio ambiente. En este contexto, se ha generado mucho interés en la producción y uso de partículas núcleo-cubierta a base de carbonato de calcio como material del núcleo, en el que la cubierta de estas partículas núcleo-cubierta es un recubrimiento superficial funcional.

Sin embargo, la utilidad de los carbonatos de calcio modificados en la superficie puede estar muy limitada debido a la dificultad y el gasto de prepararlos, así como a los desafíos asociados con la adaptación y ajuste de las características del recubrimiento superficial funcional para diversas aplicaciones difíciles. La preparación de carbonatos de calcio modificado en la superficie puede limitar su utilidad, porque las etapas del proceso, como el secado y la molienda, pueden ser costosas debido a las características de aglomeración y retención de agua. También surgen dificultades al ajustar el recubrimiento superficial funcional de los carbonatos de calcio modificados en la superficie para obtener características óptimas como la distribución del tamaño de partícula, el área de la superficie, la retención de humedad y la absorción de aceite.

WO 2018/049310 se refiere a composiciones que comprenden carbonato de calcio, métodos de preparación del mismo y métodos de uso del mismo. El documento US 2,930,775 se refiere a una pasta de pigmento que comprende una suspensión acuosa de pigmento insoluble en agua finamente dividido y un dispersante polimérico que consiste en una sal soluble en agua seleccionada del grupo que consiste en sales de amonio y metales alcalinos de un material polimérico seleccionado del grupo que consiste en un copolímero relativamente homogéneo de anhídrido maleico y diisobutileno. El documento WO 2017/184952 se refiere a composiciones de partículas inorgánicas que contienen partículas inorgánicas asociadas con un copolímero de un monómero hidrofílico y un monómero hidrofóbico asociado con las partículas inorgánicas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los presentes inventores han reconocido que existe la necesidad de descubrir procesos para preparar eficientemente carbonatos de calcio modificados en la superficie que tengan características físicas óptimas para aplicaciones específicas. Por ejemplo, existe la necesidad de producir carbonatos de calcio modificados en la superficie a gran escala utilizando un proceso en el que el coste energético de realizar etapas críticas como el secado y la molienda se reduce en relación con los métodos de producción conocidos. También existe la necesidad de idear métodos para producir carbonatos de calcio modificados en la superficie cuyas características físicas puedan ajustarse con precisión para aplicaciones específicas tales como su uso en polímeros, pinturas, recubrimientos, selladores y modificadores de color.

La siguiente descripción describe la preparación y el uso de partículas modificadas en la superficie que tienen un núcleo de carbonato de calcio cubierto al menos parcialmente por un copolímero anfífilico.

Las realizaciones de la presente divulgación, descritas en la presente de manera que un experto en la técnica pueda realizarlas y utilizarlas, incluyen las siguientes:

(1) Algunas realizaciones se refieren a un proceso para producir un carbonato de calcio modificado en la superficie, el proceso comprende poner en contacto una lechada de cal que comprende hidróxido de calcio con al menos un copolímero anfífilico que comprende subunidades hidrofílicas y subunidades hidrofóbicas, en donde: (a) las subunidades hidrofílicas derivan de al menos un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo de ácido carboxílico o una sal o derivado del mismo; (b) las subunidades hidrofóbicas derivan de al menos un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo hidrofóbico; y (c) el copolímero anfífilico tiene un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB, por sus siglas en inglés) que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 40;

(2) Algunas realizaciones se refieren a un carbonato de calcio modificado en la superficie obtenido mediante el proceso (1) anterior; y

5 (3) Algunas realizaciones se refieren a una composición que comprende el carbonato de calcio modificado en la superficie de (2), en donde la composición se selecciona del grupo que consiste en un polímero, una pintura, un recubrimiento, un sellador y un agente modificador del color.

10 Objetos, ventajas y otras características adicionales de la presente divulgación se expondrán en parte en la descripción que sigue y en parte resultarán evidentes para los que tengan conocimientos ordinarios en la técnica tras el estudio de lo siguiente o se pueden aprender de la práctica de la presente divulgación. La presente divulgación abarca otras realizaciones diferentes de las que se describen específicamente a continuación, y los detalles de la presente pueden modificarse en varios aspectos sin apartarse de la presente divulgación. A este respecto, la descripción en la presente debe entenderse como de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las realizaciones de esta divulgación se explican en la siguiente descripción en vista de las figuras que muestran:

20 La FIG. 1 es un gráfico de barras que muestra las áreas superficiales de nitrógeno BET de las partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie frente a la cantidad porcentual de copolímero anfífilico añadido a una lechada previo a la carbonatación durante la producción de partículas de PCC;

25 La FIG. 2 es un gráfico de barras que muestra las áreas superficiales de nitrógeno BET de las partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie frente a la cantidad porcentual de copolímero anfífilico añadido a una suspensión posterior a la carbonatación durante la producción de partículas de PCC;

30 La FIG. 3 es un gráfico que traza las áreas superficiales de nitrógeno BET y la absorción de humedad de las partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie frente a la cantidad porcentual de copolímero anfífilico añadido a una lechada previo a carbonatación durante la producción de partículas de PCC.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

35 Las realizaciones de esta divulgación incluyen varios procesos para producir carbonatos de calcio modificados en la superficie, así como composiciones relacionadas con estos procesos.

Los términos “aproximadamente” y “alrededor de” como se usan en la presente se refieren a ser casi lo mismo que una cantidad o valor de referencia, y debe entenderse que abarcan $\pm 5\%$ de la cantidad o valor especificado.

40 Algunas realizaciones se refieren a un proceso para producir un carbonato de calcio modificado en la superficie. El proceso implica poner en contacto una lechada de cal que comprende hidróxido de calcio con al menos un copolímero anfífilico que comprende subunidades hidrofílicas y subunidades hidrofóbicas, en las que las subunidades hidrofílicas derivan de al menos un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo de ácido carboxílico o una sal o derivado del mismo, y las subunidades hidrofóbicas derivan de al menos un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo hidrofóbico. En algunas realizaciones, el
45 copolímero anfífilico tiene un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 40.

50 El proceso descrito anteriormente es ventajoso, en parte, porque permite ajustar con precisión las características superficiales del carbonato de calcio modificado en la superficie resultante para aplicaciones específicas. Los productos modificados en la superficie se pueden adaptar para aplicaciones específicas modulando las características del copolímero anfífilico. El término “copolímero anfífilico”, como se usa en la presente, pretende describir un copolímero que tiene características tanto hidrofílicas (afín al agua) como lipofílicas (afín al aceite). En esta descripción, el término “hidrofóbico” es sinónimo del término “lipofílico”. Por lo tanto, el copolímero anfífilico incluye componentes tanto hidrofílicos como hidrofóbicos.

55 Las características superficiales de los carbonatos de calcio modificados en la superficie se pueden ajustar alterando la identidad y proporción de las subunidades hidrofílicas e hidrofílicas contenidas en el copolímero anfífilico. Cambiar la identidad y proporción de las subunidades hidrofílicas e hidrofóbicas puede alterar drásticamente no solo las características de solubilidad del copolímero anfífilico, sino que también puede afectar
60 dramáticamente tanto la estructura (por ejemplo, ramificación, reticulación, etc.) del copolímero anfífilico, como su capacidad para interactuar con, y unión a, la superficie de las partículas de carbonato de calcio.

65 Al diseñar los copolímeros anfífilicos para aplicaciones particulares, los factores a considerar al elegir la identidad y proporción de las subunidades hidrofílicas e hidrofóbicas incluyen no solo las características del recubrimiento superficial funcional resultante, sino también las características de solubilidad del propio copolímero anfífilico. Como se explica a continuación con mayor detalle, el proceso de poner en contacto el carbonato de calcio (o

precursor del mismo) con el copolímero anfifílico implica mezclar una dispersión de estos componentes. Por lo tanto, la habilidad de dispersar el copolímero anfifílico en un medio de dispersión tal como agua es un factor importante en los procesos de la presente divulgación.

En algunas realizaciones, el copolímero anfifílico tiene un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 40. El "equilibrio hidrofílico-lipofílico" (abreviado en la presente como "HLB") es una medida del grado en que un compuesto es hidrofílico o lipofílico, según se determina, por ejemplo, mediante los métodos Griffin y Davies, que calcula valores basados en diferentes regiones de la molécula. Véase "Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'", Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1949, 1(5), 311-27; "The HLB System, a Time Saving Guide to Emulsifier Selection," ICI Americas Inc., version 1980; Davies, J.P. & Rideal, E.K., "Interfacial Phenomena", 2ª ed., pág. 371 (Academic Press, Londres, 1963); Lin, I.J. & Marszall, L., Tenside Det, 15, 243 (1978); y O Boen Ho, J. Colloid. Interface Sci., 198, 249 (1998).

Los valores del HLB se pueden calcular usando diferentes métodos dependiendo de la naturaleza del copolímero anfifílico. Para los copolímeros anfifílicos no iónicos (no desprotonados), los valores del HLB se pueden calcular usando la fórmula de Griffin a continuación. Para los copolímeros anfifílicos iónicos (desprotonados), los valores del HLB se pueden calcular usando la fórmula de Daves a continuación.

Fórmula de Griffin

$$\text{HLB} = 20 \times \text{MW}_H / \text{MW}_L = \text{hidrófilo \% en peso} / 5$$

MW_H = peso en mol de la porción hidrofílica

MW_L = peso en mol de la porción hidrofílica

Fórmula de Davies

$$\text{HLB} = \sum \text{contribuciones de grupos hidrofílicos} - \sum \text{contribuciones de grupos hidrofóbicos}$$

grupo	contribución
-COO-Na+	19.1
-CH ₃	0.475
-CH ₂ -	0.475
-CH ₂ -	0.475
I	
-CH=	0.475
-CH ₂ -	1.66
-CH ₂ -CH-O-	0.15
CH ₃	

En algunas realizaciones, el copolímero anfifílico puede tener un valor del HLB que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 40, o en algunas realizaciones, de aproximadamente 3 a aproximadamente 28. En otras realizaciones, el copolímero anfifílico puede tener un valor del HLB que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 9, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 28, o de aproximadamente 11 a aproximadamente 18, o de aproximadamente 12 a aproximadamente 15.

En los procesos de la presente divulgación, el copolímero anfifílico se pone en contacto con un precursor de carbonato de calcio, que es lechada de cal que comprende hidróxido de calcio. Cuando el núcleo del carbonato de calcio modificado en la superficie se basa en PCC, el proceso implica poner en contacto el copolímero anfifílico con una lechada de cal que comprende hidróxido de calcio.

La habilidad de codispersar la lechada de cal que comprende hidróxido de calcio y el copolímero anfifílico en un medio líquido es importante en algunas realizaciones de la presente divulgación. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el proceso incluye las etapas de poner en contacto el copolímero anfifílico con la lechada de cal que comprende hidróxido de calcio, para obtener una dispersión del carbonato de calcio modificado en la superficie, y luego eliminar el medio líquido de la dispersión para obtener un polvo del carbonato de calcio modificado en la superficie. La lechada de cal que comprende hidróxido de calcio puede ponerse en contacto con una dispersión acuosa del copolímero anfifílico o una sal del mismo, o puede ponerse en contacto con una dispersión no acuosa.

El medio líquido puede contener una sola sustancia o una mezcla de sustancias. Por ejemplo, el medio líquido puede contener solo un disolvente o una mezcla de disolventes. El disolvente puede ser capaz de disolver completa o parcialmente el copolímero anfifílico y/o puede ser capaz de dispersar completa o parcialmente el copolímero anfifílico. En algunas realizaciones, el medio líquido puede contener al menos un disolvente y al menos

un agente dispersante capaz de provocar o potenciar la dispersión del copolímero anfílico y/o la lechada de cal que comprende hidróxido de calcio en al menos un disolvente. El agente dispersante puede ser, por ejemplo, un tensoactivo, un floculante, un agente clarificante, un detergente, un emulsionante, un agente humectante, un agente modificador de superficie, solo por nombrar algunos, así como otros agentes dispersantes conocidos en la técnica.

En algunas realizaciones, el medio líquido puede ser un medio de dispersión acuoso. Un medio de dispersión acuoso puede incluir agua o una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico. El medio dispersante también puede contener agua, al menos un disolvente orgánico y al menos un agente dispersante. En algunas realizaciones, el medio dispersante es un medio dispersante homogéneo, mientras que en otras realizaciones el medio dispersante es un medio dispersante heterogéneo.

El término "líquido acuoso" o "medio acuoso", como se usa en la presente, describe un líquido que contiene agua y al menos un disolvente. El término "disolvente", como se utiliza en la presente, significa un disolvente orgánico. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el medio líquido puede contener al menos un disolvente seleccionado entre agua, un disolvente que contiene éter, un disolvente que contiene alcohol, un disolvente que contiene éster, un disolvente que contiene cetona, un disolvente que contiene hidrocarburos aromáticos, un disolvente que contiene hidrocarburos alifáticos, un disolvente prótico polar, un disolvente aprótico polar y mezclas de los mismos, solo por nombrar algunos. Los disolventes del medio líquido también pueden ser compuestos de carácter mixto, tales como compuestos alifáticos-aromáticos, compuestos de alcohol-éster, compuestos de alcohol-éter, por nombrar algunos. Los disolventes del medio líquido también pueden ser compuestos halogenados como compuestos aromáticos halogenados y compuestos alifáticos halogenados.

En algunas realizaciones, el medio líquido puede incluir al menos un disolvente seleccionado entre acetona, acetonitrilo, anisol, benceno, benzonitrilo, alcohol bencílico, 1,3-butanodiol, 2-butanona, terc-butanol, 1-butanol, 2-butanol, acetato de 2-(2-butoxi-etoxi)etilo, acetato de 2-butoxi-etilo, acetato de butilo, acetoacetato de terc-butilo, terc-butil metil éter, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, clorobenceno, 1-clorobutano, cloroformo, ciclohexano, ciclopentano, ciclopentil metil éter, decano, éter dibutilo, 1,2-diclorobenceno, 1,2-dicloroetano, diclorometano, éter dietílico, éter butílico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, acetato del éter monoetílico de dietilenglicol, éter diisopropílico, N,N-diisopropiletilamina, 1,2-dimetoxietano, carbonato de dimetilo, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilacetamida, 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, dodecano, etanol, 2-etoxietanol, etil 3-etoxipropionato, acetato de etilo, etilbenceno, carbonato de etileno, etilenglicol, éter butílico de etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, acetato de 2-etilhexilo, formamida, glicerol, heptano, 2-heptanona, hexadecano, hexano, hexanol, acetato de isopentilo, acetato de isopropilo, alcohol isopropílico, metanol, 2-metoxietanol, acetato de 2-metoxietilo, 1-metoxi-2-propanol, acetato de metilo, formiato de metilo, 2-metilbutano, alcohol isoamílico, metilciclohexano, 5-metil-2-hexanona, 4-metil-2-pentanona, alcohol isobutílico, 1-metil-2-pirrolidinona, 2-metiltetrahidrofurano, nitrobenzoceno, nitrometano, nonano, octano, 1-octanol, pentano, 1-pentanol, 2-pentanona, 3-pentanona, éter de petróleo, piperidina, 1-propanol, 2-propanol, 2-propoxietanol, acetato de propilo, carbonato de propileno, piridina, 1,1,2,2-tetracloroetano, tetracloroetileno, tetrahidrofurano, tolueno, 1,2,4-triclorobenceno, 2,2,4-trimetilpentano, agua, m-xileno, o-xileno, p-xileno y mezclas de los mismos, solo por nombrar algunos.

Como se explicó anteriormente, las propiedades del copolímero anfílico se pueden modular alterando la identidad y proporciones de las subunidades hidrofílica e hidrofóbica. En algunas realizaciones, las subunidades hidrofílicas derivan de al menos un monómero de vinilo que contiene un grupo carboxilo. Las subunidades hidrofílicas pueden derivar de al menos un monómero que contiene un grupo carboxilo seleccionado de un ácido (met)acrílico o sal o derivado del mismo, un ácido polibásico insaturado o sal o derivado del mismo, o una combinación de estos monómeros.

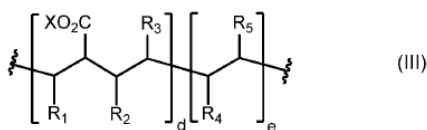
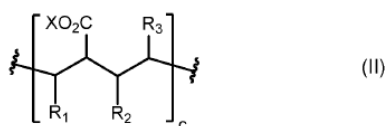
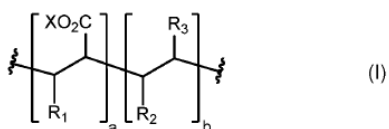
En algunas realizaciones, el proceso se lleva a cabo usando subunidades hidrofílicas que derivan de al menos un monómero que contiene un grupo carboxilo seleccionado entre ácido acrílico, un ácido alquilacrílico, un ácido alil malónico, un ácido alil succínico, un ácido butenoico, un ácido cinámico, un ácido cítrico, un ácido crotónico, un ácido glutacónico, un ácido itacónico, un ácido maleico, un ácido fumárico, un ácido mesacónico, un ácido succínico y sales o derivados de los mismos. Las subunidades hidrofílicas pueden derivar del ácido maleico, una sal o derivado del ácido maleico o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el grupo hidrofóbico comprende un grupo alcano, un grupo alqueno, un grupo éter, un grupo sulfuro, un grupo éster, un grupo imida, un grupo sulfonato, un grupo fosfonato o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, las subunidades hidrofóbicas pueden derivar de un compuesto que contiene olefina alifática o alicíclica, un compuesto de (met)acrilato, un compuesto aromático de vinilo, un compuesto de éster vinílico, un compuesto de (met)acrilonitrilo, un compuesto de haluro de vinilo, un éter de vinilo compuesto, un compuesto de (met)acrilamida o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, las subunidades hidrofóbicas derivan de al menos un compuesto etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-butenio, 2-butenio, isobutileno, diisobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 2-penteno, 3-penteno, tetrámero de propileno; trímero de isobutileno, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 5-hexadieno, 2-metil-5-propil-1-hexeno, 4-octeno y 3,3-dimetil-1-penteno.

En los procesos de la presente divulgación, el copolímero anfílico puede comprender además al menos una subunidad adicional derivada de un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo polar. Por ejemplo, el copolímero anfílico puede comprender además al menos una subunidad adicional derivada de un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo haluro, un grupo hidroxilo, un grupo nitrilo, un grupo nitro, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfónico. En algunas realizaciones, el copolímero anfílico comprende además al menos una subunidad adicional derivada de un monómero de vinilo que contiene un grupo ácido sulfónico, un monómero de vinilo que contiene fosfato ácido, un monómero de vinilo que contiene un grupo metilol o una mezcla de los mismos.

El copolímero anfílico puede ser un copolímero reticulado o puede ser un copolímero no reticulado. Además, el copolímero anfílico puede ser ramificado o no ramificado. El copolímero anfílico puede ser un copolímero alterno que comprende subunidades hidrofílicas e hidrofóbicas alternas. En algunas realizaciones, el copolímero anfílico es un copolímero injertado y en otras realizaciones el copolímero anfílico no es un copolímero injertado.

En algunas realizaciones, el copolímero anfílico comprende una unidad de polímero representada por la fórmula (I), (II) o (III):



en donde: R₁ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico o un grupo de ácido carboxílico o derivado o sal del mismo, con la condición de que el grupo R₁ pueda formar un anillo con un átomo de carbono que es α, β o γ con respecto al grupo -CO₂X o puede representar un punto de reticulación; R₂ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico, un grupo que contiene alqueno, un grupo que contiene éter, un grupo que contiene éster, un grupo que contiene sulfuro, un grupo que contiene imida, un grupo sulfónico o que contiene sulfonato, un grupo fosfónico o que contiene fosfonato, un grupo que contiene nitrilo, un grupo que contiene nitro, un grupo que contiene hidroxilo o un grupo que contiene haluro, con la condición de que el R₂ el grupo puede formar un anillo con un átomo de carbono al que está unido el grupo R₂ o con un átomo de carbono adyacente o puede representar un punto de reticulación; R₃ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico, un grupo que contiene alqueno, un grupo que contiene éter, un grupo que contiene éster, un grupo que contiene sulfuro, un grupo que contiene imida, un grupo sulfónico o que contiene sulfonato, un grupo fosfónico o que contiene fosfonato, un grupo que contiene nitrilo, un grupo que contiene nitro, un grupo que contiene hidroxilo o un grupo que contiene haluro, con la condición de que el R₃ el grupo puede formar un anillo con un átomo de carbono al que está unido el grupo R₃ o con un átomo de carbono adyacente o puede representar un punto de reticulación; R₄ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico, un grupo que contiene alqueno, un grupo que contiene éter, un grupo que contiene éster, un grupo que contiene sulfuro, un grupo que contiene imida, un grupo sulfónico o que contiene sulfonato, un grupo fosfónico o que contiene fosfonato, un grupo que contiene nitrilo, un grupo que contiene nitro, un grupo que contiene hidroxilo o un grupo que contiene haluro, con la condición de que el grupo R₄ pueda formar un anillo con un átomo de carbono al que está unido el grupo R₄ o con un átomo de carbono adyacente o puede representar un punto de reticulación; R₅ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico, un grupo que contiene alqueno, un grupo que contiene éter, un grupo que contiene éster, un grupo que contiene sulfuro, un grupo que contiene imida, un grupo sulfónico o que contiene sulfonato, un grupo fosfónico o que contiene fosfonato, un grupo que contiene nitrilo, un grupo que contiene nitro, un grupo que contiene hidroxilo o un grupo que contiene haluro, con la condición de que el grupo R₅ pueda formar un anillo con un átomo de carbono al que está unido el grupo R₅ o con un átomo de carbono adyacente o puede representar un punto de reticulación; X representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo amino o un átomo de metal; a representa

independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000; b representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000; c representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000; d representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000; y e representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000.

La relación molar de las subunidades hidrofílicas a las subunidades hidrofóbicas en el copolímero anfílico puede oscilar entre aproximadamente 99:1 y aproximadamente 1:99. En algunas realizaciones, la relación molar de las subunidades hidrofílicas a las subunidades hidrofóbicas puede oscilar de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 10:90, o de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 15:85, o de aproximadamente 75:25 a aproximadamente 25:75, o desde aproximadamente 65:35 hasta aproximadamente 35:65, o desde aproximadamente 55:45 hasta aproximadamente 45:55. La relación molar de las subunidades hidrofílicas a las subunidades hidrofóbicas se puede ajustar para que oscile de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, o de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4, o de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2. En otras realizaciones, la relación molar de las subunidades hidrofílicas a las subunidades hidrofóbicas en el copolímero anfílico puede variar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:5, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:4, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:3.

En algunas realizaciones, el copolímero anfílico incluye subunidades hidrofílicas derivadas de ácido maleico o anhídrido maleico y subunidades hidrofóbicas derivadas de diisobutileno. El copolímero anfílico también se puede elegir entre un copolímero comercial que contiene subunidades hidrofílicas y subunidades hidrofóbicas. Por ejemplo, los copolímeros anfílicos que contienen subunidades derivadas de diisobutileno y un ácido maleico o un derivado del mismo pueden incluir polímeros disponibles comercialmente tales como RHODOLINE® 111 (disponible de Solvay Novecare), TAMOL™ 731A (disponible de Dow Chemical Company) y ACUSOL™ 460 (disponible de Dow Chemical Company), SOKOLAN® CP-9 (disponible de BASF) en el que la relación molar de las subunidades hidrofílicas (ácido maleico o derivado del mismo) a las subunidades hidrofóbicas (diisobutileno) oscila de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1.5.

Además del copolímero anfílico, en alguna realización el proceso comprende además poner en contacto el carbonato de calcio o precursor del mismo con al menos un agente modificador de superficie adicional. El término "agente modificador de superficie" generalmente se refiere a un compuesto reactivo o no reactivo que contiene un grupo hidrofóbico y/u oleofóbico que incluye al menos un grupo funcional que puede reaccionar químicamente o interactuar y unirse con grupos reactivos presentes en la superficie del carbonato de calcio. El enlace se puede establecer mediante enlace químico, por ejemplo, covalente, incluidos enlaces coordinativos (complejos) o enlaces iónicos (similares a sal) del grupo funcional con los grupos de superficie del carbonato de calcio, mientras que las interacciones pueden incluir interacciones dipolo-dipolo, interacciones polares, puentes de hidrógeno e interacciones de van der Waals.

Ejemplos de agentes modificadores de superficie adecuados son ácidos mono y policarbonicos, anhídridos de ácido correspondientes, cloruros de ácido, ésteres y amidas de ácido, alcoholes, haluros de alquilo, aminoácidos, iminas, nitrilos, isonitrilos, compuestos epoxi, mono y poliaminas, compuestos de dicarbonilo, silanos y compuestos metálicos, que tienen un grupo funcional que puede reaccionar con los grupos de superficie del carbonato de calcio, así como al menos un grupo hidrofóbico y/u oleofóbico. En algunas realizaciones, los agentes modificadores de superficie que contienen un grupo hidrofóbico y/u oleofóbico son silanos, ácidos carbónicos, derivados del ácido carbónico, como anhídridos de ácido y haluros de ácido, en particular cloruros de ácido, alcoholes, haluros de alquilo, como cloruros de alquilo, bromuros de alquilo y yoduros de alquilo, en donde el residuo alquilo puede estar sustituido, en particular con flúor. En algunas realizaciones, se pueden usar uno o más agentes modificadores de superficie para modificar la superficie del carbonato de calcio. Se pueden usar ácidos grasos tanto saturados como insaturados como agentes modificadores de superficie y, en algunas realizaciones, el número de átomos de carbono puede oscilar entre 8 carbonos y 40 carbonos.

El grupo funcional contenido dentro del agente modificador de superficie puede incluir grupos de ácido carbónico, grupos de cloruro de ácido, grupos de éster, grupos de nitrilo e isonitrilo, grupos de OH, grupos de haluro de alquilo, grupos de SH, grupos de epóxido, grupos de anhídrido, grupos de amida de ácido, grupos primarios, secundarios, y grupos amino terciarios, grupos Si-OH o residuos hidrolizables de silanos (grupos Si-X descritos a continuación) o grupos ácido C-H, como compuestos de dicarbonilo. El agente modificador de superficie también puede abarcar más de uno de tales grupos funcionales, por ejemplo, en aminoácidos o EDTA.

Los grupos hidrofóbicos y/u oleofóbicos adecuados pueden incluir grupos hidrocarbonados alifáticos de cadena larga, por ejemplo, con 1 a 40 o más átomos de carbono, en particular grupos alquilo, grupos aromáticos o grupos que exhiben al menos un átomo de flúor, en donde estos son preferiblemente grupos hidrocarbonados, en particular residuos alquilo, con 1 a 20 o más átomos de carbono y 1 a 41 átomos de flúor.

Los agentes modificadores de superficie adecuados pueden incluir silanos hidrolizables con al menos un grupo hidrofóbico y/u oleofóbico no hidrolizable, tales como silanos hidrolizables que exhiben al menos un grupo no hidrolizable, que es hidrofóbico y/u oleofóbico, en particular un grupo que contiene al menos un átomo de flúor

(fluorosilanos) o un grupo hidrocarburo alifático de cadena larga, por ejemplo, con 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo o un grupo aromático.

En algunas realizaciones, el carbonato de calcio se modifica en la superficie usando un agente modificador de superficie seleccionado de un organosilano, un organotitanato, un organocirconato, un organoácido, una organoamina, un organotiol y un compuesto fosfínico. Por ejemplo, el carbonato de calcio o precursor del mismo también puede ponerse en contacto con al menos un compuesto de ácido graso o sal o derivado del mismo, produciendo así un carbonato de calcio modificado en la superficie que tiene una combinación del copolímero anfifílico y el compuesto de ácido graso como recubrimiento de la superficie. Los ácidos grasos que se pueden usar como agente modificador de superficie adicional pueden incluir, por ejemplo, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido pinolénico, derivados de los mismos y mezclas de los mismos. Otros ácidos grasos saturados e insaturados y derivados de los mismos que se sabe que son agentes modificadores de superficie eficaces para el carbonato de calcio también pueden usarse como agente modificador de superficie adicional.

Como se explicó anteriormente, la modificación del copolímero anfifílico puede implicar modular la proporción de las subunidades hidrofílica e hidrofóbica. En algunas realizaciones, una relación molar de las subunidades hidrofílicas a las subunidades hidrofóbicas en el copolímero anfifílico oscila entre aproximadamente 20:80 y aproximadamente 80:20. La proporción del copolímero anfifílico con respecto al carbonato de calcio también puede modularse para modificar las propiedades del carbonato de calcio modificado en la superficie. En algunas realizaciones, una relación de masa del copolímero anfifílico al carbonato de calcio o precursor del mismo oscila de aproximadamente 0.01:99.99 a aproximadamente 5.0:95.0.

Las realizaciones de la presente divulgación también se refieren a carbonatos de calcio modificados en la superficie obtenidos mediante los procesos descritos anteriormente. En algunas realizaciones, las partículas del carbonato de calcio modificado en la superficie tienen la forma de una estructura núcleo-cubierta que comprende un núcleo de carbonato de calcio y una cubierta derivada del copolímero anfifílico, dicha cubierta recubre al menos parcialmente el núcleo de carbonato de calcio; en el que la cubierta está unida iónicamente al núcleo de carbonato de calcio a través de grupos de ácido desprotonados de las subunidades hidrofílicas.

Debido a que las características del copolímero anfifílico se pueden ajustar para producir una amplia variedad de copolímeros, las propiedades de los carbonatos de calcio modificados en la superficie resultantes pueden variar ampliamente. Por ejemplo, las propiedades tales como el área de la superficie, el tamaño de las partículas, el contenido de humedad, la absorción de humedad y la absorción de aceite de los carbonatos de calcio modificados en la superficie se pueden ajustar para varias aplicaciones diferentes.

En algunas realizaciones, los carbonatos de calcio modificados en la superficie pueden tener un área superficial BET igual o superior a 30.0 m²/g. En otras realizaciones, el área superficial BET puede variar desde aproximadamente 10 m²/g a aproximadamente 100 m²/g, desde aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 300 m²/g, desde aproximadamente 50 m²/g a aproximadamente 150 m²/g, desde de aproximadamente 10 m²/g a aproximadamente 50 m²/g, de aproximadamente 3 m²/g a aproximadamente 25 m²/g, de aproximadamente 150 m²/g a aproximadamente 250 m²/g, de aproximadamente 200 m²/g a aproximadamente 300 m²/g, o desde aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 200 m²/g. "Área de superficie BET", como se usa en la presente, se refiere a la técnica para calcular el área superficial específica de moléculas de absorción física según la teoría de Brunauer, Emmett y Teller ("BET"). El área superficial BET se puede medir, por ejemplo, con un analizador de área superficial y porosimetría ASAP® 2460 usando nitrógeno como gas absorbente, disponible de Micromeritics Instrument Corporation (Norcross, Georgia, E.U.A.).

En algunas realizaciones, los carbonatos de calcio modificados en la superficie pueden tener un tamaño promedio de partícula (d₅₀) igual o inferior a 0.75 µm. En otras realizaciones, el tamaño promedio de partícula (d₅₀) puede variar desde aproximadamente 0.1 µm hasta aproximadamente 2.0 µm, desde 0.2 µm hasta aproximadamente 0.8 µm, o desde aproximadamente 0.3 µm hasta aproximadamente 0.6 µm. El tamaño de partícula puede medirse mediante cualquier técnica de medición apropiada ahora conocida por el experto en la técnica o que se descubra en el futuro. En un método ejemplar, el tamaño de partícula y las propiedades del tamaño de partícula, como la distribución del tamaño de partícula ("psd", por sus siglas en inglés), se miden usando un analizador de tamaño de partícula láser Leeds and Northrup Microtrac X100 (Leeds y Northrup, North Wales, Pensilvania, E.U.A.), que puede determinar la distribución del tamaño de partícula en un intervalo de tamaño de partícula de 0.12 micrómetros (µm o micrones) a 704 µm. El tamaño de una partícula dada se expresa en términos del diámetro de una esfera de diámetro equivalente que sedimenta a través de la suspensión, también conocido como diámetro esférico equivalente o "esd" (por sus siglas en inglés). El tamaño promedio de partícula, o valor d₅₀, es el valor al que el 50% en peso de las partículas tienen un esd menor que ese valor d₅₀.

En algunas realizaciones, los carbonatos de calcio modificados en la superficie pueden tener una absorción de humedad igual o inferior al 2.0%. En otras realizaciones, la absorción de humedad puede oscilar entre aproximadamente 0.1% y aproximadamente 10%, o entre aproximadamente 2% y aproximadamente 5%. La absorción de humedad se mide colocando aproximadamente 10 g de una muestra en una cámara sellada con control de humedad a una humedad particular durante un período de 24 horas, y luego se pesa la muestra para

calcular el % de absorción de humedad de la muestra para una humedad y un tiempo determinados. En algunas realizaciones, los carbonatos de calcio modificados en la superficie pueden tener un contenido de humedad igual o inferior al 35%. En otras realizaciones, el contenido de humedad puede oscilar entre aproximadamente el 2% y aproximadamente el 45%, o entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 40%, o entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 30%. El contenido de humedad se mide colocando una muestra en una bandeja de aluminio y luego secando la muestra y midiendo la pérdida de peso usando un analizador de humedad.

Las realizaciones de la presente divulgación también se refieren a composiciones que comprenden los carbonatos de calcio modificados en la superficie descritos anteriormente. Tales composiciones pueden incluir, por ejemplo, polímeros, pinturas, recubrimientos, selladores y pigmentos.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos y de ninguna manera limitan el alcance de la presente divulgación. Las realizaciones de la presente divulgación pueden emplear el uso de componentes diferentes o adicionales en comparación con los materiales ilustrados a continuación, como otros carbonatos de calcio, otro copolímero anfifílico y otras condiciones de procesamiento. Los ejemplos que no están abarcados por las reivindicaciones se proporcionan únicamente con fines de referencia.

Resumen del estudio

En los ejemplos ilustrados a continuación, las características de las partículas y de la superficie de los carbonatos de calcio modificados en la superficie se alteran y controlan modulando la proporción y el orden de adición de un copolímero anfifílico utilizado como agente modificador de superficie durante la formación de carbonatos de calcio precipitados.

Materiales

Se utilizó un carbonato de calcio mineral (piedra caliza) suministrado por Imerys Carbonates en la producción de carbonatos de calcio precipitados (PCC). Solvay suministró muestras comerciales de RHODOLINE® 111 (copolímero de diisobutileno-anhídrido maleico).

Efecto del copolímero anfifílico sobre la producción de carbonatos de calcio precipitados

El efecto de un copolímero anfifílico de la presente divulgación sobre la producción de carbonatos de calcio precipitados (PCC) se exploró añadiendo diferentes proporciones de RHODOLINE® 111 a diferentes etapas del proceso de producción.

Para obtener un PCC de referencia, se calcinó un carbonato de calcio mineral (piedra caliza) para obtener óxido de calcio gaseoso (cal calcinada) que se apagó con agua para obtener una lechada de cal. Después, la lechada de cal se carbonató con dióxido de carbono para obtener una suspensión de PCC. La suspensión de PCC se filtró y se secó para obtener partículas de PCC designadas a continuación como muestra de referencia. Se midieron las partículas de PCC de la muestra de referencia para determinar las características de las partículas y de la superficie, como se resume en las tablas 1 y 2 a continuación.

Tabla 1 Características del tamaño de partícula de las partículas de PCC no modificadas en la superficie utilizadas como muestra de referencia

Muestra de referencia		
Sedigraph PSD	D50	2.56 μm
	> 5 μm	3.7 %
	< 2 μm	16.1 %
	< 1 μm	1.7 %
	< 0.5 μm	1.9 %
	Inclinación (D ₇₀ / D ₃₀)	0.76

Tabla 2 Características de la superficie de las partículas de PCC no modificadas en la superficie utilizadas como muestra de referencia

Muestra de referencia			
N ₂ BET SA	5 puntos	m ² /g	17.36
		C	328
MPU	100% RH/24 horas		3.60 % en peso

Para estudiar los efectos del copolímero anfílico en la modificación superficial de PCC, se modificó el procedimiento descrito anteriormente para la preparación de PCC de manera que se añadió RHODOLINE® 111 en diferentes etapas del procedimiento. En una serie de experimentos, se añadieron diferentes proporciones del copolímero anfílico a la lechada de cal con el fin de estudiar los efectos de la adición previa a la carbonatación del copolímero anfílico durante la producción de PCC. Los resultados de la adición previa a la carbonatación de RHODOLINE® 111 se resumen en la figura 3 y en las tablas 3 y 5 a continuación. En otro conjunto de experimentos, se añadieron diferentes proporciones del copolímero anfílico a la suspensión de PCC. Los resultados de la adición posterior a la carbonatación de RHODOLINE® 111 se resumen en las tablas 4 y 6 a continuación.

Como se muestra en la tabla 3, la adición de un copolímero anfílico a la lechada de cal previo a la carbonatación dio como resultado la formación de carbonatos de calcio modificados en la superficie que tenían tamaños de partículas significativamente reducidos con respecto a las partículas de PCC de la muestra de referencia. Se encontró que las características del tamaño de partícula dependían de la dosis, de modo que el tamaño de partícula (D_{50}) y la inclinación (D_{70} / D_{30}) de los carbonatos de calcio modificados en la superficie se redujeron al mínimo mediante el uso de dosis más bajas de 0.25% en masa y 0.5% en masa de RHODOLINE® 111.

Tabla 3 Efecto de la adición previo a la carbonatación del copolímero anfílico en las características de las partículas del PCC modificado en superficie

		Muestra de referencia	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
	Cantidad del copolímero ^{a)}	n/a	0.25 % en masa	0.50 % en masa	1.0 % en masa
Sedigraph PSD	D_{50}	2.56 μm	0.87 μm	0.91 μm	1.06 μm
	> 5 μm	3.7%	0.2%	0.8%	0.6%
	< 2 μm	16.1%	92.7%	89.6%	91.5%
	< 1 μm	1.7%	58%	28.2%	46.6%
	< 0.5 μm	0.9%	28.2%	29.8%	20%
	Inclinación (D_{70} / D_{30})	0.76	0.43	0.39	0.51

a) RHODOLINE® 111

Tabla 4 Efecto de la adición posterior a la carbonatación del copolímero anfílico en las características de las partículas del PCC modificado en superficie

		Muestra de referencia	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
	Cantidad del copolímero ^{a)}	n/a	0.25 % en masa	0.50 % en masa	1.0 % en masa	2.0 % en masa
Sedigraph PSD	D_{50}	2.56 μm	0.9 μm	0.9 μm	0.93 μm	0.95 μm
	> 5 μm	3.7%	0.1%	0.2%	0.3%	1.3%
	< 2 μm	16.1%	95.1%	95.4%	95.8%	94.7%
	< 1 μm	1.7%	57.4%	57.6%	55.9%	54.3%
	< 0.5 μm	0.9%	26.6%	27.4%	24.2%	23.9%
	Inclinación (D_{70} / D_{30})	0.76	0.48	0.48	0.52	0.52

a) RHODOLINE® 111

Como se muestra en la tabla 4, la adición del copolímero anfílico a la suspensión de PCC después de la carbonatación también dio como resultado la formación de carbonatos de calcio modificados en la superficie que también tienen tamaños de partículas reducidos con respecto a las partículas de PCC de la muestra de referencia. Se encontró que las características del tamaño de partícula dependían de la dosis, de modo que el tamaño de partícula (D_{50}) y la inclinación (D_{70} / D_{30}) de los carbonatos de calcio modificados en la superficie se redujeron al mínimo mediante el uso de dosis más bajas de 0.25% en masa y 0.5% en masa de RHODOLINE® 111.

Como se muestra en la tabla 5, la adición de un copolímero anfífilo a la lechada de cal previo a la carbonatación dio como resultado la formación de carbonatos de calcio modificados en la superficie que tienen un área superficial y una absorción de humedad significativamente aumentadas con respecto a las partículas de PCC de la muestra de referencia. Se encontró que el área superficial BET y la absorción de humedad eran dependientes de la dosis, de modo que el aumento de la proporción del copolímero anfífilo provocó un aumento tanto en el área superficial BET como en la absorción de humedad de las partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie. La figura 1 es un gráfico de barras que muestra las áreas superficiales de nitrógeno BET de las partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie frente al porcentaje de copolímero anfífilo añadido a una lechada de cal previo a la carbonatación durante la producción de partículas de PCC.

Tabla 5 Efecto de la adición de precarbonatación del copolímero anfífilo en las características de las partículas del PCC modificado en superficie

			Muestra de referencia	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Cantidad del copolímero ^{a)}			n/a	0.25 % en masa	0.50 % en masa	1.0 % en masa
N ₂ BET SA	5 puntos	m ² /g	17.36	23.10	29.08	34.66
		C	328	168.9	112.3	78.7
MPU	100% RH/24 horas		3.60 % en peso	4.11 % en peso	4.92 % en peso	5.21 % en peso
a) RHODOLINE® 111						

Como se muestra en la tabla 6 y la figura 2, la adición del copolímero anfífilo a la suspensión de PCC después de la carbonilación también dio como resultado la formación de carbonatos de calcio modificados en la superficie que tienen un área superficial significativamente aumentada con respecto a las partículas de PCC de la muestra de referencia. Se encontró que el área de la superficie BET era dependiente de la dosis, de modo que el aumento de la proporción del copolímero anfífilo provocó un aumento en las áreas de la superficie BET de las partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie. También se encontró que la absorción de humedad dependía de la dosis. Sin embargo, sorprendentemente, se observó una dependencia de la dosis opuesta en relación con los datos de precarbonilación en la tabla 5, de modo que el aumento de la proporción del copolímero anfífilo hace que disminuya la absorción de humedad de las partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie. En el ejemplo 11, la adición posterior a la carbonilación de 0.25 % en masa de partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie producidas por RHODOLINE® 111 tiene una absorción de humedad (MPU) de 4.83 % en peso. El aumento de la proporción de RHODOLINE® 111 añadido en los ejemplos 12-14 produjo partículas de carbonato de calcio modificadas en la superficie que tienen valores de absorción de humedad progresivamente más bajos de 4.37 % en peso, 4.09 % en peso y 3.34 % en peso respectivamente.

Tabla 6 Efecto de la adición posterior a la carbonatación de copolímero anfífilo sobre las características de las partículas de PCC modificadas en la superficie

			Muestra de referencia	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Cantidad del copolímero ^{a)}			n/a	0.25 % en masa	0.50 % en masa	1.0 % en masa	2-0 % en masa
N2 BET SA	5 puntos	m²/g	17.36	31.49	33.55	36.87	38.13
		C	328	140.4	91.3	60.4	44.9
MPU	100% RH/24 horas		3.60 % en peso	4.83 % en peso	4.37 % en peso	4.09 % en peso	3.34 % en peso
a) RHODOLINE® 111							

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un carbonato de calcio modificado en la superficie, el proceso comprende poner en contacto una lechada de cal que comprende hidróxido de calcio con al menos un copolímero anfifílico que comprende subunidades hidrofílicas y subunidades hidrofóbicas, en donde:

las subunidades hidrofílicas derivan de al menos un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo de ácido carboxílico o una sal o derivado del mismo;

las subunidades hidrofóbicas derivan de al menos un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo hidrofóbico; y

el copolímero anfifílico tiene un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 40.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde:

las subunidades hidrofílicas derivan del ácido maleico o anhídrido maleico; y

las subunidades hidrofóbicas derivan del diisobutileno.

3. El proceso de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde las subunidades hidrofílicas derivan de al menos un monómero de vinilo que contiene un grupo carboxilo, y/o en el que las subunidades hidrofílicas derivan de al menos un monómero que contiene un grupo carboxilo seleccionado del grupo que consiste en un ácido (met)acrílico o sal o derivado del mismo, un ácido polibásico insaturado o sal o derivado del mismo, y mezclas de los mismos, o en donde las subunidades hidrofílicas derivan de al menos un monómero que contiene un grupo carboxilo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, un ácido alquilacrílico, un ácido alilmalónico, un ácido aliisuccínico, un ácido butenoico, un ácido cinámico, un ácido cítrico, un ácido crotónico, un ácido glutacónico, un ácido itacónico, un ácido maleico, un ácido fumárico, un ácido mesacónico, un ácido succínico y sales o derivados del mismo, o en donde las subunidades hidrofílicas derivan del ácido maleico, una sal o derivado del ácido maleico, o una combinación de los mismos.

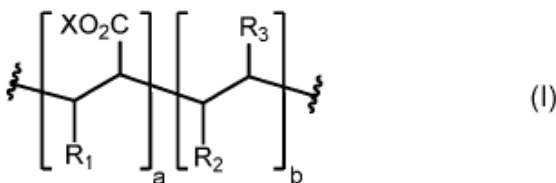
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el grupo hidrofóbico comprende un grupo alcano, un grupo alqueno, un grupo éter, un grupo sulfuro, un grupo éster, un grupo imida, un grupo sulfonato, un grupo fosfonato o combinaciones de los mismos y/o en donde las subunidades hidrofóbicas derivan de un compuesto que contiene olefina alifática o alicíclica, un compuesto de (met)acrilato, un compuesto aromático de vinilo, un compuesto de viniléster, un compuesto de (met)acrilonitrilo, un compuesto de haluro de vinilo, un compuesto de viniléter, un compuesto de (met)acrilamida, o una combinación de los mismos, en donde opcionalmente las subunidades hidrofóbicas derivan de al menos un compuesto etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, diisobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 2-penteno, 3-penteno, tetrámero de propileno; trímero de isobutileno, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 5-hexadieno, 2-metil-5-propil-1-hexeno, 4-octeno y 3,3-dimetil-1-penteno.

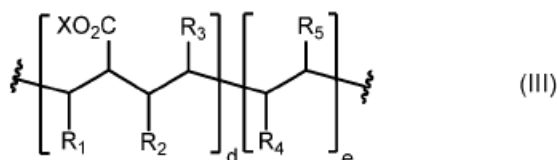
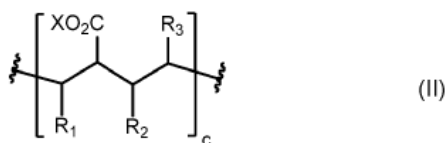
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero anfifílico comprende además al menos una subunidad adicional derivada de un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo polar, en donde opcionalmente el copolímero anfifílico comprende además al menos una subunidad adicional derivada de un compuesto etilénicamente insaturado que comprende un grupo haluro, un grupo hidroxilo, un grupo nitrilo, un grupo nitro, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfónico, opcionalmente en donde el copolímero anfifílico comprende además al menos una subunidad adicional derivada de un monómero de vinilo que contiene un grupo ácido sulfónico, un monómero de vinilo que contiene fosfato ácido, un monómero de vinilo que contiene un grupo metilol, o una mezcla de los mismos.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero anfifílico es un copolímero reticulado.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero anfifílico es un copolímero alterno que comprende subunidades hidrofílicas e hidrofóbicas alternas.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero anfifílico comprende una unidad de polímero representada por la fórmula (I), (II) o (III):





en donde:

R₁ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico o un grupo de ácido carboxílico o derivado o sal del mismo, con la condición de que el grupo R₁ pueda formar un anillo con un átomo de carbono que es α, β o γ con respecto al grupo -CO₂X o puede representar un punto de reticulación;

R₂ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico, un grupo que contiene alqueno, un grupo que contiene éter, un grupo que contiene éster, un grupo que contiene sulfuro, un grupo que contiene imida, un grupo sulfónico o que contiene sulfonato, un grupo fosfónico o que contiene fosfonato, un grupo que contiene nitrilo, un grupo que contiene nitro, un grupo que contiene hidroxilo o un grupo que contiene haluro, con la condición de que el grupo R₂ puede formar un anillo con un átomo de carbono al que está unido el grupo R₂ o con un átomo de carbono adyacente o puede representar un punto de reticulación;

R₃ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico, un grupo que contiene alqueno, un grupo que contiene éter, un grupo que contiene éster, un grupo que contiene sulfuro, un grupo que contiene imida, un grupo sulfónico o que contiene sulfonato, un grupo fosfónico o que contiene fosfonato, un grupo que contiene nitrilo, un grupo que contiene nitro, un grupo que contiene hidroxilo o un grupo que contiene haluro, con la condición de que el grupo R₂ puede formar un anillo con un átomo de carbono al que está unido el grupo R₂ o con un átomo de carbono adyacente o puede representar un punto de reticulación;

R₄ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico, un grupo que contiene alqueno, un grupo que contiene éter, un grupo que contiene éster, un grupo que contiene sulfuro, un grupo que contiene imida, un grupo sulfónico o que contiene sulfonato, un grupo fosfónico o que contiene fosfonato, un grupo que contiene nitrilo, un grupo que contiene nitro, un grupo que contiene hidroxilo o un grupo que contiene haluro, con la condición de que el grupo R₂ puede formar un anillo con un átomo de carbono al que está unido el grupo R₂ o con un átomo de carbono adyacente o puede representar un punto de reticulación;

R₅ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alicíclico, un grupo aromático, un grupo heterocíclico, un grupo que contiene alqueno, un grupo que contiene éter, un grupo que contiene éster, un grupo que contiene sulfuro, un grupo que contiene imida, un grupo sulfónico o que contiene sulfonato, un grupo fosfónico o que contiene fosfonato, un grupo que contiene nitrilo, un grupo que contiene nitro, un grupo que contiene hidroxilo o un grupo que contiene haluro, con la condición de que el grupo R₂ puede formar un anillo con un átomo de carbono al que está unido el grupo R₂ o con un átomo de carbono adyacente o puede representar un punto de reticulación;

X representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo amino o un átomo de metal;

a representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000;

b representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000;

c representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000;

d representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000;

e representa independientemente un número entero que oscila de 1 a 1000;

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

poner en contacto el copolímero anfifílico con la lechada de cal que comprende hidróxido de calcio y realizar la carbonatación, para obtener una dispersión del carbonato de calcio modificado en la superficie; y
retirar el medio líquido de la dispersión para obtener un polvo del carbonato de calcio modificado en la superficie.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la lechada de cal que comprende hidróxido de calcio se pone en contacto con una dispersión acuosa del copolímero anfifílico o una sal del mismo, y/o comprende además poner en contacto la lechada de cal que comprende hidróxido de calcio con al menos una agente modificador de superficie adicional, y/o que comprende además poner en contacto la lechada de cal que comprende hidróxido de calcio con al menos un compuesto de ácido graso o sal o derivado del mismo.

11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar de las subunidades hidrofílicas a las subunidades hidrofóbicas en el copolímero anfifílico oscila de aproximadamente 20:80 a aproximadamente 80:20 y/o en donde una relación de masa del copolímero anfifílico a la del carbonato de calcio o precursor del mismo oscila de aproximadamente 0.01: 99.99 a aproximadamente 5.0: 95.0.
12. Un carbonato de calcio modificado en la superficie obtenido mediante el proceso de la reivindicación 1, en donde opcionalmente:
 - las partículas del carbonato de calcio modificado en la superficie tienen la forma de una estructura núcleo-cubierta que comprende un núcleo de carbonato de calcio y una cubierta derivada del copolímero anfifílico, dicha cubierta recubre al menos parcialmente el núcleo de carbonato de calcio; y la cubierta está unida iónicamente al núcleo de carbonato de calcio mediante grupos ácidos desprotonados de las subunidades hidrofílicas
 13. El carbonato de calcio modificado en la superficie de la reivindicación 12, que tiene una característica seleccionada de: (i) un área superficial BET igual o mayor que 30.0 m²/g, (ii) un tamaño de partícula promedio (d₅₀) igual o menor que 0.75 µm, (iii) una absorción de humedad igual o inferior que 2.0% y (iv) un contenido de humedad igual o inferior que 35%.
 14. Una composición que comprende el carbonato de calcio modificado en la superficie de la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en donde la composición se selecciona del grupo que consiste en un polímero, una pintura, un recubrimiento, un sellador y un agente modificador del color.

FIG. 1

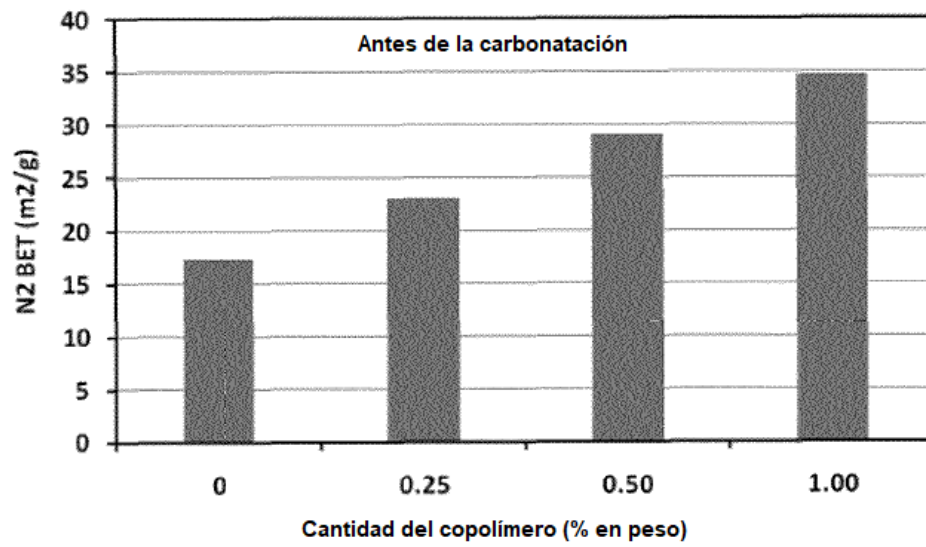


FIG. 2

