



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 551**

51 Int. Cl.:
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07290603 .5**
96 Fecha de presentación : **11.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1990376**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2008**

54 Título: **Procedimiento de trituración en medio acuoso de materiales minerales y de aglutinantes que pone en práctica una emulsión inversa de un polímero de acrilamida con un monómero acrílico.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.10.2011

73 Titular/es: **OMYA DEVELOPMENT AG.**
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es: **Gane, Patrick;**
Schoelkopf, Joachim y
Hunziker, Philipp

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 551 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

Procedimiento de trituración en medio acuoso de materiales minerales y de aglutinantes que pone en práctica una emulsión inversa de un polímero de acrilamida con un monómero acrílico

5 La invención se refiere al campo general de la trituración en medio acuoso de materiales minerales en presencia de aglutinantes.

10 Las partículas minerales y los aglutinantes poliméricos son 2 componentes esenciales que participan en la fabricación de numerosos materiales, tales como por ejemplo los plásticos. Las partículas minerales, tales como el carbonato de calcio, aportan concretamente propiedades mecánicas y ópticas a nivel de la pieza final; en cuanto a los aglutinantes, en general en forma de emulsiones estabilizadas mediante tensioactivos, confieren la cohesión necesaria al conjunto de los constituyentes del material final.

15 Desde hace diez años, se ha desarrollado el concepto de partículas que, en forma de un producto único, aportan a la vez las propiedades del material de pigmentación y del aglutinante: se habla entonces de "partículas de pigmentación autoaglutinantes". Tales productos se obtienen mediante trituración en medio acuoso del material mineral en presencia del aglutinante polimérico. Este procedimiento conduce a partículas constituidas a la vez por el aglutinante y por el material de pigmentación de partida: el aglutinante y el material mineral se encuentran íntimamente unidos en el interior de esas partículas de pigmentación autoaglutinantes. La cohesión de tales partículas se mejora especialmente con respecto a la cohesión de una simple mezcla entre el material de pigmentación y el aglutinante, tal como se ilustra en el documento WO 2006/008657 que se comentará con más detalle a continuación en la presente solicitud.

25 Además, los procedimientos a los que se refiere la presente solicitud son procedimientos que ponen en práctica al menos una etapa de trituración en medio acuoso de al menos un material mineral y de al menos un aglutinante polimérico. A continuación pueden intervenir etapas eventuales de dispersión, de concentración y de secado.

30 Este tipo de procedimiento plantea 2 problemas principales al experto en la técnica. El primero de ellos está asociado con el fenómeno general de sedimentación de las partículas de pigmentación autoaglutinantes, que están en suspensión en agua. El experto en la técnica busca entonces mejorar la estabilidad de las suspensiones acuosas de estas partículas de pigmentación autoaglutinantes, de manera que puedan almacenarse o transportarse estas suspensiones, eventualmente a lo largo de largos periodos: busca reducir el fenómeno de sedimentación. En segundo lugar, en la medida en que hay aglutinantes poliméricos presentes durante la etapa de trituración en medio acuoso, y como esos aglutinantes se presentan en forma de emulsiones estabilizadas mediante tensioactivos, dichos tensioactivos se encuentran sometidos a fuertes tensiones mecánicas durante la operación de trituración: se observa la formación de espuma. Esta espuma presenta el inconveniente de alterar finalmente determinadas propiedades (concretamente ópticas) de las composiciones fabricadas a partir de las suspensiones acuosas de partículas de pigmentación autoaglutinantes. Además, la formación de espuma genera limitaciones industriales, concretamente a nivel de la transferencia de las suspensiones de partículas de pigmentación autoaglutinantes hacia las cubas de almacenamiento.

45 A continuación se comentará la técnica anterior relativa a los procedimientos de fabricación de partículas de pigmentación autoaglutinantes en suspensión acuosa, de manera que se desprenden las soluciones propuestas al experto en la técnica para resolver este doble problema de espuma y de sedimentación de las suspensiones obtenidas.

50 El documento WO 2005/111153 describe un procedimiento de fabricación de partículas en suspensión acuosa mediante trituración de cargas de pigmentación con aglutinantes poliméricos y ello en presencia de agentes dispersantes tales como poliacrílatos. Las partículas así obtenidas pueden ponerse entonces en práctica en la fabricación de pinturas y de baños de recubrimiento. No obstante, este documento no enseña nada al experto en la técnica en cuanto a las eventuales soluciones aportadas a los problemas de sedimentación y de espuma para las suspensiones acuosas obtenidas, en la medida en que ni siquiera menciona esos 2 inconvenientes.

55 El documento WO 93/11183 describe un procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa de partículas constituidas por un material de pigmentación y por un aglutinante polimérico, mediante mezclado pero también trituración (página 33, líneas 33-34) en medio acuoso. La característica de este procedimiento se encuentra en la regulación del potencial zeta de la suspensión inicial de material de pigmentación, concretamente por medio de un dispersante que permite ajustar el potencial de superficie de la carga mineral a un valor comprendido entre 0 y -50 mV. Se obtiene así una dispersión estable de partículas de pigmentación autoaglutinantes que pueden entrar en la composición de diferentes revestimientos tales como pinturas.

65 Por un lado, este documento destaca la posibilidad de poner en práctica en el procedimiento que describe espesantes, concretamente celulósicos o acrílicos en emulsión directa (y eventualmente acrílicos asociativos). El experto en la técnica sabe perfectamente que el papel desempeñado por esos espesantes es limitar el fenómeno de

5 sedimentación de las partículas, concretamente mediante el aumento de la viscosidad del medio. Estas disoluciones a base de espesantes celulósicos o acrílicos en emulsión directa las conoce bien el experto en la técnica, en el sentido en que se desarrollaron inicialmente para estabilizar suspensiones acuosas de materiales minerales "clásicas" (es decir, exentas de aglutinantes poliméricos y no obtenidas mediante el procedimiento según la presente invención). El documento CA 2 081 831 publicado en 1993 ya describía la puesta en práctica de tales productos para estabilizar una suspensión acuosa de carbonato de calcio, y concretamente el uso de derivados de la celulosa (tales como la carboximetilcelulosa), de espesantes acrílicos (que pueden ser asociativos) e incluso de la goma xantana.

10 En cuanto al problema de espuma, la solución propuesta en los ejemplos de este documento consiste en la puesta en práctica de agentes antiespumantes, tales como Nopco™ NXZ comercializado por la sociedad COGNIS™ y Defoamer™ 643 anteriormente comercializado por la sociedad RHONE POULENC™, estando constituidos estos 2 productos por aceites de fracciones del petróleo. Tales productos se usan ampliamente en procedimientos de fabricación de suspensiones acuosas de materiales minerales "clásicas" (según la expresión anteriormente empleada), al igual que productos sililados o siliconas. A modo de ejemplo, el documento JP 53 053598 de 1978 ya describía la puesta en práctica de siliconas para reducir la presencia de espuma en una suspensión acuosa de carbonato de calcio.

20 A diferencia de los 2 documentos anteriormente mencionados que ponen en práctica un agente dispersante antes de y/o durante la etapa de trituración, el documento WO 2006/016036 describe un procedimiento de fabricación de una suspensión de materiales minerales en agua, mediante trituración en presencia de aglutinantes para pinturas, y después introducción de un agente dispersante. Este documento anticipa para las suspensiones obtenidas valores estables para la viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones/minuto, y esto durante 8 días. Por un lado, no pone en práctica ninguna prueba que permita cuantificar directamente el fenómeno de sedimentación de las partículas en suspensión acuosa. Por otro lado, no indica ningún carácter de estabilidad a lo largo de periodos superiores a 8 días, y concretamente a lo largo de periodos del orden de 1 mes que son a los que se refiere la presente solicitud en cuanto al efecto antisedimentación. Finalmente, no informa al experto en la técnica en cuanto a una solución eventual para aliviar la formación de la espuma.

30 En paralelo, el documento WO 2006/008657 describe un procedimiento de preparación de partículas de pigmentación autoaglutinantes mediante trituración en agua de un material de pigmentación y de un aglutinante para papel, introduciéndose a continuación, en un aspecto de la invención, un agente dispersante en la suspensión resultante. Los ejemplos 4 y 5 revelan la puesta en práctica conjunta de un agente dispersante y de un agente humectante, ambos en emulsión directa, con vistas a obtener la estabilización de la viscosidad Brookfield™ a 35 100 revoluciones/minuto a lo largo de un periodo de 14 días: no se anticipa nada en cuanto al efecto antisedimentación, y no se realizó ninguna medición a lo largo de periodos del orden de 1 mes. Finalmente, este documento no contiene ninguna información sobre la manera de tratar los problemas de espuma cuando se realiza la operación de trituración del material de pigmentación y de los aglutinantes en medio acuoso.

40 Además, con vistas a resolver el doble problema de la formación de espuma y de sedimentación en suspensiones acuosas de partículas de pigmentación autoaglutinantes, obtenidas mediante trituración en medio acuoso de al menos un material mineral y de al menos un aglutinante, el estado de la técnica enseña al experto en la técnica a poner en práctica 2 soluciones distintas que consisten respectivamente en:

45 - el uso de agentes antiespumantes bien conocidos que son aceites de fracciones del petróleo, productos sililados y siliconas,

- y la puesta en práctica de espesantes celulósicos o acrílicos (eventualmente asociativos) en emulsión directa o de goma xantana,

50 conociéndose y describiéndose ya concretamente esas 2 soluciones en procedimientos de fabricación de suspensiones acuosas de materiales minerales, mediante trituración y/o dispersión (pero sin aglutinante polimérico).

55 Ahora bien, continuando sus investigaciones en este campo, el solicitante ha puesto a punto un procedimiento de preparación de partículas de pigmentación autoaglutinantes, en el que una emulsión inversa formada por una dispersión en una fase oleosa de partículas de agua y de al menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico interviene en un punto preciso en el procedimiento, actuando este último como agente antisedimentación y reductor de espuma.

60 De manera ventajosa, la presencia de espuma y el fenómeno de sedimentación a lo largo de un periodo al menos igual a un mes se reducen ampliamente con respecto a la misma suspensión que no contiene dicha emulsión inversa. De manera totalmente ventajosa, y a partir de un producto único que es la emulsión inversa anteriormente descrita, se obtienen resultados al menos equivalentes en cuanto a los efectos antiespumantes y antisedimentación a los obtenidos con las disoluciones de la técnica anterior que consisten en la combinación de 2 productos (1 agente antiespumante y 1 agente antisedimentación): esto representa a la vez un avance técnico y una gran simplificación

para el usuario final que ya sólo tiene que manipular un único producto.

Tal como se indicó anteriormente, el estado de la técnica relativo a los procedimientos de trituración en medio acuoso de al menos un material mineral y de al menos un aglutinante no divulgaba ni sugería una solución de este tipo que consistiera en producto único: por el contrario, para aliviar los problemas de espuma y de sedimentación en las suspensiones de partículas de pigmentación autoaglutinantes obtenidas, enseñaba la puesta en práctica conjunta de un espesante celulósico o acrílico (eventualmente asociativo) o goma xantana, y de un agente antiespumante en forma de una mezcla de aceites a base de fracciones del petróleo, de un producto sililado o a base de siliconas.

El solicitante reconoce que las emulsiones inversas particulares cuyo uso se reivindica en la presente solicitud ya se conocen en sí mismas, y ello desde hace varios años: así, el documento GB 841 127 publicado en 1960 ya describía un procedimiento de polimerización en emulsión inversa de ácido acrílico y de acrilamida. Tales emulsiones han encontrado aplicaciones poco a poco, concretamente como agentes espesantes, en campos técnicos alejados al que se refiere la presente solicitud tales como la cosmética, la farmacología o incluso la detergencia. Así, el documento US 6 136 305 describe una emulsión inversa de un copolímero de acrilamida, de ácido acrílico y de otro monómero polifuncional, puesta en práctica como espesante en aplicaciones cosméticas.

Además, el solicitante ha sabido identificar, en campos técnicos muy alejados al de la presente invención, la solución que le permitiría resolver el problema técnico que se le planteaba. Sin desear limitarse por ninguna teoría, el solicitante piensa que la puesta en práctica de las emulsiones inversas según la invención permite reducir enormemente la presencia de espuma a partir de los aceites que componen la fase continua de dicha emulsión inversa, al tiempo que resuelve el problema de sedimentación por medio del polímero de acrilamida con un monómero acrílico que, con el agua, constituye la fase dispersada de dicha emulsión inversa.

El objeto de la invención consiste, por tanto, en un procedimiento de preparación de partículas de pigmentación autoaglutinantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que comprende las siguientes etapas:

- a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos un material de pigmentación e introducirla o introducirlas en una trituradora con vistas a la etapa c);
- b) formar o tomar una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante e introducirla o introducirlas en una trituradora con vistas a la etapa c), y/o formar o tomar uno o varios aglutinantes secos e introducirlo o introducirlos en una trituradora con vistas a la etapa c);
- c) triturar conjuntamente la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas y/o el o los aglutinantes secos obtenidos en la etapa b) de manera que se obtiene una suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes;
- d) eventualmente triturar conjuntamente la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) con una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante;
- e) eventualmente aumentar la concentración de la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o d) mediante concentración térmica y/o mecánica;
- f) eventualmente dispersar la suspensión acuosa obtenida en la etapa e) mediante la puesta en práctica de al menos un agente dispersante;
- g) eventualmente secar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d) o en la etapa e) o en la etapa f);

y caracterizado porque se introduce en el procedimiento una emulsión inversa formada por una dispersión en una fase oleosa de partículas de agua y de al menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico

- tras la etapa c) y cualquier eventual etapa d),
- preferiblemente tras la realización de la etapa e),
- más preferiblemente tras la realización de la etapa f)
- y aún más preferiblemente antes de cualquier eventual etapa g).

El objeto de la invención también consiste en un procedimiento de preparación de partículas de pigmentación autoaglutinantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos un material de pigmentación e introducirla o introducirlas en una trituradora con vistas a la etapa c);
- b) formar o tomar una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante e introducirla o introducirlas en una trituradora con vistas a la etapa c), y/o formar o tomar uno o varios aglutinantes secos e introducirlo o introducirlos en una trituradora con vistas a la etapa c);
- 10 c) triturar conjuntamente la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas y/o el o los aglutinantes secos obtenidos en la etapa b) de manera que se obtiene una suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes;
- d) eventualmente triturar conjuntamente la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) con una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante;
- 15 e) eventualmente aumentar la concentración de la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o d) mediante concentración térmica y/o mecánica;
- f) eventualmente dispersar la suspensión acuosa obtenida en la etapa e) mediante la puesta en práctica de al menos un agente dispersante;
- 20 g) eventualmente secar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d) o en la etapa e) o en la etapa f);

25 y caracterizado porque se introduce en el procedimiento una emulsión inversa formada por una dispersión en una fase oleosa de partículas de agua y de al menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico

- antes de y/o durante la etapa c).

30 El término aglutinante utilizado en la presente solicitud hace referencia a cualquier producto natural o sintético de naturaleza orgánica, que presenta propiedades aglutinantes. Estas propiedades aglutinantes, que aumentan las fuerzas de cohesión entre partículas del mineral de partida, se determinan según un modo descrito en el ejemplo 1 del documento WO 2006/008657.

35 Se observará que de manera preferible dicha emulsión inversa se pone en práctica tras la etapa c).

En una variante preferida del procedimiento según la invención que comprende la etapa eventual d), dicha emulsión inversa se pone en práctica tras la etapa d).

40 Finalmente, otra variante preferida consiste en que dicha emulsión inversa se pone en práctica

- preferiblemente tras la realización de la etapa e),
- más preferiblemente tras la realización de la etapa f)
- 45 - y aún más preferiblemente antes de cualquier eventual etapa g).

50 El experto en la técnica podrá diseñar fácilmente las diversas formas del procedimiento según la invención. Comprenderá que, por ejemplo, podría ponerse en práctica el procedimiento de la invención realizando al menos las etapas a), b), c) y g) con el fin de obtener dichas partículas de pigmentación autoaglutinantes en forma seca antes de volver a formar una suspensión de dichas partículas de pigmentación autoaglutinantes y finalmente introducir dicha emulsión inversa.

55 Este procedimiento también se caracteriza porque dicha emulsión inversa contiene, con respecto a su peso total (siendo la suma de los porcentajes igual al 100%):

- del 10 al 70% en peso de agua,
- del 10 al 60% en peso de aceite,
- 60 - del 10 al 40% en peso de al menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico,
- del 1 al 5% en peso de tensioactivos.

65 Este procedimiento también se caracteriza porque el polímero de acrilamida con un monómero acrílico se neutraliza eventualmente de manera total o parcial mediante uno o varios agentes de neutralización, elegidos preferiblemente

del amoniaco, los hidróxidos de sodio, de potasio y sus mezclas, siendo el agente de neutralización muy preferiblemente el amoniaco.

5 Este procedimiento también se caracteriza porque el polímero de acrilamida con un monómero acrílico presenta un peso molecular comprendido entre 10^5 y 10^7 g/mol.

Este procedimiento también se caracteriza porque la razón en peso de acrilamida:monómero acrílico está comprendida entre 10:90 y 90:10, preferiblemente entre 20:80 y 80:20.

10 Este procedimiento también se caracteriza porque el monómero acrílico se elige de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas, y es preferiblemente ácido acrílico.

Este procedimiento también se caracteriza porque la fase oleosa está compuesta por aceites que son mezclas aromáticas y/o de alcanos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono.

15 Este procedimiento también se caracteriza porque dicho procedimiento pone en práctica de 300 a 3.000 ppm de dicha emulsión inversa, con respecto al peso seco de material de pigmentación y de aglutinante polimérico.

20 Este procedimiento también se caracteriza porque el material de pigmentación se elige de los óxidos metálicos, los hidróxidos, los sulfitos, los silicatos y los carbonatos, tales como el carbonato de calcio, las dolomitas, el caolín, el talco, el yeso, el dióxido de titanio, el blanco satén o el trihidróxido de aluminio y sus mezclas.

25 De manera preferible, el material de pigmentación es un carbonato elegido de carbonato de calcio sintético o natural y sus mezclas. Aún más preferiblemente es un carbonato de calcio natural, tal como la tiza, el mármol, la calcita, la caliza, o sus mezclas.

30 El procedimiento según la invención también se caracteriza porque la o las suspensiones acuosas de materiales de pigmentación formadas en la etapa a) contienen del 1% al 80% en peso seco de materiales de pigmentación, y contienen preferiblemente del 15% al 60% en peso seco de materiales de pigmentación.

Este procedimiento también se caracteriza porque dicho procedimiento pone en práctica una cantidad en peso seco de aglutinante polimérico inferior al 20%, preferiblemente al 10%, muy preferiblemente al 5% del peso seco de material de pigmentación.

35 Este procedimiento también se caracteriza porque el aglutinante se elige de los aglutinantes semicristalinos, los aglutinantes a base de poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), almidón, caseína, proteínas, carboximetilcelulosa (CMC), etilhidroxietilcelulosa (EHEC), copolímeros de ésteres acrílicos, y sus mezclas.

40 De manera preferible, el o los aglutinantes son látex semicristalinos, y más preferiblemente son polietileno o copolímeros en forma neutralizada del polietileno con otras unidades monoméricas tales como ácido acrílico u otros monómeros o sus mezclas.

45 El procedimiento según la invención también se caracteriza porque el o los aglutinantes de la etapa b) están en forma de una o varias disoluciones o de una o varias suspensiones o de una o varias emulsiones acuosas o en forma de granulados secos.

De manera preferible, este procedimiento también se caracteriza porque el o los aglutinantes de la etapa b) están en forma de una o varias disoluciones o de una o varias suspensiones o de una o varias emulsiones acuosas.

50 Durante la puesta en práctica del o de los aglutinantes de la etapa b) en forma de una o varias disoluciones o de una o varias suspensiones o de una o varias emulsiones acuosas, el procedimiento según la invención también se caracteriza porque la o las disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante formadas en la etapa b) contienen del 1% al 60% en peso de al menos un aglutinante, y más preferiblemente del 5% al 50% en peso de al menos un aglutinante.

55 Durante la puesta en práctica del o de los aglutinantes de la etapa b) en forma de emulsión, el procedimiento según la invención también se caracteriza porque el o los aglutinantes son emulsiones de ceras de polietileno o copolímeros en forma neutralizada del polietileno con otras unidades monoméricas tales como ácido acrílico u otros monómeros, emulsiones de látex de copolímeros de ésteres acrílicos, o sus mezclas.

60 El procedimiento según la invención también se caracteriza porque la suspensión formada en la etapa c) presenta una razón de materiales de pigmentación:aglutinantes contenidos en la suspensión obtenida comprendida entre 99:1 y 1:99, y comprendida preferiblemente entre 90:10 y 10:90 expresada en partes de peso.

65 Este procedimiento también se caracteriza porque el procedimiento está adaptado con el fin de obtener, en la etapa

c), partículas de pigmentación autoaglutinantes con un diámetro medio de partículas comprendido entre 0,1 μm y 10 μm , y preferiblemente entre 0,1 μm y 2 μm medido por medio de un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN (con la presentación 3PHD).

5 Este procedimiento también se caracteriza porque no se pone en práctica ningún dispersante antes de y/o durante la etapa c) de trituración.

Este procedimiento también se caracteriza porque también se pone en práctica un agente dispersante antes de y/o durante la etapa c) de trituración.

10 De manera preferible, el procedimiento de la invención se caracteriza porque no se pone en práctica ningún dispersante durante la etapa c).

15 Este procedimiento también se caracteriza porque se pone en práctica un agente dispersante durante la etapa f).

Durante la puesta en práctica de dispersante en el procedimiento según la invención, se observará que este último también puede actuar eventualmente como agente humectante, es decir que actúa con el fin de hacer que una superficie parcial o totalmente hidrófoba se vuelva parcial o totalmente hidrófila.

20 De manera preferible, el o los agentes dispersantes se eligen de los compuestos orgánicos bien conocidos por el experto en la técnica que proporcionan una estabilización estérica o electrostática.

De manera preferible, durante la puesta en práctica de al menos un agente dispersante durante la etapa f), se añade del 0,01% al 5%, preferiblemente del 0,01% al 2% en peso de agente dispersante durante la etapa f).

25 El procedimiento según la invención también se caracteriza porque se realiza la etapa g) con el fin de obtener partículas de pigmentación autoaglutinantes secas.

30 Otro objeto de la presente invención son las partículas de pigmentación autoaglutinantes secas obtenidas mediante el procedimiento según la invención que pone en práctica la etapa g).

35 Estas partículas de pigmentación autoaglutinantes secas también se caracterizan porque presentan un diámetro medio de partículas comprendido entre 5 μm y 100 μm , y preferiblemente comprendido entre 10 μm y 30 μm según se mide a partir de un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN (con la presentación 3PHD).

Estas partículas de pigmentación autoaglutinantes secas también se caracterizan porque son autoaglutinantes tal como se define en el ejemplo 1 del WO 2006/008657.

40 Estas partículas de pigmentación autoaglutinantes secas también se caracterizan porque cuando se ponen en suspensión acuosa, sedimentan menos rápidamente que partículas de pigmentación autoaglutinantes formadas mediante un mismo procedimiento que no pone en práctica dicha emulsión inversa.

45 Otro objeto de la presente invención es la suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes, caracterizada porque se obtiene mediante el procedimiento según la invención.

Esta suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes también se caracteriza porque las partículas de pigmentación son autoaglutinantes tal como se define en el ejemplo 1 del WO 2006/008657.

50 Esta suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes también se caracteriza porque las partículas de pigmentación autoaglutinantes sedimentan menos rápidamente que una suspensión de partículas de pigmentación autoaglutinantes formadas mediante un mismo procedimiento que no pone en práctica dicha emulsión inversa.

55 Esta suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes también se caracteriza porque contiene entre el 5% y el 80% en peso de materiales de pigmentación, entre el 1% y el 30% en peso de aglutinantes, entre el 0,03% y el 0,3% en peso de emulsión inversa, y entre el 19% y el 94% en peso de agua, y preferiblemente, porque contiene entre el 20% y el 40% en peso de materiales de pigmentación, entre el 5% y el 20% en peso de aglutinantes, entre el 0,03% y el 0,3% de en peso de emulsión inversa, y entre el 40% y el 75% en peso de agua.

60

Ejemplos

Ejemplo 1

65 Este ejemplo ilustra el uso, en un procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa de partículas de

pigmentación autoaglutinantes a base de carbonato de calcio y de un aglutinante de estireno-butadieno

Procedimiento de fabricación de las partículas de pigmentación autoaglutinantes

5 En un primer momento, se comienza preparando una dispersión acuosa concentrada de partículas de pigmentación autoaglutinantes, según el siguiente modo operativo.

En una trituradora de tipo Dyno-Mill™ con un cilindro fijo, un impulsor giratorio y cuyo cuerpo de trituración está constituido por esferas de vidrio de un diámetro comprendido entre 1 y 1,4 mm, se tritura, en medio acuoso:

- 10
- carbonato de calcio que es un mármol de Noruega, cuyo diámetro medio (medido mediante un instrumento Sedigraph™ 5100 comercializado por la sociedad MICROMERITICS™) es igual a 0,8 μm,
 - 15 - un aglutinante de estireno-acrílico comercializado por la sociedad BASF™ con el nombre de Acronal™ S728,
 - otro aglutinante que es un copolímero de etileno y de ácido acrílico y comercializado por la sociedad BASF™ con el nombre de Poligen™ WE4.

20 Las cantidades de agua, de carbonato de calcio y de los 2 aglutinantes se añaden de manera que:

- el contenido en peso seco de carbonato de calcio y de los 2 aglutinantes sea igual al 20% del peso total de la suspensión obtenida tras la trituración,
- 25 - la razón en peso seco de carbonato de calcio/Acronal™ S728/Poligen™ WE4 sea igual a 100/9,5/0,5.

La densidad del cuerpo de trituración es igual a 1,8 g/cm³.

La cámara de trituración presenta un volumen igual a 600 cm³.

30 La velocidad circunferencial de la trituradora es igual a 10 m.s⁻¹.

Tras la trituración, se obtiene por tanto una suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes cuyo diámetro medio (medido mediante un instrumento Sedigraph™ 5100 comercializado por la sociedad MICROMERITICS™) es igual a 0,5 μm.

35 A continuación, se concentra esta suspensión hasta un contenido en peso seco de carbonato de calcio y de los 2 aglutinantes igual al 40% de su peso total, por medio de una centrifugadora de tipo Rouan XYX que gira a 5500 revoluciones por minuto.

40 Finalmente, se dispersa la suspensión obtenida, con la introducción del 0,5% en peso seco de un polímero de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de estireno y de acrilato de butilo y del 0,1% en peso seco de un polímero de ácido acrílico y de anhídrido maleico (siendo estas cantidades relativas al peso seco de carbonato de calcio y de los 2 aglutinantes).

45 Con la excepción del ensayo n.º 1 que es un control, a continuación se añade para cada uno de los ensayos n.º 2 a 15 un producto según la invención o un producto según la técnica anterior o la mezcla de 2 productos de la técnica anterior. Los productos se indican mediante letras cuyo significado se facilita a continuación. Los ensayos n.º 2 a 9 ponen en práctica 1000 ppm de un antiespumante o de un agente antisedimentación de la técnica anterior. Los ensayos n.º 10 a 14 ponen en práctica 1000 ppm de un antiespumante y 1000 ppm de un agente antisedimentación de la técnica anterior. El ensayo n.º 15 pone en práctica 2000 ppm de la emulsión inversa según la invención.

Se denomina:

- 55 - agente antisedimentación 1 de la técnica anterior, un espesante que es un polímero acrílico asociativo de tipo HASE, comercializado por la sociedad COATEX™ con el nombre Thixol™ 53 L, indicado A1;
- agente antisedimentación 2 de la técnica anterior, un espesante que es un polímero acrílico asociativo de tipo HASE, comercializado por la sociedad ROHM & HAAS™ con el nombre Acrysol™ TT 945, indicado A2;
- 60 - agente antisedimentación 3 de la técnica anterior, un espesante que es un polímero acrílico asociativo de tipo ASE, comercializado por la sociedad COATEX™ con el nombre Viscoatex™ 46, indicado A3;
- agente antisedimentación 4 de la técnica anterior, una hidroxietilcelulosa, comercializada por la sociedad AKZO NOBEL™ con el nombre Bermocoll™ EM 700 FQ, indicado A4;

65

- agente antisedimentación 5 de la técnica anterior, una goma xantana, comercializada por la sociedad RHODIA™ con el nombre Rhodigel™, indicado A5
- 5 - agente antiespumante 1 de la técnica anterior, una formulación de aceites minerales, comercializada por la sociedad NOPCO™ con el nombre NOPCO™ NXZ, indicado B1;
- agente antiespumante 2 de la técnica anterior, una emulsión acuosa directa de polidimetilsiloxanos, comercializada por la sociedad RHODIA™ con el nombre Rhodosil™ 422, indicado B2;
- 10 - agente antiespumante 3 de la técnica anterior, una emulsión de siliconas y de compuestos hidrófobos, comercializada por la sociedad BYK™ con el nombre Byk™ 022, indicado B3;
- agente antiespumante y antisedimentación según la invención, una emulsión inversa que consiste en la dispersión en una fase oleosa de agua y de un polímero de acrilamida con ácido acrílico, comercializada por la sociedad COATEX™ con el nombre M1201, e indicado C.
- 15

Medición del efecto antisedimentación

20 Para cada una de las suspensiones acuosas de partículas de pigmentación autoaglutinantes obtenidas según los ensayos n.º 1 a 15, se extrae 1 litro de suspensión inmediatamente tras la fabricación de la misma, y se introduce en un vaso de precipitados de vidrio de 5 litros.

En los instantes $t=14$ días y $t=28$ días, se determina mediante medición:

- 25 - la altura del sobrenadante que está constituido por agua,
- la altura del sedimento que está constituido principalmente por partículas de pigmentación autoaglutinantes.

30 Estas 2 alturas se expresan en porcentaje de la altura total de la suspensión acuosa en el vaso de precipitados, y se indican s_{14} y d_{14} respectivamente para el sobrenadante y el sedimento al cabo de 14 días, y s_{28} y d_{28} respectivamente para el sobrenadante y el sedimento al cabo de 28 días. Cuanto mayores son estos porcentajes, más importante es el fenómeno de sedimentación.

35 Los resultados se indican en la tabla 1.

Medición del efecto antiespumante

40 Para cada una de las suspensiones acuosas de partículas de pigmentación autoaglutinantes obtenidas según los ensayos n.º 1 a 15, se extraen 700 ml que se agitan durante 30 segundos en un agitador de tipo Hamilton Beach™ en la posición alta.

Tras 30 segundos de reposo, se determina la densidad experimental p del sistema mediante picnometría. El error relativo es del orden del 5% con respecto a la medición final.

45 La densidad de los 2 aglutinantes es igual a 1,0 y la del carbonato de calcio es igual a 2,7. Se recuerda que el contenido en peso seco de carbonato de calcio y de los 2 aglutinantes es igual al 40% del peso total de la suspensión, y que la razón en peso seco de carbonato de calcio/Acronal™ S728/Poligen™ WE4 es igual a 100/9,5/0,5.

50 Se deduce de ello que la densidad teórica de la dispersión concentrada de partículas de pigmentación autoaglutinantes (sin espuma) es igual a 1,299.

55 Cuanto menor es la densidad experimental encontrada, más importante es la presencia de espuma. Los resultados se indican en la tabla 1.

La tabla 1 permite constatar en primer lugar que los agentes antisedimentación de la técnica anterior permiten mejorar eficazmente la estabilidad de las suspensiones obtenidas, pero que no tienen ningún efecto antiespumante; en paralelo, los agentes antiespumantes de la técnica anterior permiten reducir la presencia de espuma en las suspensiones, pero no tienen ningún efecto sobre el fenómeno de sedimentación (caso de los ensayos n.º 2 a 9).

60 Cuando se pone en práctica una mezcla constituida por 2000 ppm de esos productos (1000 ppm de antiespumante y 1000 ppm de agente antisedimentación), disminuye la cantidad de espuma y se mejora la estabilidad de las suspensiones: esta solución representa las combinaciones de la técnica anterior (caso de los ensayos n.º 10 a 14).

65 Finalmente, si se ponen en práctica 2000 ppm de la emulsión inversa según la invención (ensayo n.º 15), se

reducen, en las mismas proporciones que las combinaciones de la técnica anterior (ensayos n.º 10 a 14), la cantidad de espuma y el fenómeno de sedimentación de las partículas en suspensión.

- 5 Por tanto, estos resultados demuestran correctamente que sólo el ensayo correspondiente a la invención permite, mediante un producto único usado en la misma cantidad que los 2 productos de la técnica anterior, minimizar la cantidad de espuma y el fenómeno de sedimentación, hasta un nivel de rendimiento al menos igual al alcanzado mediante las disoluciones de la técnica anterior.

Tabla 1

Ensayo n.º	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Control (C)	C	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	IN
Técnica anterior (TA)															
Invención (IN)															
	-	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	A1B1	A2B2	A3B3	A4B1	A5B1	C
ρ (g/cm ³)	1,087	1,088	1,089	1,087	1,087	1,090	1,195	1,190	1,187	1,193	1,188	1,191	1,194	1,192	1,192
s ₁₄ %	18	4	5	4	5	6	18	18	18	4	5	3	4	6	3
s ₂₈ (%)	25	6	6	6	7	9	25	25	25	6	7	6	7	9	6
d ₁₄ (%)	5	0	1	0	1	2	5	5	5	0	1	1	1	2	0
d ₂₈ (%)	12	1	2	2	2	3	12	12	12	1	2	2	3	3	1

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de partículas de pigmentación autoaglutinantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que comprende las siguientes etapas:

- 5
- a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos un material de pigmentación e introducirla o introducirlas en una trituradora con vistas a la etapa c);
- 10
- b) formar o tomar una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante e introducirla o introducirlas en una trituradora con vistas a la etapa c), y/o formar o tomar uno o varios aglutinantes secos e introducirlo o introducirlos en una trituradora con vistas a la etapa c);
- 15
- c) triturar conjuntamente la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas y/o el o los aglutinantes secos obtenidos en etapa b) de manera que se obtiene una suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes;
- 20
- d) eventualmente triturar conjuntamente la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) con una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante;
- e) eventualmente aumentar la concentración de la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o d) mediante concentración térmica y/o mecánica;
- 25
- f) eventualmente dispersar la suspensión acuosa obtenida en la etapa e) mediante la puesta en práctica de al menos un agente dispersante;
- 30
- g) eventualmente secar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d) o en la etapa e) o en la etapa f);

y caracterizado porque se introduce en el procedimiento una emulsión inversa formada por una dispersión en una fase oleosa de partículas de agua y de al menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico

- 35
- tras la etapa c) y cualquier eventual etapa d),
 - preferiblemente tras la realización de la etapa e),
 - más preferiblemente tras la realización de la etapa f)
- 40
- y aún más preferiblemente antes de cualquier eventual etapa g).

2. Procedimiento de preparación de partículas de pigmentación autoaglutinantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que comprende las siguientes etapas:

- 45
- a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos un material de pigmentación e introducirla o introducirlas en una trituradora con vistas a la etapa c);
- 50
- b) formar o tomar una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante e introducirla o introducirlas en una trituradora con vistas a la etapa c), y/o formar o tomar uno o varios aglutinantes secos e introducirlo o introducirlos en una trituradora con vistas a la etapa c);
- 55
- c) triturar conjuntamente la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas y/o el o los aglutinantes secos obtenidos en la etapa b) de manera que se obtiene una suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes;
- 60
- d) eventualmente triturar conjuntamente la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) con una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante;
- e) eventualmente aumentar la concentración de la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o d) mediante concentración térmica y/o mecánica;
- 65
- f) eventualmente dispersar la suspensión acuosa obtenida en la etapa e) mediante la puesta en

práctica de al menos un agente dispersante;

- g) eventualmente secar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d) o en la etapa e) o en la etapa f);

5 y caracterizado porque se introduce en el procedimiento una emulsión inversa formada por una dispersión en una fase oleosa de partículas de agua y de al menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico

- antes de y/o durante la etapa c).

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha emulsión inversa contiene, con respecto a su peso total (siendo la suma de los porcentajes igual al 100%):

- 15 - del 10 al 70% en peso de agua,
 - del 10 al 60% en peso de aceite,
 - del 10 al 40% en peso de al menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico,
 20 - del 1 al 5% en peso de tensioactivos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero de acrilamida con un monómero acrílico se neutraliza eventualmente de manera total o parcial mediante uno o varios agentes de neutralización, elegidos preferiblemente del amoníaco, los hidróxidos de sodio, de potasio y sus mezclas, siendo el agente de neutralización muy preferiblemente el amoníaco.

5. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero de acrilamida con un monómero acrílico presenta un peso molecular comprendido entre 10^5 y 10^7 g/mol.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la razón en peso de acrilamida:monómero acrílico está comprendida entre 10:90 y 90:10, preferiblemente entre 20:80 y 80:20.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el monómero acrílico se elige del ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus mezclas, y es preferiblemente el ácido acrílico.

35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la fase oleosa está compuesta por aceites que son mezclas aromáticas y/o de alcanos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono.

40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho procedimiento pone en práctica de 300 a 3.000 ppm de dicha emulsión inversa, con respecto al peso seco de material de pigmentación y de aglutinante polimérico.

45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el material de pigmentación se elige de los óxidos metálicos, los hidróxidos, los sulfitos, los silicatos y los carbonatos, tales como el carbonato de calcio, las dolomitas, el caolín, el talco, el yeso, el dióxido de titanio, el blanco satén o el trihidróxido de aluminio y sus mezclas.

50 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el material de pigmentación es un carbonato elegido del carbonato de calcio sintético o natural y sus mezclas, y porque es preferiblemente un carbonato de calcio natural, tal como la tiza, el mármol, la calcita, la caliza, o sus mezclas.

55 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la o las suspensiones acuosas de materiales de pigmentación formadas en la etapa a) contienen del 1% al 80% en peso seco de materiales de pigmentación, y contienen preferiblemente del 15% al 60% en peso seco de materiales de pigmentación.

60 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dicho procedimiento pone en práctica una cantidad en peso seco de aglutinante polimérico inferior al 20%, preferiblemente al 10%, muy preferiblemente al 5% del peso seco de material de pigmentación.

65 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el aglutinante se elige de los aglutinantes semicristalinos, los aglutinantes a base de poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), almidón, caseína, proteínas, carboximetilcelulosa (CMC), etilhidroxietilcelulosa (EHEC), copolímeros de ésteres acrílicos, y sus mezclas.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque los aglutinantes semicristalinos se eligen preferiblemente de polietileno o copolímeros en forma neutralizada del polietileno con otras unidades monoméricas tales como el ácido acrílico u otros monómeros o sus mezclas.
- 5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el o los aglutinantes de la etapa b) están en forma de granulados secos.
- 10 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el o los aglutinantes de la etapa b) están en forma de una o varias disoluciones o de una o varias suspensiones o de una o varias emulsiones acuosas.
- 15 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la o las disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante formadas en la etapa b) contienen del 1% al 60% en peso de al menos un aglutinante, y más preferiblemente del 5% al 50% en peso de al menos un aglutinante.
- 20 19. Procedimiento según la reivindicación 17 ó 18, caracterizado porque cuando el o los aglutinantes están en forma de emulsión, son emulsiones de ceras de polietileno o de copolímeros en forma neutralizada del polietileno con otras unidades monoméricas tales como el ácido acrílico u otros monómeros, emulsiones de látex de copolímeros de ésteres acrílicos, o sus mezclas.
- 25 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la suspensión formada en la etapa c) se caracteriza porque la razón de materiales de pigmentación:aglutinantes contenidos en la suspensión obtenida está comprendida entre 99:1 y 1:99, y preferiblemente está comprendida entre 90:10 y 10:90 expresada en partes de peso.
- 30 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque el procedimiento está adaptado con el fin de obtener, en la etapa c), partículas de pigmentación autoaglutinantes con un diámetro medio de partículas comprendido entre 0,1 μm y 10 μm , y preferiblemente entre 0,1 μm y 2 μm medido por medio de un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN (con la presentación 3PHD).
- 35 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque no se pone en práctica ningún dispersante antes de y/o durante la etapa c) de trituración.
- 40 23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque también se pone en práctica un agente dispersante antes de y/o durante la etapa c) de trituración.
- 45 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque se pone en práctica un agente dispersante durante la etapa f).
- 50 25. Procedimiento según la reivindicación 23 ó 24, caracterizado porque el o los agentes dispersantes se eligen de los compuestos orgánicos que proporcionan una estabilización estérica o electrostática.
- 55 26. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque que se añade del 0,01% al 5%, preferiblemente del 0,01% al 2% en peso de al menos un agente dispersante durante la etapa f).
- 60 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque se realiza la etapa g).
28. Partícula de pigmentación autoaglutinante seca, caracterizada porque se obtiene mediante el procedimiento según la reivindicación 27.
29. Partícula de pigmentación autoaglutinante seca según la reivindicación 28, caracterizada porque presenta un diámetro medio de partículas comprendido entre 5 μm y 100 μm , y comprendido preferiblemente entre 10 μm y 30 μm según se mide a partir de un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN (con la presentación 3PHD).
30. Suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes, caracterizada porque se obtiene mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 26.
31. Suspensión acuosa de partículas de pigmentación autoaglutinantes según la reivindicación 30, caracterizada porque contiene entre el 5% y el 80% en peso de materiales de pigmentación, entre el 1% y el 30% en peso de aglutinantes, entre el 0,03% y el 0,3% en peso de emulsión inversa, y entre el 19% y el 94% en peso de agua, y preferiblemente, porque contiene entre el 20% y el 40% en peso de materiales de pigmentación, entre el 5% y el 20% en peso de aglutinantes, entre el 0,03% y el 0,3% de en peso de emulsión inversa, y entre el 40% y el 75% en peso de agua.