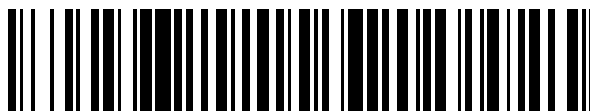


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 542**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

**C09C 3/04** (2006.01)

**C08K 3/26** (2006.01)

**B01F 3/12** (2006.01)

**D21H 17/67** (2006.01)

**D21H 19/38** (2006.01)

**D21H 17/69** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2007 E 07700475 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 1979420**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de partículas basadas en carbonato de calcio natural y de sales de ácido etilenoacrílico, suspensiones y pigmentos secos obtenidos, sus utilizaciones**

30 Prioridad:

**19.01.2006 FR 0600491**

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

**08.11.2013**

73 Titular/es:

**OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)  
BASLERSTRASSE 42  
4665 OFTRINGEN, CH**

72 Inventor/es:

**BURI, MATTHIAS;  
GANE, PATRICK;  
HUNZIKER, PHILIPP;  
BURKHALTER, RENE y  
KARTH, BEAT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 428 542 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 fabricación de partículas basadas en carbonato de calcio natural y de sales de ácido etilenoacrílico, suspensiones y pigmentos secos obtenidos, sus utilizaciones.

5 Un primer objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de preparación de al menos una materia mineral y / o de al menos un pigmento, que comprende un carbonato de calcio natural y / o precipitado, preferiblemente natural, hecho a la vez parcialmente organófilo y parcialmente hidrófilo, y que comprende las etapas de:

a) proporcionar al menos una materia mineral y / o al menos un pigmento que contiene carbonato de calcio natural y / o precipitado, en forma seca o en forma de una dispersión y / o de una suspensión acuosa,

10 b) eventualmente moler en seco y / o en medio acuoso la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a),

c) tratar la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a) y / o de la etapa b),

d) eventualmente secar la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a) y / o b) y / o c),

caracterizado porque:

15 - la etapa c) de tratamiento se corresponde con una etapa de mezcla en medio acuoso y / o de molienda en medio acuoso, y / o de concentración en medio acuoso, de la materia mineral y / o del pigmento resultante de la etapa a) y / o de la etapa b), en presencia de al menos una sal del ácido etilenoacrílico,

- un agente dispersante y / o coadyuvante de molienda se introduce antes de y / o durante la etapa de tratamiento c).

20 Un segundo objeto de la presente invención reside en las suspensiones y en las dispersiones acuosas obtenidas mediante dicho procedimiento.

Un tercer objeto de la presente invención reside en los productos secos obtenidos mediante dicho procedimiento.

25 Un cuarto objeto de la presente invención reside en la utilización de dichas suspensiones y dispersiones acuosas, y de dichos productos secos, en la fabricación de plásticos, pinturas y papel, y particularmente en bolsas de plástico o de papel, así como en la carga de masa plástica o de papel.

El procedimiento tiene esencialmente por objeto el tratamiento y / o la producción económica de una materia mineral y / o de un pigmento que comprende un carbonato de calcio natural y / o precipitado.

30 Particularmente, el procedimiento de la invención permite al experto en la materia obtener una dispersión de materia mineral y / o de pigmento así tratado con un extracto seco elevado (expresión que será retomada a lo largo de la presente Solicitud, y definida como el porcentaje en peso seco de materia mineral y / o de pigmento con respecto al peso total de dicha dispersión).

Un extracto seco elevado, y particularmente superior al 65%, preferiblemente al 70%, muy preferiblemente superior al 75% del peso total de dicha dispersión, conduce a una disminución en los costes de transporte de dicha dispersión, y a una disminución en los costes de secado de dicha dispersión.

35 El procedimiento según la invención permite obtener particularmente dichos extractos secos, conservando dicha dispersión las propiedades reológicas ventajosas, quedando dicha dispersión fácilmente manipulable, y evitando la presencia significativa de aglomerados.

40 Un segundo objeto es proporcionar al experto en la materia la posibilidad de tratar la materia mineral y / o el pigmento que contiene un carbonato de calcio natural y / o precipitado para hacerlo a la vez parcialmente organófilo y parcialmente hidrófilo, tanto durante una etapa de molienda como durante una etapa de mezcla o durante una etapa de concentración, que son las etapas utilizadas básicamente en el transcurso del procedimiento global de fabricación de una dispersión acuosa de materia mineral: estas diferentes posibilidades constituyen bastante flexibilidad ofrecida al experto en la materia.

45 Un carbonato de calcio hecho así organófilo podrá ser utilizado ventajosamente en el ámbito de las materias plásticas; por otro lado, su carácter hidrófilo permitirá dispersarlo con una elevada concentración en agua, es decir,

obtener dispersiones o suspensiones acuosas de carbonato de calcio cuyo contenido en peso seco de materia mineral sea particularmente superior al 65% de su peso total, y todo esto conservando las propiedades reológicas ventajosas y sin la formación de aglomerados.

5 En los materiales plásticos, particularmente tales como las resinas termoplásticas o las resinas termoendurecibles, habitualmente se incorporan materias minerales y / o pigmentos como por ejemplo, carbonato de calcio natural o precipitado, dolomías, hidróxido de magnesio, caolín, talco, yeso o incluso óxido de titanio. Estas materias minerales y / o pigmentos pueden mejorar las propiedades particulares de estos materiales plásticos, como en el caso de la utilización de carbonato de calcio en el P.V.C. el aumento de la rigidez, la mejora de los intercambios térmicos en el transcurso de la extrusión, o incluso la reducción del depósito al salir de la sección. La Solicitante puede citar a este respecto el documento "The use of calcium carbonate to enhance the physical properties of rigid vinyl products" (Society of Plastic Engineers, Conf., 12 - 14 de octubre de 1999). Además, también es igualmente habitual sustituir una parte de las resinas plásticas, materiales onerosos, por estos pigmentos y / o materias minerales.

15 En el marco de la utilización de carbonato de calcio en las materias plásticas, el experto en la materia, fabricante de materias minerales particularmente en vistas a su utilización en materiales plásticos, sabe que para mejorar la compatibilidad de dicho carbonato con la materia plástica en la que está incorporado, es necesario tratar el carbonato de calcio. A este respecto, después de numerosos años se conoce la utilización de derivados de ácidos grasos como agentes de tratamiento del carbonato de calcio, comprendiendo los ácidos grasos particularmente entre 10 y 20 átomos de carbono, y más particularmente entre 16 y 18 átomos de carbono en una estructura carbonada saturada (tal como el ácido esteárico), siendo el ácido palmítico y / o el esteárico y sus sales el o los agentes utilizados preferiblemente por el experto en la materia.

25 Es importante indicar que el carbonato de calcio se prepara según las etapas de fabricación en medio acuoso, tales como etapas de dispersión, de molienda o incluso de concentración. El producto resultante de estas etapas es una dispersión o una suspensión acuosa de carbonato de calcio que eventualmente contiene diferentes agentes dispersantes y / o de ayuda a la molienda y / o de tratamiento, introducidos en el transcurso de estas diversas etapas.

De forma general, cuando se añade ácido esteárico (tanto en estado fundido como en forma de emulsión) en una dispersión o en una suspensión de carbonato de calcio, o en carbonato de calcio seco, debe efectuarse una etapa complementaria de disgregación después de la adición.

30 En el caso de la utilización de una emulsión de ácido esteárico, en la que puede introducirse un emulsionante con el fin de estabilizar esta emulsión, la presencia del emulsionante puede provocar la desestabilización de la dispersión o de la suspensión de carbonato de calcio, lo que se traduce en la formación de partículas floculadas y / o de partículas sobrenadantes. Este emulsionante tiene el inconveniente adicional de inducir la creación de espuma en la dispersión o en la suspensión.

35 Este hecho parece un primer inconveniente relacionado con la utilización del ácido esteárico: requiere la adición de etapas y / o de aditivos complementarios, a menudo con unas consecuencias negativas, durante el procedimiento de tratamiento.

La selección del tratamiento efectuado con las sales del ácido esteárico, tal como neutralizado con iones calcio, ya no conduce a la solución buscada por el experto en la materia: también le supone el inconveniente de inducir la creación de espuma en la dispersión o en la suspensión de carbonato de calcio.

40 Finalmente, parece que la utilización de ácido esteárico o de sus sales no permite obtener suspensiones o dispersiones acuosas de carbonato de calcio con una concentración en peso de materia mineral seca superior al 65% del peso total de dicha dispersión o suspensión, con una viscosidad aprovechable y / o sin la creación de aglomerados que conduzcan a la presencia de residuos recuperados en el tamiz de filtración. Ahora bien, el carbonato de calcio se fabrica habitualmente según las etapas descritas anteriormente, se transporta en forma de una dispersión o de una suspensión acuosa, eventualmente se almacena en dicha misma forma, y finalmente se seca antes de ser incorporado en el material plástico. Desde un punto de vista económico, es indispensable que el experto en la materia fabrique y suministre al transformador final una dispersión o una suspensión acuosa de carbonato de calcio con un extracto seco lo más elevado posible, manteniendo una viscosidad satisfactoria y / o sin la creación significativa de aglomerados, y por lo tanto, de residuos recuperados en un tamiz, lo que no permite el empleo de ácido esteárico o de sus sales.

55 Aspirando a resolver estos diferentes inconvenientes relacionados con el empleo de ácido esteárico o de sus sales, con el fin de tratar una materia mineral (y particularmente el carbonato de calcio) para hacerla a la vez parcialmente organófila y parcialmente hidrófila con vistas a su incorporación en materiales plásticos y con vistas a fabricarla de forma económica, la Solicitante ha desarrollado un nuevo procedimiento de preparación de al menos una materia mineral y / o de al menos un pigmento que comprende carbonato de calcio natural y / o precipitado a la vez

parcialmente organófilo y parcialmente hidrófilo, y que comprende las etapas de:

- 5
- a) proporcionar al menos una materia mineral y / o un pigmento que contiene carbonato de calcio natural y / o precipitado, en forma seca o en forma de una dispersión y / o de una suspensión acuosa,
  - b) eventualmente moler en seco y / o en medio acuoso la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a),
  - c) tratar la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a) y / o de la etapa b),
  - d) eventualmente secar la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a) y / o b) y / o c),

caracterizado porque:

- 10
- la etapa c) de tratamiento se corresponde con una etapa de mezcla en medio acuoso y / o de molienda en medio acuoso, y / o de concentración en medio acuoso, de la materia mineral y / o del pigmento resultante de la etapa a) y / o de la etapa b), en presencia de al menos una sal del ácido etilenoacrílico,
  - un agente dispersante y / o coadyuvante de la molienda se introduce antes de y / o durante la etapa de tratamiento c).

15

Dicho procedimiento permite por tanto, de forma completamente sorprendente, incorporar el agente de tratamiento con el fin de fabricar las suspensiones de carbonato de calcio natural y / o precipitado en extractos secos superiores a los obtenidos mediante los procedimientos de la técnica anterior, que utilizan el ácido esteárico o sus sales, conservando una viscosidad satisfactoria y / o sin la creación significativa de aglomerados, y por lo tanto, de residuos recuperados en el tamiz, y sin los inconvenientes de esta técnica anterior.

20

Particularmente, es completamente sorprendente que, en la medida en que las sales del ácido etilenoacrílico son añadidas durante o después de la adición del dispersante, estas sales no afectan de forma negativa a las propiedades reológicas de las dispersiones obtenidas: en efecto, de forma sorprendente se consigue, según el procedimiento de la invención, obtener unos extractos secos elevados (y particularmente superiores al 65%) con unas buenas propiedades reológicas y sin la formación de aglomerados.

25

Paralelamente, es completamente sorprendente que el dispersante (que se añade antes o durante la introducción de las sales de ácido etilenoacrílico), no impide la interacción entre dichas sales y la superficie de carbonato de calcio con el fin de hacerlo organófilo: en efecto, de forma sorprendente se consigue, según el procedimiento de la invención, fabricar partículas de carbonato de calcio dispersables en materias plásticas.

La Solicitante tiene que indicar que existe un cierto número de documentos que mencionan la utilización del ácido etilenoacrílico en un procedimiento de fabricación de carbonato de calcio. A este respecto, debe señalar:

- 30
- para empezar, que ninguno de estos documentos contempla la resolución del mismo problema técnico que el de la presente Solicitud,
  - por otro lado, que ninguno de estos documentos revela la solución técnica de la presente solicitud, que consiste en el procedimiento descrito anteriormente,
- 35
- además, que nada sugiere en ninguno de estos documentos, o en las posibles combinaciones de uno o de varios de estos documentos entre ellos o con otros documentos, el procedimiento según la invención; y que al contrario, las enseñanzas de estos documentos no podían conducir al experto en la materia al procedimiento objeto de la presente invención.

40

Estos argumentos se desarrollarán no obstante con respecto al contenido y las enseñanzas reveladas por cada uno de estos documentos, que conducen a la utilización del ácido de etilenoacrílico en el transcurso de un procedimiento de fabricación de carbonato de calcio.

45

El experto en la materia conoce el documento US 6 808 809 que aspira a resolver el problema técnico de fabricar una carga mineral que tenga particularmente una buena colabilidad; a este respecto, este documento no resuelve para nada el mismo problema técnico que el objeto de la presente Solicitud. La solución que propone consiste en introducir en un secador una suspensión acuosa de carga mineral (tal como de carbonato de calcio) con un diámetro medio inferior a 15  $\mu\text{m}$ , y una dispersión acuosa de un polímero (tal como particularmente el ácido etilenoacrílico). Este documento indica que la suspensión de carga mineral puede tener un extracto seco de entre el 10% y el 90% del peso total de dicha suspensión; sin embargo, únicamente el ejemplo 1 realizado en el caso de hidróxido de

aluminio, revela un valor de extracto seco, que sólo es igual al 55%. No se indica nada adicionalmente sobre la viscosidad de las suspensiones obtenidas, ni sobre la posibilidad de reducir la cantidad de aglomerados de materias minerales. La Solicitante subraya que en ningún caso este documento revela la utilización de ácido etilenoacrílico en forma de sales, lo que constituye por tanto un elemento de distinción con la presente invención. Finalmente, nada sugiere al experto en la materia que se otorgue una importancia particular al empleo de un agente dispersante en ese documento, y con más razón, el empleo de un agente dispersante antes de la utilización de ácido etilenoacrílico en forma de sales; igualmente, nada sugiere en este documento -centrado en un procedimiento de secado- un procedimiento según la invención que ofrece la posibilidad de tratar un carbonato de calcio tanto durante una etapa de molienda como de mezcla o de concentración y esto, en presencia de al menos una sal del ácido etilenoacrílico y de un agente dispersante o de un coadyuvante de la molienda utilizado antes de la etapa de tratamiento del carbonato de calcio.

El experto en la materia conoce también el documento WO 93 / 11183 que aspira a resolver el problema técnico de mejorar la dispersión de las partículas inorgánicas en diferentes materiales tales como pinturas, adhesivos, masillas, o incluso ligantes para materiales no tejidos; se trata por tanto de un problema técnico diferente al resuelto por la presente Solicitud, ya que no aborda especialmente la cuestión de fabricar suspensiones de materias minerales con un extracto seco elevado. La solución descrita consiste en un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa estable mediante la mezcla de una suspensión acuosa de partículas inorgánicas (tales como de carbonato de calcio) y de una suspensión acuosa de partículas poliméricas de látex, después de haber ajustado sus potenciales zeta. El ácido etilenoacrílico se describe como uno de los polímeros que pueden ser utilizados, sin que sea jamás ejemplificado y sin que sea jamás particularmente distinguido de entre todos los polímeros utilizables. Por otro lado, los ejemplos demuestran que las suspensiones resultantes poseen unos extractos secos poco elevados, y siempre inferiores al 60% en peso seco de partículas minerales con respecto al peso total de dichas suspensiones. Un elemento de distinción fundamental con la presente invención es que este documento no menciona jamás la presencia de sales del ácido etilenoacrílico. Finalmente, nada sugiere al experto en la materia que se otorgue una importancia particular al empleo de un agente dispersante en ese documento, y con más razón, el empleo de un agente dispersante antes de la utilización de ácido etilenoacrílico en forma de sales; igualmente, nada sugiere en este documento -centrado en un procedimiento de mezcla- un procedimiento según la invención que ofrece la posibilidad de tratar un carbonato de calcio tanto durante una etapa de molienda como de mezcla o de concentración y esto, en presencia de al menos una sal del ácido etilenoacrílico y de un agente dispersante o de un coadyuvante de la molienda utilizado antes de la etapa de tratamiento del carbonato de calcio.

El experto en la materia conoce también el documento WO 97 / 13815 que aspira a resolver el problema técnico de fabricar polvos compatibles con materiales plásticos (pero también pinturas, papel), evitar la coalescencia de las partículas que constituyen dichos polvos, hacer que la superficie de el carbonato de calcio sea hidrófoba; a este respecto, este documento no resuelve más que parcialmente el problema objeto de la presente Solicitud. En efecto, la solución que propone no permite obtener unas suspensiones acuosas de carbonato de calcio con un extracto seco superior al 65% con respecto al peso total de dichas suspensiones, como demuestran particularmente los resultados de la tabla 2 de la página 29. Además, la solución propuesta consiste en disolver en un primer momento un polímero (tal como el ácido etilenoacrílico) en un medio que contiene un ácido carboxílico, y poner después en contacto el producto obtenido con el carbonato de calcio de forma que se haga precipitar sobre este último: esta etapa de disolución constituye un elemento de diferenciación fundamental con la presente invención. Además, esta etapa de disolución, cuando utiliza ácidos carboxílicos de cadena larga, va a conducir a los mismos problemas que los resultantes del empleo del ácido esteárico, es decir, a la necesidad de una etapa complementaria de disgregación y / o de adición de aditivos complementarios de partículas de carbonato de calcio. Esta misma etapa de disolución, cuando utiliza ácidos carboxílicos de cadenas más cortas, va a conducir a la floculación de las partículas de carbonato de calcio y no permitirá por tanto la obtención de suspensiones acuosas con un extracto seco elevado, y particularmente superior al 65% del peso total de dichas suspensiones. Estos ácidos carboxílicos de cadenas más cortas podrían igualmente destruir las partículas de carbonato de calcio, e incluso producir dióxido de carbono. Finalmente, estos ácidos carboxílicos de cadenas cortas podrían disminuir la resistividad y aumentar la conductividad de las materias plásticas en las que son finalmente utilizados los carbonatos de calcio según la invención. Finalmente, nada sugiere al experto en la materia que se otorgue una importancia particular al empleo de un agente dispersante en ese documento, y con más razón, el empleo de un agente dispersante antes de la utilización de ácido etilenoacrílico en forma de sales; igualmente, nada sugiere en este documento -centrado en un procedimiento de mezcla- un procedimiento según la invención que ofrece la posibilidad de tratar un carbonato de calcio tanto durante una etapa de molienda como de mezcla o de concentración y esto, en presencia de al menos una sal del ácido etilenoacrílico y de un agente dispersante o de un coadyuvante de la molienda utilizado antes de la etapa de tratamiento del carbonato de calcio.

El experto en la materia conoce también el documento WO 02 / 96982 que aspira a resolver el problema técnico de fabricar un material de nanocomposite orgánico-inorgánico, reforzando en el interior de dicho material la compatibilidad entre las partículas orgánicas y las partículas inorgánicas; a este respecto, este documento no resuelve el mismo problema técnico que el objeto de la presente Solicitud. La solución que propone consiste en formar una mezcla entre una partícula mineral (tal como carbonato de calcio) y una solución polimérica (tal como, por ejemplo, basada en ácido etilenoacrílico) en presencia de disolventes, evaporar los disolventes y mezclar el

producto obtenido con una resina polimérica. Este documento no aporta ninguna indicación sobre los extractos secos de mezclas de partículas minerales y de polímeros. Por otro lado, presenta el inconveniente de que utiliza disolventes (tales como particularmente THF y etanol) cuya presencia es indeseable para el experto en la materia, especialmente porque producirán una tasa de carbono orgánico volátil (COV) importante en la atmósfera. Finalmente, este procedimiento es diferente al objeto de la presente invención, ya que no menciona la presencia de un agente dispersante. Finalmente, nada sugiere en este documento -centrado en un procedimiento de mezcla- un procedimiento según la invención que ofrece la posibilidad de tratar un carbonato de calcio tanto durante una etapa de molienda como de mezcla o de concentración y esto, en presencia de al menos una sal del ácido etilenoacrílico y de un agente dispersante o de un coadyuvante de la molienda utilizado antes de la etapa de tratamiento del carbonato de calcio.

El experto en la materia conoce también el documento US 5 449 402 que aspira a resolver el problema técnico de unir de forma irreversible una carga mineral y un modificador orgánico, entrando por tanto en la composición de revestimientos acuosos cuya opacidad y brillo son mejorados; a este respecto, este documento no resuelve en absoluto el mismo problema técnico del objeto de la presente Solicitud. La solución que propone consiste en fabricar un pigmento a partir de partículas de carbonato de calcio en estado floculado y un agente modificador aniónico (tal como polímeros, y particularmente ácido etilenoacrílico), estando entonces el carbonato de calcio y el agente modificador unidos entre sí por uniones electrostáticas. La enseñanza general de este documento es que, con el fin de tratar un carbonato de calcio particularmente con la disolución de ácido etilenoacrílico, es preferible disponer de un pigmento de partida en forma floculada (columna 4, líneas 39 a 62) y no de un pigmento dispersado (tal como se indica explícitamente en la línea 50 de la columna 4), definiéndose este estado dispersado como el resultante de la adición de un agente que haya conducido a una disminución de la viscosidad o a una reducción en el tamaño de las partículas (columna 1, líneas 15 a 25). Un agente dispersante, tal como el poliacrilato de sodio, puede añadirse a continuación tras la introducción de la disolución de ácido etilenoacrílico (columna 4, líneas 63 a 65). Por consiguiente, el experto en la materia es fuertemente incitado a no utilizar ningún dispersante antes del tratamiento del carbonato de calcio con una disolución de ácido etilenoacrílico. Este estado dispersado, tal como el definido en el documento US 5 449 402 como el resultante de la adición de un agente que conduce a una disminución de la viscosidad o a una reducción del tamaño de las partículas, no es por tanto deseado en este documento; ahora bien, forma parte de una de las características fundamentales de la presente invención. En efecto, la Solicitudante ha sabido remarcar que, de forma sorprendente, y de hecho totalmente contrariamente a las enseñanzas de la técnica anterior, la introducción de un agente dispersante obligatoriamente antes de o durante la adición de sales del ácido etilenoacrílico para tratar el carbonato de calcio, permite así hacer que el carbonato de calcio sea a la vez parcialmente organófilo y parcialmente hidrófilo, sin la utilización del ácido esteárico, permite obtener suspensiones acuosas con un extracto seco elevado y una buena reología y sin aglomerantes, y permite proporcionar al experto en la materia un procedimiento muy flexible, ya que el ácido etilenoacrílico puede ser utilizado tanto durante una etapa de molienda como de mezcla o de concentración.

También, ninguno de los documentos accesibles por el experto en la materia sobre la utilización del ácido etilenoacrílico concierne al mismo problema técnico que el resuelto por la presente Solicitud.

Igualmente, ninguno de ellos revela la solución técnica objeto de la presente Solicitud. Finalmente, ninguno de ellos ni sus combinaciones entre ellos o con otros documentos, sugieren la solución técnica objeto de la presente Solicitud.

Uno de los méritos de la Solicitudante se basa particularmente en el hecho de que ella ha sabido remarcar que las siguientes elecciones en particular:

- la utilización de sales del ácido etilenoacrílico para tratar un carbonato de calcio natural y / o precipitado,
- la adición de un agente dispersante y / o de un coadyuvante de la molienda antes y / o durante la etapa de tratamiento del carbonato de calcio con las sales del ácido etilenoacrílico (lo que es contrario a las enseñanzas del estado de la técnica),

permiten de forma sorprendente el desarrollo de un procedimiento:

- que evita los inconvenientes relacionados con la utilización del ácido esteárico (etapa de disgregación y de adición de aditivos complementarios), lo que representa una ganancia financiera,
- que permite obtener suspensiones acuosas de materias minerales con un extracto seco elevado (particularmente superior al 65%) con una buena reología y sin la presencia de aglomerados que crearían residuos en los tamices de filtración, lo que representa un interés técnico y económico,
- que permite proporcionar al experto en la materia un procedimiento con el que puede tratar el carbonato de calcio tanto durante una etapa de molienda, como de mezcla o de concentración en medio acuoso, lo que

representa una flexibilidad muy grande.

Además, este procedimiento permite obtener un carbonato de calcio natural y / o precipitado a la vez parcialmente organófilo y parcialmente hidrófilo, lo que es completamente sorprendente. Particularmente es completamente sorprendente que, en la medida en que se añaden sales del ácido etilenoacrílico durante o después de la adición del dispersante, estas sales no afectan de forma negativa a las propiedades reológicas de las dispersiones obtenidas: en efecto, se consigue, de forma sorprendente, según el procedimiento de la invención, obtener unos extractos secos elevados (y particularmente superiores al 65%) con unas buenas propiedades reológicas y sin la formación de aglomerados.

Paralelamente, es completamente sorprendente que el dispersante (que se añade antes de o durante la introducción de las sales del ácido etilenoacrílico), no impida la interacción entre dichas sales y la superficie del carbonato de calcio con el fin de hacerlo organófilo: en efecto, se consigue, de forma sorprendente, según el procedimiento de la invención, fabricar unas partículas de carbonato de calcio dispersables en materias plásticas.

Finalmente, la Solicitante tiene que indicar que conoce la Solicitud de patente francesa n° 04 07806 depositada pero aún no publicada, y que no interviene por tanto más que a título de la novedad con el fin de evaluar la patentabilidad de la presente Solicitud.

A este respecto, la Solicitud de patente francesa n° 04 07806 describe un procedimiento de preparación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosa, que comprende las siguientes etapas:

a) formar una o varias suspensiones acuosas con al menos una materia inorgánica e introducirla o introducirlas en un molino según la etapa c),

b) formar o tomar una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante e introducirla o introducirlas en un molino según la etapa c),

c) moler conjuntamente la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas obtenidas a la etapa b) de forma que se obtenga una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes,

d) eventualmente, moler conjuntamente la suspensión acuosa obtenida la etapa c) con una o varias disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante,

e) eventualmente secar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d).

Este procedimiento, tal como se indica en la Solicitud de patente francesa n° 04 07806, evita que el experto en la materia tenga que recurrir a un tercer constituyente durante la preparación de las suspensiones acuosas que contienen las materias inorgánicas y los ligantes, así como durante la etapa de comolienda: esto constituye por tanto una diferencia fundamental con la presente invención, que necesariamente recurre a un agente dispersante y / o a un coadyuvante de la molienda antes de o durante la etapa de tratamiento de las materias minerales con el ácido etilenoacrílico.

También, un primer objeto de la invención reside en un procedimiento de preparación de al menos una materia mineral y / o de al menos un pigmento que comprende carbonato de calcio natural y / o precipitado, preferiblemente natural, a la vez parcialmente organófilo y parcialmente hidrófilo, y que comprende las etapas de:

a) proporcionar al menos una materia mineral y / o un pigmento que contiene carbonato de calcio natural y / o precipitado, preferiblemente natural, en forma seca o en forma de una dispersión y / o de una suspensión acuosa,

b) eventualmente moler en seco y / o en medio acuoso la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a),

c) tratar la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a) y / o de la etapa b),

d) eventualmente secar la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a) y / o b) y / o c),

caracterizado porque:

- la etapa c) de tratamiento se corresponde con una etapa de mezcla en medio acuoso y / o de molienda en

medio acuoso, y / o de concentración en medio acuoso, de la materia mineral y / o del pigmento resultante de la etapa a) y / o de la etapa b), en presencia de al menos una sal del ácido etilenoacrílico,

- un agente dispersante y / o coadyuvante de molienda se introduce antes de y / o durante la etapa de tratamiento c).

- 5 La Solicitante recuerda que, según este procedimiento, la materia mineral y / o el pigmento que comprende al menos un carbonato de calcio natural, cuando está presente en forma de una dispersión o de una suspensión acuosa, no está en estado floculado, contrariamente a lo que reivindica el documento US 5 449 402.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la sal del ácido etilenoacrílico es una sal soluble en medio acuoso.

- 10 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque los grupos carboxílicos de la sal del ácido etilenoacrílico están parcial o totalmente disociados de su protón ácido.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque, en la sal del ácido etilenoacrílico, la proporción en masa entre el monómero de etileno y el monómero de ácido acrílico está comprendida entre 10 : 90 y 30 : 70, y preferiblemente es igual a 20 : 80.

- 15 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la sal del ácido etilenoacrílico presenta un índice de fusión comprendido entre 50 g/10 minutos y 1 500 g/10 minutos, preferiblemente entre 200 g/10 minutos y 300 g/10 minutos cuando la sal del ácido etilenoacrílico está totalmente neutralizada, y preferiblemente entre 1 000 g/10 minutos y 1 400 g/10 minutos cuando la sal del ácido etilenoacrílico está neutralizada del 70 al 99% (en fracción de los sitios carboxílicos del ácido etilenoacrílico), medida según la norma ASTM1238 125°C/2,16 kg.

- 20 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque los grupos carboxílicos de dichas sales del ácido etilenoacrílico están totalmente neutralizados o neutralizados del 70 al 99% con respecto a la totalidad de los sitios carboxílicos del ácido etilenoacrílico, con al menos un agente de neutralización.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque dicho agente de neutralización comprende al menos un catión monovalente.

- 25 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque dicho catión monovalente comprende uno o varios iones alcalinos y / o una o varias aminas y / o amoníaco.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque dicho ión monovalente alcalino comprende un ión de sodio.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque dicha amina comprende una amina primaria.

- 30 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque dicha amina comprende unas alcanolaminas, que comprenden al menos un grupo etanol y / o propanol, y porque dicha alcanolamina se elige por tanto preferiblemente de entre la 2-amino-2-metil-1-propanol y / o la dimetiletanolamina, y porque preferiblemente es la 2-amino-2-metil-1-propanol.

- 35 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque se utiliza una cantidad de 2-amino-2-metil-1-propanol de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente comprendida entre el 75 y el 125% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico, y preferiblemente de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente igual al 100% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico.

- 40 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque se utiliza una cantidad de dimetiletanolamina, de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente comprendida entre el 75 y el 125% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico, y preferiblemente de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente igual al 100% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 3 000 a 25 000 mPa.s, de 15 000 a 100 000 mPa.s, y de 50 000 a 400 000 mPa.s a las respectivas temperaturas de 200°C, 170°C y 140°C.

- 45 En una variante particular, el procedimiento según la invención se caracteriza porque dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 15 000 a 25 000 mPa.s, de 50 000 a 100 000 mPa.s, y de 300 000 a 400 000 mPa.s a las respectivas temperaturas de 200°C, 170°C y 140°C.



5 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la materia mineral y / o el pigmento comprenden, además del carbonato de calcio, igualmente al menos otra materia mineral y / o pigmento elegido de entre dolomias, bentonitas, caolín, talco, cemento, yeso, cal, magnesio, dióxido de titanio, blanco satinado, trióxido de aluminio o incluso trihidróxido de aluminio, sílices, mica y la mezcla de estas cargas entre ellas, tales como las mezclas de talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio o trióxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas naturales, o incluso las coestructuras de talco-carbonato de calcio o de talco-dióxido de titanio, o sus mezclas, y porque esta otra materia mineral es preferiblemente caolín.

10 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la cantidad en peso seco de carbonato de calcio es superior o igual al 70% del peso seco total de pigmentos y / o de materias minerales.

15 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque, en el transcurso de la etapa a) y cuando la materia mineral y / o el pigmento están presentes en forma de una dispersión y / o de una suspensión acuosa, la concentración en peso seco de pigmento y / o de materia mineral es superior al 60%, preferiblemente al 65%, muy preferiblemente superior al 70%, de la forma más preferente está comprendida entre el 74% y el 78% del peso total de dicha dispersión y / o suspensión o, porque la concentración en peso seco de pigmento y / o de materia mineral es inferior al 30%, preferiblemente está comprendida entre el 18 y el 22% del peso total de dicha dispersión y / o suspensión, y porque dicha dispersión y / o suspensión es una suspensión que no contiene agente dispersante.

20 La Solicitante subraya que estas limitaciones conciernen a la etapa a), y no a la dispersión y / o la suspensión acuosa obtenida después de la etapa c), en la que se busca aumentar necesariamente el extracto seco, lo que forma parte de uno de los aspectos del problema técnico resuelto por la presente Solicitud.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa de molienda b), se realiza de forma continua o discontinua, preferiblemente continua.

25 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa de molienda b), se efectúa en presencia de bolas de molienda basadas en óxido y / o en silicato de circonio, eventualmente estabilizado con un óxido de cerio y / o de itrio.

30 En la variante en la que la etapa de molienda b) es una molienda en seco, el procedimiento según la invención se caracteriza también porque esta etapa de molienda en seco conduce a la obtención de materias minerales y / o de pigmentos con un diámetro medio inferior a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 15  $\mu\text{m}$ , muy preferiblemente inferior a 5  $\mu\text{m}$ , y de de forma aún más preferiblemente porque ese diámetro medio está comprendido entre 1,3 y 1,7  $\mu\text{m}$ , tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™.

35 En la variante según la cual la etapa de molienda b) es una molienda en medio acuoso, el procedimiento según la invención se caracteriza también porque esta etapa de molienda en medio acuoso conduce a la obtención de materias minerales y / o de pigmentos que presentan una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 60% (tal como el medido mediante un aparato™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 90% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 99% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™).

40 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa cuyo porcentaje de peso en seco de materias minerales y / o de pigmentos es superior al 65%, preferiblemente superior al 70%, muy preferiblemente superior al 75%, y de la forma más preferible entre el 75 y el 78% del peso total de dicha dispersión y / o suspensión.

45 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa en la que las materias minerales y / o los pigmentos tienen un diámetro medio inferior a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 15  $\mu\text{m}$ , muy preferiblemente inferior a 5  $\mu\text{m}$ , y de una forma aún más preferible, en las que el diámetro medio está comprendido entre 0,3 y 1,7  $\mu\text{m}$ , y de la forma más preferible está comprendido entre 0,5 y 0,9  $\mu\text{m}$ , tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™.

50 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa que presenta una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 60% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 90% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 99% (tal como el medido mediante un aparato

Sedigraph 5100 comercializado por la compañía MICROMERTTICS™).

5 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa que presenta una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 vueltas / minuto (medida a 25°C, con el móvil n° 3, y con el aparato DVII+ en un recipiente de 1 litro) inferior a 1 000 mPa.s, preferiblemente inferior a 700 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 500 mPa.s, y de forma aún más preferible porque esta viscosidad está comprendida entre 100 y 300 mPa.s.

10 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa que tiene un residuo en el tamiz superior a 45 µm de menos de 100 ppm, preferiblemente de menos de 70 ppm, más preferiblemente de menos de 60 ppm, y de la forma más preferible de menos de 50 ppm.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa c) es preferiblemente una etapa de molienda en medio acuoso.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la etapa d) de secado se efectúa preferiblemente después de la etapa c) de tratamiento.

15 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque el secado se efectúa mediante un secador atomizador.

20 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque el agente dispersante y / o coadyuvante de la molienda en medio acuoso, introducido durante y o antes de la etapa c) es un homopolímero del ácido acrílico y / o un copolímero del ácido acrílico con otro monómero hidrosoluble elegido de entre ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido isocrotónico, aconítico, méscacónico, sinápico, undecilénico, angélico, canélico y/o ácido 2-acrilamido 2-metil propansulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, o incluso de entre acrilamida, metilacrilamida, ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos tales como fosfato de acrilato o metacrilato de etileno o propilenglicol o bien incluso de entre vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, acetato de vinilo, estirensulfonato de sodio, alilamina y sus derivados, y preferiblemente porque el agente dispersante y / o el coadyuvante de la molienda se elige de entre copolímeros del ácido acrílico con acrilamida o ácido maleico.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque el agente de molienda en seco utilizado durante la etapa b) de molienda, cuando es una molienda en seco, se elige de entre los compuestos basados en glicol, y preferiblemente de entre etilenglicol, dietilenglicol, monopropilenglicol, y porque preferiblemente es un monopropilenglicol con un peso molecular comprendido entre 200 y 1 000 g/mol.

30 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la proporción total de ácido etilenoacrílico está comprendida entre el 0,1 y el 10%, preferiblemente entre el 0,2 y el 2%, y muy preferiblemente es igual a entre 0,5 y el 1% del peso en seco de pigmentos y / o de materias minerales.

35 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la proporción total de dispersante y / o de agente coadyuvante de la molienda está comprendida entre el 0,1 y el 2%, preferiblemente entre el 0,2 y el 1,5%, y muy preferiblemente está comprendida entre el 0,3 y el 0,6% del peso en seco de pigmentos y / o de materias minerales.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la cantidad en peso de ácido etilenoacrílico es aproximadamente igual a la cantidad en peso de agente dispersante y / o de coadyuvante de la molienda, cuando el ácido etilenoacrílico está neutralizado con 2-amino-2-metil-1-propanol.

40 El procedimiento según la invención se caracteriza también porque la cantidad en peso de ácido etilenoacrílico es aproximadamente igual a la mitad de la cantidad en peso de agente dispersante y / o de coadyuvante de la molienda, cuando el ácido etilenoacrílico está neutralizado con sodio.

Otro objeto de la invención reside en las suspensiones y / o en las dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales, caracterizadas porque se obtienen mediante el procedimiento según la invención.

45 Otro objeto de la invención reside en las suspensiones y / o en las dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales, caracterizadas porque comprenden carbonato de calcio, al menos una sal del ácido etilenoacrílico, y porque presentan un extracto seco superior al 65%, preferiblemente superior al 70%, muy preferiblemente superior al 75%, de forma aún más preferible entre el 75 y el 78% de su peso total.

Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan porque las materias minerales y / o los pigmentos tienen un diámetro medio inferior a 50 µm, preferiblemente inferior a 15 µm, muy preferiblemente inferior a 5 µm, y

de forma aún más preferible porque el diámetro medio está comprendido entre 0,3 y 1,7  $\mu\text{m}$ , de forma aún más preferible está comprendido entre 0,5 y 0,9  $\mu\text{m}$ , tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™.

5 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque presentan una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 60% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 90% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 99% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™).

10 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque presentan una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 vueltas / minuto (a 25°C, con el móvil nº 3, con el aparato DVII+, en un recipiente de 1 litro) inferior a 1 000 mPa.s, preferiblemente inferior a 700 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 500 mPa.s, y de forma aún más preferible porque está viscosidad está comprendida entre 100 y 300 mPa.s.

15 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque presentan un residuo en el tamiz superior a 45  $\mu\text{m}$  de menos de 100 ppm, preferiblemente de menos de 70 ppm, más preferiblemente de menos de 60 ppm, y de la forma más preferible de menos de 50 ppm.

Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque la sal del ácido etilenoacrílico es una sal soluble en medio acuoso.

20 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque los grupos carboxílicos de la sal del ácido etilenoacrílico están parcial o totalmente disociados de su protón ácido.

Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque en la sal del ácido etilenoacrílico, la proporción en masa entre el monómero de etileno y el monómero de ácido acrílico está comprendida entre 10 : 90 y 30 : 70, y preferiblemente es igual a 20 : 80.

25 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque la sal del ácido etilenoacrílico presenta un índice de fusión comprendido entre 50 g / 10 minutos y 1 500 g / 10 minutos, preferiblemente entre 200 g / 10 minutos y 300 g / 10 minutos cuando la sal del ácido etilenoacrílico está totalmente neutralizada, y preferiblemente entre 1 000 g / 10 minutos y 1 400 g / 10 minutos cuando la sal del ácido etilenoacrílico está neutralizada entre el 70 y el 99% (en fracción de los sitios carboxílicos), medida según la norma ASTM1238 125°C / 2,16 kg.

30 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque los grupos carboxílicos de dichas sales del ácido etilenoacrílico están totalmente neutralizados o neutralizados entre el 70% y el 99% con respecto a la totalidad de los sitios carboxílicos del ácido etilenoacrílico, con al menos un agente de neutralización.

Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan porque dicho agente de neutralización comprende al menos un catión monovalente.

35 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan porque dicho catión monovalente comprende uno o varios iones alcalinos y / o una o varias aminas y / o amoniaco.

Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan porque dicho ión monovalente alcalino comprende un ión de sodio.

Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan porque dicha amina comprende una amina primaria.

40 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque dicha amina comprende unas alcanolaminas, que comprenden al menos un grupo etanol y / o propanol, y porque dicha alcanolamina se elige por tanto preferiblemente de entre la 2-amino-2-metil-1-propanol y / o dimetiletanolamina, y porque muy preferiblemente es la 2-amino-2-metil-1-propanol.

45 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque se utiliza una cantidad de 2-amino-2-metil-1-propanol de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente comprendida entre el 75 y el 125% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico, y preferiblemente de forma que se proporciona una fracción de catión monovalente igual al 100% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico. Estas dispersiones y / o suspensiones se caracterizan también porque se utiliza una cantidad de dimetiletanolamina de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente comprendida entre el 75 y el 125% de los grupos carboxílicos del

ácido etilenoacrílico, y preferiblemente de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente igual al 100% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico.

5 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 3 000 a 25 000 mPa.s, de 15 000 a 100 000 mPa.s, y de 50 000 a 400 000 mPa.s a las temperaturas respectivas de 200°C, 170°C y 140°C.

Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 3 000 a 7 000 mPa.s, de 15 000 a 20 000 mPa.s, y de 50 000 a 100 000 mPa.s a las temperaturas respectivas de 200°C, 170°C y 140°C.

10 Estas dispersiones y / o suspensiones también se caracterizan también porque dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 15 000 a 25 000 mPa.s, de 50 000 a 100 000 mPa.s, y de 300 000 a 400 000 mPa.s a las temperaturas respectivas de 200°C, 170°C y 140°C.

Otro objeto de la invención reside en los pigmentos secos obtenidos mediante el procedimiento según la invención (es decir, después de la etapa de secado d)).

15 Estos pigmentos secos se caracterizan también porque contienen carbonato de calcio, al menos una sal del ácido etilenoacrílico y en los que las partículas de carbonato de calcio presentan un diámetro medio inferior a 50 µm, preferiblemente inferior a 15 µm, muy preferiblemente inferior a 5 µm, y de forma aún más preferible porque este diámetro medio está comprendido entre 0,3 y 1,7 µm, y de forma aún más preferible está comprendido entre 0,5 y 0,9 µm (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™).

20 Estos pigmentos secos se caracterizan también porque las partículas de carbonato de calcio presentan una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 60% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 90% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 99% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™).

Otro objeto de la invención reside en la utilización de las dispersiones y de las suspensiones acuosas según la invención, así como de los pigmentos según la invención, en los ámbitos del papel, el plástico y de las pinturas, particularmente en la masa de papel y de plástico, y en el encostado de papel y de plástico.

## Ejemplos

### 30 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el procedimiento según la invención, en el cual se trata un carbonato de calcio natural mediante una sal del ácido etilenoacrílico durante una etapa de molienda en medio acuoso, introduciéndose un agente dispersante durante dicha etapa de molienda.

35 A este efecto, este ejemplo comienza por describir los copolímeros del ácido etilenoacrílico utilizados, y después la fabricación de algunas de sus sales.

Nota: todas las características granulométricas de las suspensiones de carbonato de calcio ha sido medidas con un aparato de tipo Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™.

#### Copolímero del ácido etilenoacrílico a)

40 Este copolímero designa un copolímero del ácido etilenoacrílico formado por un 20% en peso de ácido acrílico y un 80% en peso de etileno.

#### Copolímero del ácido etilenoacrílico b)

Este copolímero designa un copolímero del ácido etilenoacrílico formado por un 20% en peso de ácido acrílico y un 80% en peso de etileno.

45 Este copolímero presenta un índice de fusión de 1 300 g / 10 minutos, medido según la norma ASTM 1238 125°C / 2,16 kg.

Es bien conocido que un índice de fusión elevado se corresponde con un peso molecular bajo.

Copolímero del ácido etilenoacrílico c)

Este copolímero designa un copolímero del ácido etilenoacrílico formado por un 20% en peso de ácido acrílico y un 80% en peso de etileno.

- 5 Este copolímero presenta un índice de fusión de 300 g / 10 minutos, medido según la norma ASTM 1238 125°C / 2,16 kg.

Las viscosidades (mPa.s) de estos diferentes copolímeros están indicadas en la tabla 1, en función de la temperatura. Estas propiedades reológicas proporcionan una base de comparación de los pesos moleculares de estos copolímeros: una viscosidad baja indica un peso molecular bajo.

- 10 Estos valores de viscosidad se han medido a las temperaturas indicadas más abajo con un reómetro comercializado con el nombre MCR 300 por la compañía PHYSICA™ en las siguientes condiciones: reómetro cono-plano CP50-1, con una tasa de cizallamiento constante igual a 5 s<sup>-1</sup>, en un intervalo de temperatura desde 200°C hasta 120°C, en incrementos de 0,0833°C / s.

**Tabla 1:** viscosidades de los diferentes copolímeros del ácido etilenoacrílico en función de la temperatura

Temperatura (°C)	Viscosidad (mPa.s) del copolímero a)	Viscosidad (mPa.s) del copolímero b)	Viscosidad (mPa.s) del copolímero c)
200	24 300	5 200	21 700
190	37 300	7 850	33 400
180	56 300	11 600	50 100
170	88 300	17 300	74 500
160	138 000	25 100	109 000
150	225 000	43 000	190 000
140	367 000	72 900	326 000
130	628 000	127 000	568 000

- 15 Disolución de ácido etilenoacrílico n° 1

Se añaden 500 gramos de copolímero a) a 2,5 litros de agua desionizada en un reactor de 10 litros de tipo ESCO. Con agitación, se han añadido 123,7 gramos de 2-amino-2-metil-1-propanol (para neutralizar el 100% de los sitios ácidos carboxílicos del ácido etilenoacrílico) y la mezcla se ha calentado durante 1 hora a 98°C. Se obtiene así una disolución clara y límpida.

- 20 Disolución de ácido etilenoacrílico n° 2

Se añaden 500 gramos de copolímero a) a 2,5 litros de agua desionizada en un reactor de 10 litros de tipo ESCO. Con agitación, se han añadido 130,2 gramos de dimetiletanolamina (para neutralizar el 100% de los sitios ácidos carboxílicos del ácido etilenoacrílico) y la mezcla se ha calentado durante 1 hora a 98°C. Se obtiene así una disolución clara y límpida.

- 25 Disolución de ácido etilenoacrílico n° 3

Se añaden 500 gramos de copolímero b) a 5 litros de agua desionizada en un reactor de 10 litros de tipo ESCO. Con agitación, se han añadido 38,8 gramos de sosa (para neutralizar el 75% de los sitios ácidos carboxílicos del ácido etilenoacrílico) y la mezcla se ha calentado durante 1 hora a 98°C. Se obtiene así una disolución clara y límpida.

- 30 Disolución de ácido etilenoacrílico n° 4

Se añaden 500 gramos de copolímero b) a 5 litros de agua desionizada en un reactor de 10 litros de tipo ESCO. Con agitación, se han añadido 55,4 gramos de sosa (para neutralizar la totalidad de los sitios ácidos carboxílicos del

ácido etilenoacrílico) y la mezcla se ha calentado durante 1 hora a 98°C.  
Se obtiene así una disolución clara y límpida.

#### Disolución de ácido etilenoacrílico n° 5

- 5 Se añaden 500 gramos de copolímero c) a 5 litros de agua desionizada en un reactor de 10 litros de tipo ESCO.  
Con agitación, se han añadido 54,1 gramos de sosa (para neutralizar la totalidad de los sitios ácidos carboxílicos del ácido etilenoacrílico) y la mezcla se ha calentado durante 1 hora a 98°C.  
Se obtiene así una disolución clara y límpida.

#### Disolución de ácido etilenoacrílico n° 6

- 10 Se añaden 500 gramos de copolímero b) a 2,5 litros de agua desionizada en un reactor de 10 litros de tipo ESCO.  
Con agitación, se han añadido 200 gramos de amoniaco (para neutralizar el 100% de los sitios ácidos carboxílicos del ácido etilenoacrílico) y la mezcla se ha calentado durante 1 hora a 98°C.  
Se obtiene así una disolución clara y límpida.

#### Ensayo n° 1a

- 15 Este ensayo ilustra la técnica anterior.  
Se utiliza un mármol de Noruega cuyo diámetro medio de partícula es igual a 45 µm.  
Este mármol se ha molido en un medio acuoso en un molino de tipo Dynamill™ de 1,4 litros con 2.700 gramos de bolas de molienda basadas en dióxido de circonio con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm, y en presencia de un 0,65% en peso seco de un homopolímero del ácido acrílico neutralizado con sodio y magnesio, y con un peso molecular igual a 5 400 g/mol, con respecto al peso en seco del mármol.  
20 La molienda ha necesitado 11 minutos / kg.  
Se obtiene una suspensión acuosa de mármol cuyo extracto seco es igual a 75,5%, y cuyo tamaño de partícula es tal que el 90% en peso de ellas tienen un diámetro inferior a 2 µm.  
La viscosidad de Brookfield™ medida a 25°C y a 100 vueltas / minuto con el móvil número 3 es de 251 mPa.s.  
25 Esta viscosidad se mide con un aparato DVII+, en un recipiente de 1 litro; este procedimiento será utilizado en los otros ensayos.  
El residuo en un tamiz superior a 45 µm era de 40 ppm.

#### Ensayo n° 1b

- Este ensayo ilustra la técnica anterior.  
Se utiliza un mármol de Noruega cuyo diámetro medio de partícula es igual a 45 µm.  
30 Este mármol se ha molido en un medio acuoso en un molino de tipo Dynamill™ de 1,4 litros con 2.700 gramos de bolas de molienda basadas en dióxido de circonio con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm, en presencia de un 1,0% en peso seco de la disolución de ácido etilenoacrílico n° 6.  
Se obtiene una suspensión acuosa de mármol cuyo extracto seco es igual a 38,0%, y cuyo tamaño de partícula es tal que el 73% en peso de ellas tienen un diámetro inferior a 2 µm. Resulta imposible aumentar el extracto seco sin  
35 alterar la viscosidad, tal como se indica a continuación.  
La viscosidad de Brookfield™ medida a 25°C y a 100 vueltas / minuto con el móvil número 3 está comprendida entre 250 y 600 mPa.s.

#### Ensayo n° 2

- Este ensayo ilustra la invención.  
40 Se utiliza un mármol de Noruega cuyo diámetro medio de partícula es igual a 45 µm.  
Este mármol se ha molido en un medio acuoso en un molino de tipo Dynamill™ de 1,4 litros con 2.700 gramos de bolas de molienda basadas en dióxido de circonio con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm, en presencia de un 0,67% en peso seco de un homopolímero del ácido acrílico neutralizado con sodio y magnesio, y con un peso molecular igual a 5 400 g/mol, con respecto al peso seco de mármol, y en presencia de un 0,5% en peso seco de la  
45 disolución de ácido etilenoacrílico n° 1.  
Se obtiene una suspensión acuosa de mármol cuyo extracto seco es igual al 75,7%, y cuyo tamaño de partícula es tal que el 89% en peso de ellas tienen un diámetro inferior a 2 µm.  
La viscosidad de Brookfield™ medida a 25°C y a 100 vueltas / minuto con el móvil número 3 es de 150 mPa.s.  
El residuo en un tamiz superior a 45 µm era de 13 ppm.

#### Ensayo n° 3

Este ensayo ilustra la invención.

Se utiliza un mármol de Noruega cuyo diámetro medio de partícula es igual a 45 µm.

Este mármol se ha molido en un medio acuoso en un molino de tipo Dynomill™ de 1,4 litros con 2.700 gramos de bolas de molienda basadas en dióxido de circonio con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm, en presencia de un 1,04% en peso seco de un homopolímero del ácido acrílico neutralizado con sodio y magnesio, y con un peso molecular igual a 5 400 g/mol, con respecto al peso seco de mármol, y en presencia de un 0,5% en peso seco de la disolución de ácido etilenoacrílico n° 2.

La molienda ha necesitado 11,3 minutos / kg.

Se obtiene una suspensión acuosa de mármol cuyo extracto seco es igual al 76,1%, y cuyo tamaño de partícula es tal que el 92% en peso de ellas tienen un diámetro inferior a 2 µm.

La viscosidad de Brookfield™ medida a 25°C y a 100 vueltas / minuto con el móvil número 3 es de 160 mPa.s.

#### Ensayo n° 4

Este ensayo ilustra la invención.

Se utiliza un mármol de Noruega cuyo diámetro medio de partícula es igual a 45 µm.

Este mármol se ha molido en un medio acuoso en un molino de tipo Dynomill™ de 1,4 litros con 2.700 gramos de bolas de molienda basadas en dióxido de circonio con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm, en presencia de un 1,00% en peso seco de un homopolímero del ácido acrílico neutralizado con sodio y magnesio, y con un peso molecular igual a 5 400 g/mol, con respecto al peso seco de mármol, y en presencia de un 0,5% en peso seco de la disolución de ácido etilenoacrílico n° 3.

Se obtiene una suspensión acuosa de mármol cuyo extracto seco es igual al 74,1%, y cuyo tamaño de partícula es tal que el 90% en peso de ellas tienen un diámetro inferior a 2 µm.

La viscosidad de Brookfield™ medida a 25°C y a 100 vueltas / minuto con el móvil número 3 es de 153 mPa.s.

El residuo en un tamiz superior a 45 µm era de 59 ppm.

#### Ensayo n° 5

Este ensayo ilustra la invención.

Se utiliza un mármol de Noruega cuyo diámetro medio de partícula es igual a 45 µm.

Este mármol se ha molido en un medio acuoso en un molino de tipo Dynomill™ de 1,4 litros con 2.700 gramos de bolas de molienda basadas en dióxido de circonio con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm, en presencia de un 1,00% en peso seco de un homopolímero del ácido acrílico neutralizado con sodio y magnesio, y con un peso molecular igual a 5 400 g/mol, con respecto al peso seco de mármol, y en presencia de un 0,5% en peso seco de la disolución de ácido etilenoacrílico n° 4.

Se obtiene una suspensión acuosa de mármol cuyo extracto seco es igual a 77,0%, y cuyo tamaño de partícula es tal que el 91% en peso de ellas tienen un diámetro inferior a 2 µm.

La viscosidad de Brookfield™ medida a 25°C y a 100 vueltas / minuto con el móvil número 3 es de 157 mPa.s.

#### Ensayo n° 6

Este ensayo ilustra la invención.

Se utiliza un mármol de Noruega cuyo diámetro medio de partícula es igual a 45 µm.

Este mármol se ha molido en un medio acuoso en un molino de tipo Dynomill™ de 1,4 litros con 2.700 gramos de bolas de molienda basadas en dióxido de circonio con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm, en presencia de un 1,00% en peso seco de un homopolímero del ácido acrílico neutralizado con sodio y magnesio, y con un peso molecular igual a 5 400 g/mol, con respecto al peso seco de mármol, y en presencia de un 0,5% en peso seco de la disolución de ácido etilenoacrílico n° 5.

Se obtiene una suspensión acuosa de mármol cuyo extracto seco es igual a 76,9%, y cuyo tamaño de partícula es tal que el 89% en peso de ellas tienen un diámetro inferior a 2 µm.

La viscosidad de Brookfield™ medida a 25°C y a 100 vueltas / minuto con el móvil número 3 es de 187 mPa.s.

Los resultados demuestran que el procedimiento de la invención conduce a unas suspensiones de carbonato de calcio tratadas con una sal del ácido etilenoacrílico y un agente dispersante, con un extracto seco elevado, y particularmente, superior al 75%.

Además, este extracto seco es superior al obtenido en el marco del procedimiento según la técnica anterior, y las viscosidades de Brookfield™ medidas a 25°C y a 100 vueltas / minuto son inferiores a las obtenidas en el caso de la técnica anterior.

Además, se ha demostrado que la molienda también es eficaz con o sin ácido etilenoacrílico, por comparación entre los ensayos n° 1a y 3.

Además, ningún ejemplo según la invención ha presentado problemas de creación de espuma en la suspensión de carbonato de calcio.

Por otro lado, se ha constatado que los residuos en el tamiz obtenidos en el caso de la invención eran completamente despreciables.

Ensayo n° 7

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

- 5 Se ha introducido un polietileno de alta densidad de la compañía BASELL™ POLYOLEFINS comercializado con el nombre de Hostalen™ GM 9240 HT en una mezcladora de rodillo comercializada con el nombre de Walzwerk 150x400 de la compañía DR. COLLIN.  
A continuación se han formado placas de 2 y de 4 mm de espesor en una prensa « Testing Platen Presses Type P » P300-P de la compañía DR. COLLIN.

10 Ensayo n° 8

Este ensayo ilustra la invención.

La suspensión del ensayo n° 5 se ha secado con un pulverizador MSD™ 100 de la compañía NIRO™. Se obtiene un mármol tratado seco cuyo tamaño de partícula es tal que el 88% de ellas tienen un diámetro inferior a 2 µm.

- 15 El mármol tratado y seco se ha mezclado a continuación a 180°C con un polietileno de alta densidad de la compañía BASELL™ POLYOLEFINS comercializado con el nombre de Hostalen™ GM 9240 HT en una mezcladora de rodillo comercializada con el nombre de Walzwerk 150 x 400 de la compañía DR. COLLIN. La composición de la mezcla es equimásica en producto tratado y en polietileno de alta densidad.  
A continuación se han formado placas de 2 y de 4 mm de espesor en una prensa « Testing Platen Presses Type P » P300-P de la compañía DR. COLLIN.

- 20 Las resistencias a la tracción de las placas formadas para los ensayos n° 7 y 8 son iguales, respectivamente, a 23,9 N/mm<sup>2</sup> y a 24,2 N/mm<sup>2</sup> según la norma DIN 53455.  
Se observa que la sustitución de una parte del polietileno por el pigmento según la invención no reduce la resistencia a la tracción.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de al menos una materia mineral y / o de al menos un pigmento que comprende carbonato de calcio natural y / o precipitado, preferiblemente natural, a la vez parcialmente organófilo y parcialmente hidrófilo, y que comprende las etapas de:

- 5 a) proporcionar al menos una materia mineral y / o un pigmento que contiene carbonato de calcio natural y / o precipitado, en forma seca o en forma de una dispersión y / o de una suspensión acuosa,
- b) eventualmente moler en seco y / o en medio acuoso la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a),
- c) tratar la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a) y / o de la etapa b),
- 10 d) eventualmente secar la materia mineral y / o el pigmento resultante de la etapa a) y / o b) y / o c),

**caracterizado porque:**

- la etapa c) de tratamiento se corresponde con una etapa de mezcla en medio acuoso y / o de molienda en medio acuoso, y / o de concentración en medio acuoso, de la materia mineral y / o del pigmento resultante de la etapa a) y / o de la etapa b), en presencia de al menos una sal del ácido etilenoacrílico,

- 15 - un agente dispersante y / o coadyuvante de la molienda se introduce antes de y / o durante la etapa de tratamiento c).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sal del ácido etilenoacrílico es una sal soluble en medio acuoso.

- 20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los grupos carboxílicos de la sal del ácido etilenoacrílico están parcial o totalmente disociados de su protón ácido.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**, en la sal del ácido etilenoacrílico, la proporción en masa entre el monómero de etileno y el monómero de ácido acrílico está comprendida entre 10 : 90 y 30 : 70, y preferiblemente es igual a 20 : 80.

- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la sal del ácido etilenoacrílico presenta un índice de fusión comprendido entre 50 g / 10 minutos y 1 500 g / 10 minutos, preferiblemente entre 200 g / 10 minutos y 300 g / 10 minutos cuando la sal del ácido etilenoacrílico está totalmente neutralizada, y preferiblemente entre 1 000 g / 10 minutos y 1 400 g / 10 minutos cuando la sal del ácido etilenoacrílico está neutralizada del 70 al 99% (en fracción de los sitios carboxílicos), medido según la norma mesuré ASTM1238 125°C / 2,16 kg.

- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los grupos carboxílicos de dichas sales del ácido etilenoacrílico están completamente neutralizados o neutralizados del 70% al 99% con respecto a la totalidad de los sitios carboxílicos del ácido etilenoacrílico, con al menos un agente de neutralización.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** dicho agente de neutralización comprende al menos un catión monovalente.

- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho catión monovalente comprende uno o varios iones alcalinos y / o una o varias aminas y / o amoníaco.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** dicho ión monovalente alcalino comprende un ión de sodio.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** dicha amina comprende una amina primaria.

- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicha amina comprende una alcanolamina, que comprende al menos un grupo etanol y / o propanol, y porque dicha alcanolamina se elige entonces preferiblemente de entre 2-amino-2-metil-1-propanol y / o dimetiletanolamina, y **porque** muy preferiblemente es 2-amino-2-metil-1-propanol.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** se utiliza una cantidad de 2-amino-2-metil-1-

propanol, de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente comprendida entre el 75 y el 125% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico, y preferiblemente de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente igual al 100% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico.

- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** se utiliza una cantidad de dimetiletanolamina, de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente comprendida entre el 75 y el 125% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico, y preferiblemente de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente igual al 100% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 3 000 a 25 000 mPa.s, de 15 000 a 100 000 mPa.s, y de 50 000 a 400 000 mPa.s a las respectivas temperaturas de 200°C, 170°C y 140°C.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 3 000 a 7 000 mPa.s, de 15 000 a 20 000 mPa.s, y de 50 000 a 100 000 mPa.s a las respectivas temperaturas de 200°C, 170°C y 140°C.
17. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 15 000 a 25 000 mPa.s, de 50 000 a 100 000 mPa.s, y de 300 000 a 400 000 mPa.s a las respectivas temperaturas de 200°C, 170°C y 140°C.
- 20 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** la materia mineral y / o el pigmento comprende, además del carbonato de calcio, igualmente al menos otra materia mineral y / o pigmento elegido de entre dolomías, bentonitas, caolín, talco, cemento, yeso, cal, magnesio, dióxido de titanio, blanco satinado, trióxido de aluminio o incluso trihidróxido de aluminio, sílices, mica y la mezcla de estas cargas entre ellas, tales como las mezclas de talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio o trióxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas naturales, o incluso las coestructuras de talco-carbonato de calcio o de talco-dióxido de titanio, o sus mezclas, y **porque** esta otra materia mineral es preferiblemente caolín.
- 25 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** la cantidad en peso seco de carbonato de calcio es superior o igual al 70% en peso seco total de pigmentos y / o de materias minerales.
- 30 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque**, en el transcurso de la etapa a) y cuando la materia mineral y / o el pigmento están presentes en forma de una dispersión y / o de una suspensión acuosa, la concentración en peso seco de pigmento y / o de materia mineral es superior al 60%, preferiblemente al 65%, muy preferiblemente superior al 70%, y de una forma aún más preferible del 74% al 78% del peso total de dicha dispersión y / o suspensión o, **porque** la concentración en peso seco de pigmento y / o de materia mineral es inferior al 30%, preferiblemente está comprendida entre el 18 y el 22% del peso total de dicha dispersión y / o suspensión, y **porque** dicha dispersión y / o suspensión es una suspensión que no contiene agente dispersante.
- 35 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** la etapa de molienda b), se realiza de forma continua o discontinua, preferiblemente continua.
21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado porque** la etapa de molienda b), se efectúa en presencia de bolas de molienda basadas en óxido y / o en silicato de circonio, eventualmente estabilizado con un óxido de cerio y / o de itrio.
- 40 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado porque** la etapa de molienda b) es una molienda en seco que conduce a la obtención de materias minerales y / o de pigmentos con un diámetro medio inferior a 50 µm, preferiblemente inferior a 15 µm, muy preferiblemente inferior a 5 µm, y de forma aún más preferible **porque** ese diámetro medio está comprendido entre 1,3 y 1,7 µm.
- 45 23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado porque** la etapa de molienda b) es una molienda en medio acuoso que conduce a la obtención de materias minerales y / o de pigmentos que presentan una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 60% (tal como el medido mediante un aparato <sup>TM</sup> 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS<sup>TM</sup>), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 90% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph<sup>TM</sup> 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS<sup>TM</sup>), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 99% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph<sup>TM</sup> 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS<sup>TM</sup>).
- 50 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizado porque** la etapa c) de tratamiento se realiza en medio acuoso y conduce a una dispersión y / o una suspensión acuosa cuyo porcentaje de peso en seco de materias minerales y / o de pigmentos es superior al 65%, preferiblemente superior al 70%, muy preferiblemente

superior al 75%, y de una forma aún más preferible entre el 75% y el 78% del peso total de dicha dispersión y / o suspensión.

- 5 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 24, **caracterizado porque** la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa en la que las materias minerales y / o los pigmentos tienen un diámetro medio inferior a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 15  $\mu\text{m}$ , muy preferiblemente inferior a 5  $\mu\text{m}$ , y de forma aún más preferible **porque** el diámetro medio está comprendido entre 0,3 y 1,7  $\mu\text{m}$ , y según la forma más preferible **porque** el diámetro medio está comprendido entre 0,5 y 0,9  $\mu\text{m}$ , tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™.
- 10 26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 25, **caracterizado porque** la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa que presenta una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 60% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 90% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 99% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™).
- 15 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 26, **caracterizado porque** la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa que presenta una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 vueltas / minuto (a 25°C con el móvil nº 3, y con el aparato DVII+ en un recipiente de 1 litro) inferior a 1 000 mPa.s, preferiblemente inferior a 700 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 500 mPa.s, y de forma aún más preferible **porque** esta viscosidad está comprendida entre 100 y 300 mPa.s.
- 20 28. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 27, **caracterizado porque** la etapa c) de tratamiento conduce a una dispersión y / o a una suspensión acuosa que tiene un residuo en el tamiz superior a 45  $\mu\text{m}$  de menos de 100 ppm, preferiblemente de menos de 70 ppm, más preferiblemente de menos de 60 ppm, y de una forma aún más preferible de menos de 50 ppm.
- 25 29. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 28, **caracterizado porque** la etapa c) es preferiblemente una etapa de molienda en medio acuoso.
- 30 30. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 29, **caracterizado porque** la etapa d) de secado se efectúa preferiblemente después de la etapa c) de tratamiento.
- 30 31. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 30, **caracterizado porque** el secado se efectúa mediante un secador atomizador.
- 35 32. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 30, **caracterizado porque** el agente dispersante y / o coadyuvante de la molienda en medio acuoso, introducido durante y / o antes de la etapa c), es un homopolímero del ácido acrílico y / o un copolímero del ácido acrílico con otro monómero hidrosoluble elegido de entre ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido isocrotonico, aconítico, méscacónico, sinápico, undecilénico, angélico, canélico y/o ácido 2-acrilamido 2-metil propansulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, o incluso de entre acrilamida, metilacrilamida, ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos tales como fosfato de acrilato o metacrilato de etileno o propilenglicol o bien incluso de entre vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, acetato de vinilo, estirensulfonato de sodio, alilamina y sus derivados, y preferiblemente **porque** el agente dispersante y / o coadyuvante de la molienda se elige de entre copolímeros del ácido acrílico con acrilamida o ácido maleico.
- 40 33. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 32, **caracterizado porque** el agente de molienda en seco utilizado durante la etapa b) cuando se trata de una molienda en seco, se elige de entre los compuestos basados en glicol, y preferiblemente de entre etilenglicol, dietilenglicol, monopropilenglicol, y **porque** preferiblemente es un monopropilenglicol con un peso molecular comprendido entre 200 y 1 000 g/mol.
- 45 34. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 33, **caracterizado porque** la proporción total de ácido etilenoacrílico está comprendida entre el 0,1 y el 10%, preferiblemente entre el 0,2 y el 2%, y muy preferiblemente entre el 0,5 y el 1% del peso en seco de los pigmentos y / o de las materias minerales.
- 50 35. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 34, **caracterizado porque** la proporción total de dispersante y / o de agente coadyuvante de la molienda está comprendida entre el 0,1 y el 2%, preferiblemente entre el 0,2 y el 1,5%, y muy preferiblemente está comprendida entre el 0,3 y el 0,6% del peso en seco de pigmentos y / o de materias minerales.

36. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 35, **caracterizado porque** la cantidad en peso de ácido etilenoacrílico es aproximadamente igual a la cantidad en peso de agente dispersante y / o de coadyuvante de la molienda, cuando el ácido etilenoacrílico está neutralizado con 2-amino-2-metil-1-propanol.
- 5 37. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 36, **caracterizado porque** la cantidad en peso de ácido etilenoacrílico es aproximadamente igual a la mitad de la cantidad en peso de agente dispersante y / o de coadyuvante de la molienda, cuando el ácido etilenoacrílico está neutralizado con sodio.
38. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales, **caracterizadas porque** se obtienen mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 37.
- 10 39. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 38, **caracterizadas porque** comprenden carbonato de calcio, al menos un sal del ácido etilenoacrílico y porque presentan un extracto seco superior al 65%, preferiblemente superior al 70%, muy preferiblemente superior al 75%, y de forma aún más preferible entre el 75 y el 78% de su peso total.
- 15 40. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 39, **caracterizadas porque** las materias minerales y / o los pigmentos tienen un diámetro medio inferior a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 15  $\mu\text{m}$ , muy preferiblemente inferior a 5  $\mu\text{m}$ , y de forma aún más preferible **porque** el diámetro medio está comprendido entre 0,3 y 1,7  $\mu\text{m}$ , de la forma más preferible entre 0,5 y 0,9  $\mu\text{m}$ , tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™.
- 20 41. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 o 40, **caracterizadas porque** presentan una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 60% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 90% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  superior al 99% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™).
- 25 42. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 a 41, **caracterizadas porque** presentan una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 vueltas / minuto (y a 25°C con el móvil n° 3, con el aparato DVII+, en un recipiente de 1 litro) inferior a 1 000 mPa.s, preferiblemente inferior a 700 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 500 mPa.s, y de forma aún más preferible **porque** esta viscosidad está comprendida entre 100 y 300 mPa.s.
- 30 43. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 a 42, **caracterizadas porque** presentan un residuo en el tamiz superior a 45  $\mu\text{m}$ , de menos de 100 ppm, preferiblemente de menos de 70 ppm, más preferiblemente de menos de 60 ppm, y de una forma aún más preferible de menos de 50 ppm.
- 35 44. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 a 43, **caracterizadas porque** la sal del ácido etilenoacrílico es una sal soluble en medio acuoso.
45. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 a 44, **caracterizadas porque** los grupos carboxílicos de la sal del ácido etilenoacrílico están parcial o totalmente disociados de su protón ácido.
- 40 46. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 a 45, **caracterizadas porque** en la sal del ácido etilenoacrílico, la proporción en masa entre el monómero de etileno y el monómero de ácido acrílico está comprendida entre 10 : 90 y 30 : 70, y preferiblemente es igual a 20 : 80.
- 45 47. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 a 46, **caracterizadas porque** la sal del ácido etilenoacrílico presenta un índice de fusión comprendido entre 50 g / 10 minutos y 1 500 g / 10 minutos, preferiblemente entre 200 g / 10 minutos y 300 g / 10 minutos cuando la sal del ácido etilenoacrílico está totalmente neutralizada, y preferiblemente entre 1 000 g / 10 minutos y 1 400 g / 10 minutos cuando la sal del ácido etilenoacrílico está neutralizada entre el 70 y el 99% (en fracción de los sitios carboxílicos), medida según la norma ASTM1238 125°C / 2,16 kg.
- 50 48. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 a 47, **caracterizadas porque** los grupos carboxílicos de dichas sales del ácido etilenoacrílico están totalmente neutralizados o neutralizados entre el 70% y el 99% con respecto a la totalidad de los sitios

carboxílicos del ácido etilenoacrílico, con al menos un agente de neutralización.

49. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 48, **caracterizadas porque** dicho agente de neutralización comprende al menos un catión monovalente.
- 5 50. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 49, **caracterizadas porque** dicho catión monovalente comprende uno o varios iones alcalinos y / o una o varias aminas y / o amoniaco.
51. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 50, **caracterizadas porque** dicho ión monovalente alcalino comprende un ión de sodio.
- 10 52. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 50, **caracterizadas porque** dicha amina comprende una amina primaria.
53. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 52, **caracterizadas porque** dicha amina comprende unas alcanolaminas, que comprenden al menos un grupo etanol y / o propanol, y **porque** dicha alcanolamina se elige entonces preferiblemente de entre la 2-amino-2-metil-1-propanol y / o dimetiletanolamina, y **porque** muy preferiblemente es la 2-amino-2-metil-1-propanol.
- 15 54. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 53, **caracterizadas porque** se utiliza una cantidad de 2-amino-2-metil-1-propanol, de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente comprendida entre el 75 y el 125% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico, y preferiblemente de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente igual al 100% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico.
- 20 55. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 53, **caracterizadas porque** se utiliza una cantidad de dimetiletanolamina, de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente comprendida entre el 75 y el 125% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico, y preferiblemente de forma que se proporcione una fracción de catión monovalente igual al 100% de los grupos carboxílicos del ácido etilenoacrílico.
- 25 56. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según una de las reivindicaciones 39 a 55, **caracterizadas porque** dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 3 000 a 25 000 mPa.s, de 15 000 a 100 000 mPa.s, y de 50 000 a 400 000 mPa.s a las temperaturas respectivas de 200°C, 170°C y 140°C.
- 30 57. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 56, **caracterizadas porque** dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 3 000 a 7 000 mPa.s, de 15 000 a 20 000 mPa.s, y de 50 000 a 100 000 mPa.s a las temperaturas respectivas de 200°C, 170°C y 140°C.
58. Suspensiones y / o dispersiones acuosas de pigmentos y / o de materias minerales según la reivindicación 56, **caracterizadas porque** dicho ácido etilenoacrílico presenta una viscosidad de 15 000 a 25 000 mPa.s, de 50 000 a 100 000 mPa.s, y de 300 000 a 400 000 mPa.s a las temperaturas respectivas de 200°C, 170°C y 140°C.
- 35 59. Pigmentos secos **caracterizados porque** son obtenidos mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 37.
60. Pigmentos secos según la reivindicación 59, **caracterizados porque** contienen carbonato de calcio, al menos una sal del ácido etilenoacrílico y en los que las partículas de carbonato de calcio presentan un diámetro medio inferior a 50 µm, preferiblemente inferior a 15 µm, muy preferiblemente inferior a 5 µm, y de forma aún más preferible **porque** este diámetro medio está comprendido entre 0,3 y 1,7 µm, y de la forma más preferible está comprendido entre 0,5 y 0,9 µm (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™).
- 40 61. Pigmentos secos según la reivindicación 59, **caracterizados porque** las partículas de carbonato de calcio presentan una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 60% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 90% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™), o una fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm superior al 99% (tal como el medido mediante un aparato Sedigraph™ 5100 comercializado por la compañía MICROMERITICS™).
- 45

62. Utilización de las dispersiones y de las suspensiones acuosas según una de las reivindicaciones 38 a 58, y de los pigmentos secos según una de las reivindicaciones 59 a 61, en los ámbitos de la pintura, del plástico y del papel.

63. Utilización de las dispersiones y de las suspensiones acuosas así como de los pigmentos secos según la reivindicación 62, en el encostado y en la masa del plástico.

5 64. Utilización de las dispersiones y de las suspensiones acuosas así como de los pigmentos secos según la reivindicación 62, en el encostado y en la masa del papel.