

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 966**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2010 E 10700401 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2379649**

54 Título: **Procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes que implementan copolímeros acrílicos tipo peine con grupos hidrófobos como agentes de acoplamiento, partículas de pigmento autoaglutinantes y usos de las mismas**

30 Prioridad:

16.01.2009 EP 09150759

06.02.2009 US 207004 P

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

27.02.2014

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)

Baslerstrasse 42

4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

GANE, PATRICK A.C. y

HUNZIKER, PHILIPP

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 444 966 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

5 Procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes que implementan copolímeros acrílicos tipo peine con grupos hidrófobos como agentes de acoplamiento, partículas de pigmento autoaglutinantes y usos de las mismas

10 Los aglutinantes y materiales minerales están entre los principales constituyentes de colorantes de revestimientos de papel. Los primeros, en general a base de látex y en forma de suspensiones o dispersiones acuosas, proporcionan la cohesión y la adhesión necesaria entre los elementos que forman los revestimientos de papel. Los últimos, comúnmente carbonato de calcio, pueden proporcionar mejoras en la calidad del papel, en particular en relación con sus propiedades ópticas.

15 En la industria se conoce el concepto de partículas de pigmento autoaglutinantes: se refiere a partículas sólidas, diferenciadas, formadas por material mineral y aglutinante que están íntimamente unidos entre sí. Las fuerzas de cohesión internas son tales como para proporcionar a las partículas de pigmento autoaglutinantes una excelente estabilidad mecánica. Tales partículas pueden implementarse directamente en una variedad de aplicaciones.

20 La implementación de partículas de pigmento autoaglutinantes evita las dificultades logísticas de la manipulación de materiales minerales y aglutinantes por separado, y además evita las interacciones físicas y químicas no deseadas desarrolladas en mezclas comparables de minerales y aglutinantes. Tales problemas se mencionan en particular en "Physical and Chemical Modifications in latex binders and their effects on the coating colour rheology" (Advanced Coating Fundamentals Symposium, San Diego, CA, EE.UU., 4-5 de mayo de 2001, págs. 108-123), que subraya los efectos negativos de la implementación de mezclas de carbonato de calcio y aglutinantes de látex de estireno-butadieno.

25 Las partículas de pigmento autoaglutinantes se preparan mediante un procedimiento que implementa al menos una etapa de molienda de materiales minerales en presencia de aglutinante, en el que la molienda se refiere a una operación que conduce a una reducción del tamaño de partícula; los materiales minerales en las partículas de pigmento autoaglutinantes tienen un diámetro menor que el material mineral inicial utilizado para producirlas. Tales partículas de pigmento autoaglutinantes se describen en varios documentos, incluyendo los documentos WO 2006/008657, WO 2006/128814, WO 2008/139292 y WO 2008/139286, así como la técnica anterior comentada en los mismos.

35 Generalmente se ha observado que el uso de un "agente de acoplamiento", tal como un ácido etilenacrílico Poligen™ WE 4, además del material mineral y el aglutinante durante el procedimiento de producción de partículas de pigmento autoaglutinantes, proporciona una mejora del carácter autoaglutinante en las partículas de pigmento formadas. En efecto, se cree que tales agentes de acoplamiento facilitan el desarrollo de una fuerte adhesión de los aglutinantes, incluyendo aglutinantes de origen natural tales como almidón, proteínas tales como caseína, celulosa y derivados celulósicos tales como etilhidroxietilcelulosa (EHEC) y/o carboximetilcelulosa (CMC), y aglutinantes sintéticos tales como poli(acetato de vinilo) (PVA), aglutinantes acrílicos, aglutinantes de éster acrílico, de acrilonitrilo, de estireno o de estireno-acrílico, en la superficie de carbonato. Tales aglutinantes pueden estar en forma de una disolución, una suspensión o una emulsión, tales como las emulsiones acrílicas Hycar™ fabricadas por Lubricol™.

45 El documento WO 2006 008657 describe un procedimiento de molienda conjunta de materiales inorgánicos en presencia de aglutinante en un entorno acuoso. El carácter autoaglutinante se evalúa basándose en una prueba de compresión, realizada sobre pastillas formadas del material molido conjuntamente. De los seis ejemplos proporcionados, cuatro de éstos (ejemplos 1, 3, 5 y 6) implementan un aglutinante así como Poligen™ WE 4 (comercializado por BASF™). Sólo los ejemplos 5 y 6 conducen a un contenido en sólidos final de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes superior al 50% en peso; para obtener una viscosidad de suspensión trabajable en estos sólidos, es necesario añadir un agente humectante y un agente de dispersión.

50 El documento WO 2006 128814 se refiere al impacto de tales partículas de pigmento autoaglutinantes (denominadas "híbrido de polímero-pigmento") sobre las propiedades del papel en el que se aplica. En particular, se observa una mejora de las propiedades ópticas, tales como la opacidad. Este documento describe la formación de tales partículas de pigmento autoaglutinantes moliendo carbonato de calcio, en un entorno acuoso, con un aglutinante de estireno-acrilato así como Poligen™ WE 4. Sin embargo, ninguna de las suspensiones resultantes de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas tienen un contenido en sólidos superior al 30% en peso.

60 El documento FR 2 913 420 A así como la técnica anterior citada en ese documento se refiere a agentes de molienda para su uso en la molienda en seco de carbonato de calcio. El objeto del documento FR 2 913 420 A es proporcionar un agente de molienda que no conduzca a una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV) como es el caso con agentes adyuvantes de molienda a base de glicol, así como de un carbonato de calcio, que puedan usarse en una composición con una base de aglutinante hidráulico tal como cemento, hormigón o mortero con un grado mucho mayor de extensión en comparación con un carbonato de calcio que se muele en seco con un dietilenglicol. Esto se logra moliendo en seco el carbonato en presencia de un agente adyuvante de molienda, que

es un copolímero, que consiste en al menos un monómero aniónico elegido de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus combinaciones, y en al menos un monómero no iónico que contiene un grupo alcoxi o hidroxi-polialquilenglicol. Sin embargo no se hace mención a la provisión de partículas autoaglutinantes ni a su mejora.

5 El documento EP 1 997 838 A así como la técnica anterior citada en ese documento describe composiciones acuosas de carga y/o pigmento que contienen copolímeros de monómeros que contienen insaturación etilénica y una función carboxílica, monómero oxialquilado etilénicamente insaturado terminado en una cadena grasa hidrófoba que tiene al menos 26 átomos de carbono, opcionalmente monómeros con insaturación etilénica sin función carboxilo, y opcionalmente monómeros que tienen al menos dos insaturaciones etilénicas.

10 A partir del documento WO 2008/044118 A así como a partir de la técnica anterior citada en ese documento se sabe cómo usar como agente que ralentiza la penetración de un revestimiento en el interior de una hoja en un método de fabricación de una hoja de papel, una dispersión y/o una suspensión acuosa de materia mineral, caracterizado porque contiene al menos un copolímero soluble en agua que consiste en a) al menos un monómero aniónico que contiene insaturación etilénica, b) y al menos un monómero oxialquilado etilénicamente insaturado terminado en una cadena hidrófoba.

15 Finalmente, los documentos WO 2008 139292 y WO 2008 139286 describen un procedimiento que implementa una etapa de moler un material pigmentario en presencia de aglutinante, seguido por la adición de una emulsión inversa específica; los ejemplos que implementan Poligen™ WE 4 además de aglutinante se muelen con carbonato de calcio con un contenido en sólidos del 20%. La concentración de esta suspensión conduce a una suspensión espesa con un contenido en sólidos del 40%.

20 La mejora del procedimiento de producción de partículas de pigmento autoaglutinantes sigue siendo de interés para el experto, y en su esfuerzo continuo por hacerlo, el solicitante ha desarrollado un procedimiento para producir partículas de pigmento autoaglutinantes, que comprende las siguientes etapas:

25 a) al menos una etapa de moler al menos un aglutinante y al menos un material mineral en un entorno acuoso para obtener una suspensión;

30 b) opcionalmente, al menos una etapa de concentrar la suspensión obtenida tras la etapa a), opcionalmente en presencia de al menos un adyuvante de dispersión;

35 c) opcionalmente, secar la suspensión obtenida tras las etapas a) o b);
caracterizado porque:

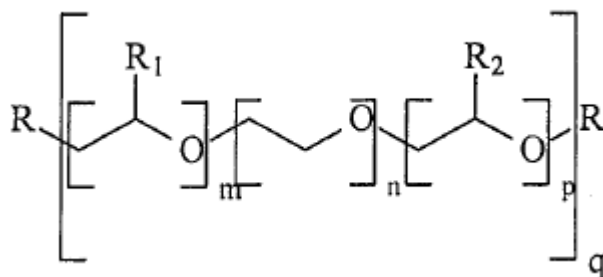
40 - antes de y/o durante la etapa a), se añade un copolímero en forma de una disolución acuosa, resultando dicho copolímero de la polimerización de:

45 2.1) al menos un monómero aniónico que es un alqueno;

2.2) al menos un monómero oxialquilado que es un alqueno, en el que el grupo oxialquilo tiene un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo hidrófobo terminal que tiene de 10 a 32 átomos de carbono;

2.3) opcionalmente, al menos otro monómero que es un éster acrílico, siendo un éster acrílico preferido acrilato de etilo, y/o una amida insaturada, siendo una amida insaturada preferida acrilamida,

50 en el que dicho monómero oxialquilado es un monómero de fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que:

55 - m, n, p y q son números enteros que tienen un valor inferior a 150, y al menos uno de m, n y p tiene un valor

superior a 0, q tiene un valor superior a o igual a 1, preferiblemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 150$, más preferiblemente tal que $20 \leq (m+n+p)q \leq 60$, e incluso más preferiblemente tal que $25 \leq (m+n+p)q \leq 50$;

- R representa un radical que tiene un grupo alqueno polimerizable,

- R₁ y R₂ son iguales o diferentes, y representan hidrógeno o grupos alquilo,

- R' representa una cadena hidrocarbonada de alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 10 a 32 átomos de carbono.

Para el fin de la presente solicitud, un monómero aniónico es un monómero que, cuando se introduce en un entorno acuoso en forma de monómero o como monómero polimerizado en un polímero, experimenta una disociación para volverse aniónico.

La implementación del procedimiento inventivo con su agente de acoplamiento seleccionado no sólo permite al experto obtener directamente una suspensión con un alto contenido en sólidos, sino que el contenido orgánico total (COT) de la fase acuosa de la suspensión es similar o disminuye cuando se prepara mediante el procedimiento de la invención, en relación con procedimientos de la técnica anterior.

Por motivos de completitud, el solicitante quiere observar que los documentos WO 2004/041882, WO 2004/0410883, la solicitud de patente francesa no publicada con el número de presentación 0701591, la solicitud de patente europea no publicada con el número de presentación 07024440.5 y la solicitud de patente europea no publicada con el número de presentación 08014443.9, que aunque mencionan copolímeros similares a los implementados en el presente documento, no tienen como objetivo resolver el problema técnico de la presente invención ni implementar los copolímeros especificados en el procedimiento de la presente invención.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, el solicitante cree que cuanto menor sea el valor de COT de la fase acuosa de la suspensión, mayor serán las fuerzas adhesivas dentro de las partículas de pigmento autoaglutinantes suspendidas en la misma. Los bajos valores de COT sugieren que sólo pequeñas cantidades de aglutinante, tensioactivos (que sirven para estabilizar este aglutinante) y agente de acoplamiento siguen estando presentes en la fase acuosa. El resultado es que el agua del proceso puede reutilizarse con relativa facilidad, lo que representa otra ventaja de la presente invención.

En una realización que no implementa la etapa b) de concentración ni la etapa c) de secado, el procedimiento de la invención puede conducir directamente a una suspensión con alto contenido en sólidos de partículas de pigmento autoaglutinantes. En efecto, el procedimiento de la invención hace posible evitar una etapa de concentración obligatoria.

Para el fin de la presente invención, la concentración se refiere a una etapa que aumenta el contenido en sólidos de una suspensión. Una etapa de este tipo puede, por ejemplo, implementar una filtración, centrifugación o cualquier otro medio de concentración mecánica.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención implementa el copolímero anterior de manera que dichos monómeros están presentes en dicho copolímero en el siguiente % en peso en relación con el peso de copolímero total:

2.1) desde el 5 hasta el 95%, preferiblemente desde el 50 hasta el 95% y más preferiblemente desde el 70 hasta el 95% en peso de dicho monómero(s) aniónico(s);

2.2) desde el 5 hasta el 95%, preferiblemente desde el 5 hasta el 50% y más preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en peso de dichos monómero(s) oxialquilado(s);

2.3) desde el 0 hasta el 30% y preferiblemente desde el 0 hasta el 20% en peso de dicho(s) otro(s) monómero(s).

En otra realización preferida, dicho monómero aniónico se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

Se prefiere que en la fórmula (I) de dicho monómero oxialquilado, R' sea una cadena hidrocarbonada ramificada que tiene de 10 a 24 átomos de carbono, que resulta preferiblemente de la condensación de alcoholes lineales según la reacción de Guerbet, seleccionándose R' más preferiblemente de 2-hexil-1-decanilo, 2-octil-1-dodecanilo y mezclas de los mismos.

Alternativamente, R' puede ser un poliestirilfenol, y se selecciona preferiblemente de diestirilfenol, triestirilfenol y mezclas de los mismos.

El radical R se selecciona preferiblemente de (a) radicales hidrocarbonados tales como radicales vinilo y/o radicales

alilo, (b) radicales que forman ésteres oxialquílicos tales como radicales de: ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o ácido maleico, (c) radicales que forman N-oxialquiluretanos, tales como radicales de: acriluretano y/o metacriluretano y/o α - α' -dimetil-isopropenil-benciluretano y/o aliluretano, (d) radicales que forman oxialquil éteres tales como radicales que forman vinil oxialquil éteres y/o radicales que forman alil oxialquil éteres y/o radicales que forman oxialquiluretanos, (e) radicales que forman oxialquilamidas, (f) radicales que forman oxialquilimidias y (g) mezclas de los mismos, y más preferiblemente R es un radical que forma un éster oxialquilmacrílico.

En otra realización del procedimiento de la presente invención, dicho copolímero presenta un % molar de neutralización de cualquier grupo funcional ácido por uno o más agentes de neutralización de desde el 0 hasta el 50%, preferiblemente desde el 0 hasta el 35% y más preferiblemente desde el 0 hasta el 20%. Los agentes de neutralización preferidos incluyen hidróxidos de sodio, potasio, litio o mezclas de los mismos.

En el caso en el que se implementa la etapa b), dicho agente de dispersión en cualquier etapa b) puede ser un homo o copolímero de ácido acrílico.

En el caso en el que se implementa la etapa b), dicho agente de dispersión se implementa preferiblemente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 2% en peso, en relación con el peso seco de material mineral.

Durante la etapa a), se prefiere que el contenido en sólidos de la suspensión está molido sea de desde el 1 hasta el 80% y preferiblemente desde el 15 hasta el 60% en peso seco en relación con el peso total de dicha suspensión.

El material mineral molido en la etapa a) se selecciona preferiblemente de óxidos metálicos tales como dióxido de titanio y/o trióxido de aluminio, hidróxidos metálicos tales como trihidróxido de aluminio, sulfitos, silicatos tales como talco y/o arcilla de caolín y/o mica, carbonatos tales como carbonato de calcio y/o dolomita, yeso, blanco satén y mezclas de los mismos.

El aglutinante de la etapa a) se selecciona preferiblemente de (a) aglutinantes de origen natural tales como almidón, proteínas tales como caseína, celulosa y derivados celulósicos tales como etilhidroxietilcelulosa (EHEC) y/o carboximetilcelulosa (CMC), y (b) aglutinantes sintéticos, tales como poli(acetato de vinilo) (PVA), aglutinantes acrílicos tales como aglutinantes de éster acrílico y/o aglutinantes de acrilonitrilo y/o aglutinantes de estireno-acrílico, aglutinantes de estireno, aglutinantes de estireno-butadieno y aglutinantes de butadieno, y (c) mezclas de los mismos.

Durante la etapa a), puede ser ventajoso emplear una proporción en peso de material mineral:aglutinante contenida en la suspensión de entre 99:1 y 1:99 y preferiblemente de entre 70:30 y 30:70.

Además, se prefiere generalmente que dicho copolímero se implemente en una cantidad que corresponde a del 0,1 al 2%, preferiblemente del 0,1 al 0,5%, más preferiblemente del 0,1 al 0,3% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral.

En otra realización preferida, durante cualquier etapa b) se añade desde el 0,01 hasta el 2% en peso, en relación con el peso seco de material mineral, de al menos un agente de dispersión.

Otro objeto de la presente invención reside en partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas mediante el procedimiento de la invención descrito anteriormente en el presente documento y en sus usos en plásticos y pinturas. Tales partículas de pigmento también pueden encontrar usos en la industria del papel.

Ejemplos

En cada uno de los siguientes ejemplos, se realizó la molienda en un dispositivo de molienda Dyno-Mill™ que presenta un cilindro fijo y un elemento giratorio, que usa perlas de molienda a base de zirconio que tienen un diámetro de perla inicial de entre 0,6 y 1 mm. En la cámara de molienda de 1.400 cm³, el volumen total ocupado por las perlas de molienda era de 1000 cm³; su peso total era de 2.700 g. La velocidad circunferencial del dispositivo de molienda era de 10 m/s. Se recirculó la suspensión de pigmento a una velocidad de 40 litros/hora. Se ubicó un tamiz de separación de 200 μ m a la salida del dispositivo de molienda Dyno-Mill™ con el fin de separar la suspensión de las perlas de molienda. Se mantuvo la temperatura durante cada uno de los ensayos de molienda a aproximadamente 30°C.

Para cada una de las pruebas a continuación, se proporcionan las concentraciones de polímero en % en peso seco en relación con el peso seco de material mineral. A menos que se indique lo contrario, todos los polímeros implementados en el procedimiento de la invención están neutralizados parcialmente de manera que el 10% molar de sus sitios carboxílicos están neutralizados por iones sodio. La neutralización parcial del polímero tuvo lugar añadiendo hidróxido de sodio en el momento de la adición del dispersante, con el fin de regular el pH a entre 8,5 y 10.

Método de medición de COT

Se realizaron mediciones de COT usando un analizador de carbono orgánico total TOC-VCSH, comercializado por SHIMADZU™, equipado con una inyector de muestras ASI-V y usando el software TOC-Control V (SHIMADZU™).

5 Se emprendió la calibración del instrumento usando dos disoluciones.

La primera disolución contenía 1.000 ppm de carbono total y se preparó introduciendo 2,125 g de hidrogenoftalato de potasio (secado previamente a 110°C y enfriado en un desecador) en un matraz de 1 litro y añadiendo después de eso agua hasta la marca de 1 litro.

10 La segunda disolución contenía 1.000 ppm de carbono inorgánico, y se preparó introduciendo 4,41 g de carbonato de sodio (secado previamente a 280°C y enfriado en un desecador) y 3,5 g de hidrogenocarbonato de sodio en un matraz de 1 litro y añadiendo después de eso agua hasta la marca de 1 litro.

15 Se prepararon las curvas de calibración para de 1 a 100 ppm de carbono total usando el procedimiento TC-100-23082006.cal, y se prepararon las curvas para de 0 a 50 ppm de carbono inorgánico usando el procedimiento IC50-23082006.cal.

20 Para cada una de las pruebas a continuación, se obtuvieron muestras de filtrado para las mediciones de COT filtrando las suspensiones acuosas tras moler tal como se describe a continuación. Entonces se determinó la cantidad de carbono orgánico total (COT) usando el procedimiento TOC-280820006.mand.

Ejemplo 1

25 Este ejemplo representa un procedimiento para preparar una suspensión acuosa de partículas de pigmento autoaglutinantes que implica una etapa de molienda de carbonato de calcio, un aglutinante y un agente de acoplamiento, así como una etapa de concentración seguida por una etapa de dispersión, a menos que se indique lo contrario.

30 En cada una de las siguientes pruebas, se añadieron el agente de acoplamiento enumerado así como el 9,5% en peso de un aglutinante de estireno-acrilato (comercializado por BASF™ con el nombre comercial Acronal™ S 728) a una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural (mármol noruego) que tenía un contenido en sólidos del 17% en peso seco.

35 Tras moler, se determinaron las fracciones en peso de las partículas en suspensión que tenían un diámetro inferior a 1 e inferior a 2 µm (% < 1 µm y % < 2 µm, respectivamente) usando la instrumentación Sedigraph™ 5100 comercializada por MICROMERITICS™.

40 Entonces se concentró cada suspensión mediante filtración en un filtro prensa Büchner™ para obtener una torta de filtración. Se determinó la cantidad de carbono orgánico total en el agua recogida (filtrado) según el método descrito anteriormente en el presente documento.

45 Se dispersaron posteriormente las tortas de filtración obtenidas usando el/los agente(s) de dispersión enumerados con el fin de obtener una suspensión que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 50% en peso.

Se determinaron las viscosidades Brookfield™ de las suspensiones obtenidas a 25°C a 10 y 100 rpm a tiempo $t = 0$ ($\mu_{10\ t=0}$, $\mu_{100\ t=0}$), $t = 8$ días (medido antes de agitar, $\mu_{10\ t=8\ AVAG}$, $\mu_{100\ t=8\ AVAG}$, así como tras agitar, $\mu_{10\ t=8\ APAG}$, $\mu_{100\ t=8\ APAG}$) usando un husillo número 3.

50 Prueba n.º 1

Esta prueba representa la técnica anterior e implementa:

55 - como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de Poligen™ WE 4, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 1 (AG1),

- como dispersante:

60 - el 0,6% en peso seco de un copolímero que consiste (en peso) en el 13% de ácido acrílico, el 15% de acrilato de butilo, el 31% de ácido metacrílico y el 40% de estireno, indicado con la referencia AD1,

- el 0,1% en peso seco de un copolímero que consiste (en peso) en el 45% de anhídrido maleico y el 55% de ácido acrílico, indicado con la referencia AD2.

65 Prueba n.º 2

Esta prueba representa la técnica anterior e implementa:

- como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de Paligen™ WE 4, indicado con la referencia AG1 y el 0,2% en peso seco de un homopolímero de ácido acrílico que tiene un peso molecular de 5.500 g/mol y en el que el 70% molar de los grupos de ácido están neutralizados por iones sodio y el 30% molar están neutralizados por iones magnesio, indicado con la referencia AG2,

- como dispersante: el 0,6% en peso seco de AD1 y el 0,1% en peso seco de AD2.

El valor de COT era igual a 1.217 ppm, un valor demasiado alto. Por este motivo, no se ejecutaron pruebas adicionales usando el material obtenido a partir de este ensayo.

Prueba n.º 3

Esta prueba representa un ejemplo comparativo e implementa:

- como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un homopolímero de ácido acrílico que tiene un peso molecular de 11.000 g/mol, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 2 e indicado con la referencia AG3

El valor de COT era demasiado alto (superior a 12.000 ppm). Por tanto, no se implementaron etapas adicionales para concentrar y dispersar el producto resultante.

Prueba n.º 4

Esta prueba representa un ejemplo comparativo e implementa:

- como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco del copolímero AD1 (también indicado con la referencia AG4).

El valor de COT era igual a 688 ppm, un valor demasiado alto.

Prueba n.º 5

Esta prueba representa un ejemplo comparativo e implementa:

- como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un copolímero que consiste (en peso) en el 14% de ácido acrílico, el 5% de ácido metacrílico y el 81% de metoximetacrilato de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 2.000 g/mol, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 5 e indicado con la referencia AG5,

- y como dispersante: el 0,6% en peso seco del copolímero AD1 y el 0,1% en peso seco del copolímero AD2.

El valor de COT era demasiado alto (451 ppm), aunque menor que el obtenido en las pruebas 2, 3 y 4.

Prueba n.º 6

Esta prueba representa un ejemplo comparativo e implementa:

- como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un copolímero hidrosoluble que consiste (en peso) en el 85% de ácido acrílico y el 15,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa un éster metacrílico, R' representa una cadena de alquilo lineal que tiene 8 átomos de carbono, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 6, indicado con la referencia AG6,

- y como dispersante: el 0,6% en peso seco del copolímero AD1 y el 0,1% en peso seco del copolímero AD2.

El COT era de alrededor de 300 ppm, lo que sigue siendo alto aunque no tan alto como lo medido en las pruebas anteriores. Se encontraron valores de viscosidad demasiados altos tras la dispersión de la torta de filtración (véase la tabla 1).

Prueba n.º 7

Esta prueba representa la invención e implementa:

- como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un copolímero hidrosoluble que consiste (en peso) en el 60,0% de ácido acrílico, el 1,0% de ácido metacrílico, el 15% acrilato de etilo y el 24,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa un éster metacrílico, R' representa 2-hexil-1-decanilo, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$,

denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 7 e indicado con la referencia AG7,
 - y como dispersante: el 0,6% en peso seco del copolímero AD1 y el 0,1% en peso seco del copolímero AD2.

5 Prueba n.º 8

Esta prueba representa la invención e implementa:

10 - como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un copolímero hidrosoluble que consiste (en peso) en el 85,0% de ácido acrílico y el 15,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa un éster metacrílico, R' representa 2-hexil-1-dodecanilo, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 8 e indicado con la referencia AG8,

15 - y como dispersante: el 0,6% en peso seco del copolímero AD1 y el 0,1% en peso seco del copolímero AD2.

Prueba n.º 9

Esta prueba representa la invención e implementa:

20 - como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un copolímero hidrosoluble que consiste (en peso) en el 85,0% de ácido acrílico y el 15,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa un éster metacrílico, R' representa una cadena de alquilo lineal que tiene 22 átomos de carbono, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 9 e indicado con la referencia AG9,

25 - y como dispersante: el 0,6% en peso seco del copolímero AD1 y el 0,1% en peso seco del copolímero AD2.

Prueba n.º 10

Esta prueba representa la invención e implementa:

30 - como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un copolímero hidrosoluble que consiste (en peso) en el 85,0% de ácido acrílico y el 15,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa un éster metacrílico, R' representa una cadena de alquilo ramificada que tiene 32 átomos de carbono, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 10 e indicado con la referencia AG10,

35 - y como dispersante: el 0,6% en peso seco del copolímero AD1 y el 0,1% en peso seco del copolímero AD2.

Prueba n.º 11

40 Esta prueba representa la invención e implementa:

45 - como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un copolímero hidrosoluble que consiste (en peso) en el 85,0% de ácido acrílico y el 15,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa un nonilfenol, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 11 e indicado con la referencia AG11,

- y como dispersante: el 0,6% en peso seco del copolímero AD1 y el 0,1% en peso seco del copolímero AD2.

50 Prueba n.º 12

Esta prueba representa la invención e implementa:

55 - como agente de acoplamiento: el 0,5% en peso seco de un copolímero hidrosoluble que consiste (en peso) en el 85,0% de ácido acrílico y el 15,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa una cadena de alquilo lineal que tiene 12 átomos de carbono, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 23$, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 12 e indicado con la referencia AG12,

60 - y como dispersante: el 0,6% en peso seco del copolímero AD1 y el 0,1% en peso seco del copolímero AD2.

Tabla 1

Prueba n.º	1	2	3	4	5	6
Invención (IN)						
Técnica anterior (TA)	TA	TA	CO	CO	CO	CO
Comparación (CO)						

ES 2 444 966 T3

Agente de acoplamiento	dosis en la naturaleza (%)	AG1	AG1-AG2	AG3	AG4 (=AD1)	AG5	AG6
		0,5	0,5-0,2	0,5	0,5	0,5	0,5
% < 2 μm		96	97,7	96,1	96	95,3	
% < 1 μm		76,3	73	74,6	73,5	73,9	
COT (ppm)		142	1217	12672	688	451	305
Agente de dispersión	dosis en la naturaleza (%)	AD1-AD2	-	-	-	-	AD1-AD2
		0,6-0,1	-	-	-	-	0,6-0,1
Sólidos (%)		48,9	-	-	-	-	48,8
μ10 t=0		630	-	-	-	-	3500
μ100 t=0		190	-	-	-	-	720
μ10 t=8 AVAG		1960	-	-	-	-	7350
μ100 t=8 AVAG		530	-	-	-	-	2520
μ10 t=8 APAG		840	-	-	-	-	8950
μ100 t=8 APAG		220	-	-	-	-	1200

Tabla 1 (continuación)

Prueba n.º	7	8	9	10	11	12	
Invencción (IN)	IN	IN	IN	IN	IN	IN	
Técnica anterior (TA)	IN	IN	IN	IN	IN	IN	
Comparación (CO)	IN	IN	IN	IN	IN	IN	
Agente de acoplamiento	AG7	AG8	AG9	AG10	AG11	AG12	
dosis en la naturaleza (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
% < 2 μm		97,1	96,2	97,4	97,1	96,8	97,3
% < 1 μm		76,3	76,5	75,8	74,6	73,8	73,6
COT (ppm)		140	98	70	116	124	111
Agente de dispersión	AD1-AD2	AD1-AD2	AD1-AD2	AD1-AD2	AD1-AD2	AD1-AD2	
dosis en la naturaleza (%)	0,6-0,1	0,6-0,1	0,6-0,1	0,6-0,1	0,6-0,1	0,6-0,1	
Sólidos (%)		47,3	50,5	50,5	50,3	52,6	48,6
μ10 t=0		410	950	700	820	1200	600
μ100 t=0		410	235	170	200	280	150
μ10 t=8 AVAG		4220	1240	530	970	1180	1290
μ100 t=8 AVAG		650	290	210	220	400	300
μ10 t=8 APAG		3450	500	410	400	1310	640
μ100 t=8 APAG		450	122	100	100	260	140

- 5 Los resultados anteriores demuestran que sólo el procedimiento de la invención, que implementa los agentes de acoplamiento seleccionados, conduce a bajos valores de COT (inferiores a 200 ppm), así como a suspensiones acuosas estables en el tiempo de partículas de pigmento autoaglutinantes.

Ejemplo 2

- 10 Este ejemplo representa un procedimiento para preparar una suspensión acuosa de partículas de pigmento autoaglutinantes que implica una etapa de molienda de carbonato de calcio, un aglutinante y un agente de acoplamiento, así como una etapa de concentración seguida por una etapa de dispersión, a menos que se indique lo

Tabla 3

Prueba n.º	14
Agente de acoplamiento	AG14(=AG7)
dosis en la naturaleza (%)	0,5
% < 2 µm	97,7
% < 1 µm	70,0
COT (ppm)	
Sólidos (%)	70
µ10 t=0	1250
µ100 t=0	350
µ10 t=8 AVAG	1390
µ100 t=8 AVAG	520
µ10 t=8 APAG	1420
µ100 t=8 APAG	610

Ejemplo 4

- 5 Este ejemplo representa un procedimiento para preparar una suspensión acuosa de partículas de pigmento autoaglutinantes que implica una etapa de molienda de carbonato de calcio, un aglutinante y un agente de acoplamiento, así como una etapa de concentración seguida por una etapa de dispersión, a menos que se indique lo contrario.
- 10 En cada una de las siguientes pruebas, se añadieron el agente de acoplamiento enumerado así como el 9% en peso de un aglutinante de estireno-acrilato (comercializado por BASF™ con el nombre comercial Acronal™ S 728) a una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural (mármol noruego) que tenía un contenido en sólidos del 20% en peso seco.
- 15 Tras moler, se determinaron las fracciones en peso de las partículas en suspensión que tenían un diámetro inferior a 1 e inferior a 2 µm (% < 1 µm y % < 2 µm, respectivamente) usando la instrumentación Sedigraph™ 5100 comercializada por MICROMERITICS™.
- 20 Se concentró entonces cada suspensión mediante filtración en un filtro prensa Büchner™ para obtener una torta de filtración.
- Se dispersaron posteriormente las tortas de filtración obtenidas usando el/los agente(s) de dispersión enumerados con el fin de obtener una suspensión que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 57 al 65% en peso.
- 25 Se determinaron las viscosidades Brookfield™ de las suspensiones obtenidas a 25°C a 10 y 100 rpm a tiempo t = 0 ($\mu_{100\ t=0}$) usando un husillo número 2 si la viscosidad era de entre 80 y 200 mPa.s, y husillo 3 si la viscosidad era de entre 200 y 800 mPa.s.

Pruebas n.º 15-18

- 30 Esta prueba representa la invención y implementa:
- 35 - como agente de acoplamiento: en la cantidad, en % en peso seco, de un copolímero hidrosoluble indicado en la tabla a continuación en el presente documento, y que consiste (en peso) en el 60,0% de ácido acrílico, el 1,0% de ácido metacrílico, el 15% acrilato de etilo y el 24,0% en peso de un monómero de fórmula (I) en la que R representa un éster metacrílico, R' representa 2-hexil-1-decanilo, m = p = 0, q = 1, n = 25, denominado más adelante en el presente documento agente de acoplamiento n.º 7 e indicado con la referencia AG7,
- 40 - como dispersante:
- el 0,5% en peso seco de un copolímero que consiste (en peso) en el 13% de ácido acrílico, el 15% de acrilato de butilo, el 31% de ácido metacrílico y el 40% de estireno, indicado con la referencia AD1,
- 45 - el 0,1% en peso seco de un copolímero que consiste (en peso) en el 45% de anhídrido maleico y el 55% de ácido acrílico, indicado con la referencia AD2.

Tabla 4

Prueba n.º		15	16	17	18
Inversión (IN)		IN	IN	IN	IN
Agente de acoplamiento	dosis en la naturaleza (%)	AG7 0,1	AG7 0,2	AG7 0,4	AG7 1,0
% < 2 µm		96	96	96	96
% < 1 µm		75	75	75	77
Agente de dispersión	dosis en la naturaleza (%)	AD1-AD2 0,5-0,1	AD1-AD2 0,5-0,1	AD1-AD2 0,5-0,1	AD1-AD2 0,5-0,1
Sólidos (%)		58	57	62	65
µ100 t=0		120	100	140	170

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes, que comprende las siguientes etapas:

a) al menos una etapa de moler uno o más aglutinantes y uno o más materiales minerales en un entorno acuoso para obtener una suspensión;

b) opcionalmente, al menos una etapa de concentrar la suspensión obtenida tras la etapa a), opcionalmente en presencia de uno o más adyuvantes de dispersión;

c) opcionalmente, secar la suspensión obtenida tras las etapas a) o b);

caracterizado porque:

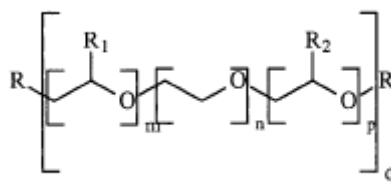
antes de y/o durante la etapa a), se añade un copolímero en forma de una disolución acuosa, resultando dicho copolímero de la polimerización de:

2.1) al menos un monómero aniónico que es un alqueno;

2.2) al menos un monómero oxialquilado que es un alqueno, en el que el grupo oxialquilo tiene un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo hidrófobo terminal que tiene de 10 a 32 átomos de carbono;

2.3) opcionalmente, al menos otro monómero que es un éster acrílico, siendo un éster acrílico preferido acrilato de etilo, y/o una amida insaturada, siendo una amida insaturada preferida acrilamida,

en el que dicho monómero oxialquilado es un monómero de fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que:

- m, n, p y q son números enteros que tienen un valor inferior a 150, y al menos uno de m, n y p tiene un valor superior a 0, q tiene un valor superior a o igual a 1, preferiblemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 150$, más preferiblemente tal que $20 \leq (m+n+p)q \leq 60$, e incluso más preferiblemente tal que $25 \leq (m+n+p)q \leq 50$;

- R representa un radical que tiene un grupo alqueno polimerizable,

- R₁ y R₂ son iguales o diferentes, y representan hidrógeno o grupos alquilo,

- R' representa una cadena hidrocarbonada de alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 10 a 32 átomos de carbono.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos monómeros están presentes en dicho copolímero en el siguiente % en peso en relación con el peso de copolímero total:

2.1) desde el 5 hasta el 95%, preferiblemente desde el 50 hasta el 95% y más preferiblemente desde el 70 hasta el 95% en peso de dicho(s) monómero(s) aniónico(s);

2.2) desde el 5 hasta el 95%, preferiblemente desde el 5 hasta el 50% y más preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en peso de dicho(s) monómero(s) oxialquilado(s);

2.3) desde el 0 hasta el 30% y preferiblemente desde el 0 hasta el 20% en peso de dicho(s) otro(s) monómero(s).

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho monómero aniónico se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R' es una

ES 2 444 966 T3

cadena hidrocarbonada ramificada que tiene de 10 a 24 átomos de carbono, que resulta preferiblemente de la condensación de alcoholes lineales según la reacción de Guerbet, en el que dicho R' se selecciona preferiblemente de 2-hexil-1-decanilo, 2-octil-1-dodecanilo y mezclas de los mismos.

- 5 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R' es un poliestirilfenol, y se selecciona preferiblemente de diestirilfenol, triestirilfenol y mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el radical R se selecciona de (a) radicales hidrocarbonados tales como radicales vinilo y/o radicales alilo, (b) radicales que forman ésteres oxialquílicos tales como radicales de: ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o ácido maleico, (c) radicales que forman N-oxialquiluretanos, tales como radicales de: acriluretano y/o metacriluretano y/o α - α' -dimetil-isopropenil-benciluretano y/o aliluretano, (d) radicales que forman oxialquil éteres tales como radicales que forman vinil oxialquil éteres y/o radicales que forman alil oxialquil éteres y/o radicales que forman oxialquiluretanos, (e) radicales que forman oxialquilamidas, (f) radicales que forman oxialquilimidias y (g) mezclas de los mismos, y más preferiblemente R es un radical que forma un éster oxialquilmetacrílico.
- 10
- 15
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho copolímero presenta un % molar de neutralización de cualquier grupo funcional ácido por uno o más agentes de neutralización de desde el 0 hasta el 50%, preferiblemente desde el 0 hasta el 35% y más preferiblemente desde el 0 hasta el 20%.
- 20
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho agente de neutralización se selecciona de hidróxidos de sodio, potasio, litio o mezclas de los mismos.
- 25
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho agente de dispersión en cualquier etapa b) es un homo o copolímero de ácido acrílico.
- 10.
- 30
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el contenido en sólidos de la suspensión molida durante la etapa a) es de desde el 1 hasta el 80% y preferiblemente desde el 15 hasta el 60% en peso seco en relación con el peso total de dicha suspensión.
- 35
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho material mineral se selecciona de óxidos metálicos tales como dióxido de titanio y/o trióxido de aluminio, hidróxidos metálicos tales como trihidróxido de aluminio, sulfitos, silicatos tales como talco y/o arcilla de caolín y/o mica, carbonatos tales como carbonato de calcio y/o dolomita, yeso, blanco satén y mezclas de los mismos.
- 40
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho aglutinante se selecciona de (a) aglutinantes de origen natural tales como almidón, proteínas tales como caseína, celulosa y derivados celulósicos tales como etilhidroxietilcelulosa (EHEC) y/o carboximetilcelulosa (CMC), y (b) aglutinantes sintéticos, tales como poli(acetato de vinilo) (PVA), aglutinantes acrílicos tales como aglutinantes de éster acrílico y/o aglutinantes de acrilonitrilo y/o aglutinantes de estireno-acrílico, aglutinantes de estireno, aglutinantes de estireno-butadieno y aglutinantes de butadieno, y (c) mezclas de los mismos.
- 45
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque durante la etapa a) la proporción en peso de material mineral:aglutinante contenida en la suspensión está entre 99:1 y 1:99 y preferiblemente está entre 70:30 y 30:70.
- 50
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque dicho copolímero se implementa en una cantidad que corresponde a del 0,1 al 2%, preferiblemente del 0,1 al 0,5%, más preferiblemente del 0,1 al 0,3% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral.
- 55
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque durante cualquier etapa b) se añade desde el 0,01 hasta el 2% en peso, en relación con el peso seco de material mineral, de al menos un agente de dispersión.
- 60
16. Partículas de pigmento autoaglutinantes, caracterizadas porque se obtienen mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
17. Uso de las partículas de pigmento según la reivindicación 16 en aplicaciones de plásticos o pinturas.