

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 703**

51 Int. Cl.:

C09C 3/04 (2006.01)

C09C 3/00 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2005 E 05781733 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 1773950**

54 Título: **Proceso de fabricación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que contienen materias inorgánicas y ligantes**

30 Prioridad:

13.07.2004 FR 0407806

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

10.10.2014

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK y
SCHOELKOPF, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 505 703 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

Proceso de fabricación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que contienen materias inorgánicas y ligantes.

5 La invención concierne a un proceso de fabricación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante.

10 Las partículas inorgánicas y los ligantes polímeros son dos de los componentes esenciales que entran en la fabricación de diversos revestimientos; las partículas inorgánicas, en general carbonato de calcio, aportan al producto final algunas propiedades tales como propiedades ópticas, y los ligantes, en general en forma de suspensiones o de dispersiones de látex, confieran una cohesión global a todos los componentes utilizados en el proceso de fabricación de las composiciones de revestimientos.

15 Sin embargo, es bien conocido desde hace numerosos años que pueden producirse interacciones complejas entre el carbonato de calcio y todas las formas de ligantes, que conducen a la modificación de las propiedades finales de los productos de revestimiento. Por ejemplo, "Physical and chemical modifications in latex binders and their effect on the coating colour rheology" (Advanced Coating Fundamentals Symposium, San Diego, CA, United States, May 4-5, 2001, pp. 108-123) trata de la influencia de las modificaciones físicas y químicas en una dispersión de ligantes estireno-butadieno sobre el comportamiento reológico de una composición de revestimiento pigmentario húmedo.

Desde hace tiempo, se ha buscado obtener el concepto de partículas pigmentarias autoligantes: partículas sólidas que contienen un ligante polimérico y un pigmento inorgánico que actúan como un material único, evitando así al usuario final una pérdida de prestaciones debida a las interacciones indeseables en diversas aplicaciones.

20 En primer lugar, cabe destacar que estos pigmentos autoligantes difieren de los granulados pigmentarios bien conocidos, debido a la naturaleza de las fuerzas que aseguran la cohesión de estas partículas compuestas.

25 Por ejemplo, el documento WO 01/00712 presenta granulados pigmentarios secos que contienen del 5 % al 99 % en peso de pigmento polímero orgánico, del 0 % al 94,5 % en peso de pigmento inorgánico y del 0,5 % al 5 % en peso de un ligante o de una mezcla de ligantes. Estos granulados están fabricados mediante mezcla de todos los componentes en dispersión y mediante secado por atomización de dicha dispersión.

Además, el documento WO 01/00713 describe pigmentos polímeros plásticos, aplicables en forma seca, que pueden ser huecos o sólidos, que contienen un polímero, un ligante y un pigmento inorgánico.

Al igual que los propios inventores lo indican, los aglomerados obtenidos consisten en partículas esféricas individuales enlazadas entre ellas por fuerzas electroestáticas.

30 Según un punto de vista diferente, el concepto de pigmentos autoligantes debe considerarse en este documento como partículas individuales enlazadas entre sí, donde los mecanismos de conexión hacen intervenir no solamente fuerzas electroestáticas sino también conexiones químicas creadas a través de mecanismos de química sorción, o de conexiones físicas como interacciones ácido base entre las materias inorgánicas y los ligantes poliméricos e interacciones de Lifshitz / van der Waals.

35 De acuerdo con este concepto, el documento WO 93/11183 describe un proceso para preparar dispersiones acuosas estables formando dos suspensiones acuosas de materias inorgánicas y de partículas de látex polimérico, ajustando el potencial Zeta de las suspensiones, y finalmente mezclando las dos suspensiones. La modificación del potencial Zeta puede realizarse usando un aditivo que permita ajustar la carga de superficie. Se supone que el ligante látex polimérico se adsorbe fuertemente sobre las partículas de materia inorgánica.

40 Además, el documento WO 93/12183 demuestra un proceso para la preparación de dispersiones acuosas de partículas compuestas que contienen un látex y una materia inorgánica, utilizadas en las pinturas y los revestimientos. Dichas partículas de látex poliméricas se comportan como un ligante, aportando el espaciado necesario entre las partículas inorgánicas para conferir opacidad y brillo al producto final. El proceso se caracteriza por que el látex preparado por polimerización en emulsión es mezclado con una suspensión acuosa de materias inorgánicas, siendo dicha suspensión de materias inorgánicas predispersada con el ácido poli(met)acrílico o sus sales, o polielectrolitos copolímeros del ácido (met)acrílico o de sus sales. Los autores suponen que el dispersante del pigmento no recubre toda la superficie de las materias inorgánicas, y que al menos una porción de dicha superficie está disponible para la adsorción de las partículas de látex poliméricos.

50 Se conoce el documento WO 03/074786 que describe un proceso de mezcla de cargas y de ligantes que desemboca en una suspensión que contiene una mezcla de cargas y de ligantes. Por lo tanto, no describe ni sugiere un proceso de comolienda de cargas y de ligantes que desemboca en suspensiones de partículas pigmentarias autoligantes.

El documento FR 2 818 165 describe el uso de polímeros como agente de ayuda para la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa y sugiere una selección de la neutralización de estos polímeros para desembocar en unas formulaciones que tienen propiedades de opacidad mejoradas. No describe ni sugiere ninguna comolienda.

- 5 El documento EP 1 167 465 y el documento US 5 318 624 emplean un ligante, pero también un agente dispersante. Las suspensiones acuosas que se obtienen por el proceso del documento WO 2004/041822 no contienen partículas autoligantes y los agentes de ayuda para la molienda empleados no poseen funciones de ligante.

10 Por último, el documento US 4 025 483 describe un proceso para aumentar la estabilidad de suspensiones acuosas de dióxido de titanio, mediante la mezcla de las mismas con partículas de látex poliméricos. Según los ejemplos, las partículas de látex poliméricos aumentan la eficacia del agente dispersante que está contenido en la suspensión inicial de materia inorgánica.

15 Con respecto a la técnica anterior, las partículas pigmentos-polímeros pueden obtenerse según diferentes procesos que siempre hacen referencia al uso de un tercer componente, como un agente dispersante o un aditivo que permita ajustar la carga de superficie, para formular las suspensiones acuosas iniciales que contienen las materias inorgánicas por una parte y los compuestos poliméricos por otra parte, y que son posteriormente mezcladas. La introducción de un tercer componente puede tener como resultado alterar de manera drástica las propiedades finales del revestimiento en los cuales están incorporadas las partículas pigmentos-polímeros.

20 En la presente invención, se ha descubierto de manera sorprendente un proceso para la preparación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante polimérico, utilizando un molidor de bolas.

En primer lugar, este proceso es diferente de la simple mezcla escrita en el documento WO 03/74786.

En segundo lugar, el proceso según la invención evita al profesional recurrir a un tercer componente durante la preparación de las suspensiones acuosas que contienen las materias inorgánicas y los ligantes, así como durante la etapa de comolienda.

- 25 Además y de manera sorprendente, los ligantes no pegan y no bloquean el molidor, de tal modo que la suciedad del equipo puede controlarse correctamente.

Por último, otro objeto de la invención radica en las partículas pigmentarias autoligantes en forma seca obtenidas por el proceso según la invención, que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante.

30 El término ligante utilizado en la presente solicitud hace referencia a cualquier producto natural o sintético de naturaleza orgánica, que posee propiedades ligantes. Estas propiedades ligantes, que aumentan las fuerzas de cohesión interparticulares del mineral de inicio, están determinadas según el método descrito en el ejemplo 1 de la presente solicitud.

Según el objeto de la invención, el proceso para la preparación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, incluye las etapas siguientes:

- 35 a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos una materia inorgánica e introducirla(s) en un molidor con vistas a la etapa c),
b) formar o tomar una o varias soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante e introducirla(s) en un molidor con vistas a la etapa c),
40 c) comoler la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas obtenidas en la etapa b) con el fin de obtener una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes,
d) eventualmente comoler la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) con una o varias soluciones 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).

- 45 Según la invención, la suspensión acuosa formada en la etapa a) se caracteriza por que esta contiene del 1 % al 80 % en peso seco de materias inorgánicas, y más preferentemente del 15 % al 60 % en peso seco de materias inorgánicas.

50 La suspensión acuosa formada en la etapa a) puede contener una o varias materias inorgánicas, en particular óxidos metálicos, hidróxidos, sulfitos, silicatos y carbonatos, tales como el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el talco, el yeso, el dióxido de titanio, el blanco satén o el trihidróxido de aluminio y sus mezclas. Preferentemente, esta contiene carbonato de calcio, en forma natural o en forma precipitada, más preferentemente carbonato de calcio natural, y muy preferentemente un carbonato de calcio natural elegido entre la creta, el mármol,

la calcita, o sus mezclas.

Según la invención, la o las soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas formadas en la etapa b) se caracterizan por que contienen del 1 % al 50 % en peso de al menos un ligante, y más preferentemente del 5 % al 20 % en peso de al menos un ligante.

- 5 La o las soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas formadas en la etapa b) también se caracterizan por que el ligante se elige entre los látex semicristalinos, preferentemente entre las emulsiones de ceras de polietileno o los copolímeros en su forma neutralizada del polietileno con otras unidades monómeras como el ácido acrílico u otros monómeros o sus mezclas, o entre los látex en emulsión o las soluciones de ligantes solubles como el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo, el almidón, la caseína, las proteínas, la carboximetilcelulosa (CMC), la etilhidroxietilcelulosa (EHEC) u otras, o sus mezclas.

Según esta variante, los látex semicristalinos se eligen preferentemente entre las emulsiones de cera de polietileno o los copolímeros en su forma neutralizada del polietileno con otras unidades monómeras como el ácido acrílico u otros monómeros o sus mezclas, y los látex en emulsión se eligen preferentemente entre los copolímeros de ésteres acrílicos.

- 15 Según la etapa c) del proceso según la invención, la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) y la o las soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas obtenidas en la etapa b) son luego comolidas, con el fin de obtener una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes, que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante.

- 20 Según la etapa d) del proceso según la invención, la suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes obtenida en la etapa c) es luego comolida con una o varias soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas que contienen al menos un ligante.

El Solicitante ha podido observar que los ligantes se adsorben en la superficie de las materias minerales, creando así conexiones químicas y físicas características de partículas autoligantes, sin recurrir a un agente dispersante o un tercer aditivo, como lo ilustran las figuras de los diferentes ejemplos.

- 25 El proceso de comolienda es realizado mediante todas las técnicas bien conocidas por el profesional.

Según la invención, la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d) se caracteriza por que el ratio entre las materias inorgánicas y los ligantes contenidos en la suspensión obtenida está incluido entre 99 y 1 expresado en partes de peso, y más preferentemente entre 70 y 30 expresado en partes de peso.

- 30 Preferentemente, la composición de dicha suspensión acuosa está incluida entre el 5 % y el 80 % en peso de materias inorgánicas, entre el 1 % y el 30 % en peso de ligantes, y entre el 19 % y el 94 % en peso de agua. Más preferentemente, dicha suspensión acuosa contiene entre el 20 % y el 40 % en peso de materias inorgánicas, entre el 5 % y el 20 % en peso de ligantes, y entre el 40 % y el 75 % en peso de agua.

- 35 Además, según una variante del proceso según la invención, una forma preferente de la suspensión acuosa formada en la etapa c) o en la etapa d), se caracteriza por que las partículas pigmentarias autoligantes tienen un diámetro medio de partículas incluido entre 0,1 μm y 10 μm , y preferentemente entre 0,1 μm y 2 μm , medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN.

Esta suspensión o dispersión acuosa obtenida en la epata c) del proceso según la invención es autoligante, como lo demuestra el ejemplo 1.

- 40 Una variante posible del proceso según la invención se caracteriza por que después de la etapa c) o la eventual etapa d), siguen las dos etapas:

f) de aumento de la concentración de la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o d) por concentración térmica o mecánica;

g) de dispersión de la suspensión acuosa obtenida en la etapa f) por la aplicación de al menos un agente dispersante y/o de al menos un agente de mojado.

- 45 Según esta variante, dicho o dichos agentes dispersantes están seleccionados entre los polímeros y/o los copolímeros acrílicos o vinílicos o alílicos, como los homopolímeros o los copolímeros, por ejemplo, en su forma totalmente ácida o parcialmente neutralizados o totalmente neutralizados, por agentes de neutralización que contienen cationes monovalentes o polivalentes o aminas o sus mezclas, de al menos uno de los monómeros como los ácidos acrílico y/o metacrílico, itacónico, crotónico, fumárico, el anhídrido maléico o el ácido isocrotónico, aconítico, mesacónico, sinápico, undecilénico, el ácido angélico y/o sus ésteres respectivos, como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, de arilo, de alquilarilo, de arilalquilo, y en particular como el acrilato de etilo, el acrilato de

5 butilo, el metacrilato de metilo, el ácido acrilamido metilpropano sulfónico, la acrilamida y/o la metacrilamida, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el cloruro o el sulfato de metacrilamido propil trimetil amonio, el cloruro de etilo o el sulfato de metacrilato de trimetil amonio, así como sus homólogos acrilato y acrilamida, cuaternizados o no, y/o el cloruro de dimetildialilo, la vinilpirrolidona, el vinilcaprolactamo, el diisobutileno, el acetato de vinilo, el estireno, el alfa-metil-estireno, el estireno sulfonato de sodio, el vinilmetiléter, la alilamina.

Este o estos agentes dispersantes también pueden elegirse entre al menos uno de dichos monómeros o sus mezclas, polimerizados en presencia de al menos una materia mineral.

10 Además, se debe anotar que la optimización del peso molecular de este o de estos agentes dispersantes depende de su naturaleza química.

Además, dicha dispersión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes contiene entre el 0,01 % y el 2 % en peso de agentes dispersantes.

Según esta variante, la dispersión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes contiene entre el 0,01 % y el 5 % en peso de agentes de mojado.

15 En una última etapa e) del proceso según la invención, la suspensión o la dispersión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d) puede secarse, con el fin de obtener partículas pigmentarias autoligantes en forma seca, que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, y eventualmente al menos un agente dispersante y al menos un agente de mojado.

20 Esta etapa se realiza por cualquier método de secado conocido, y preferentemente por un método de secado por atomización en medio diluido.

25 En el proceso según la invención, el resultado de la etapa e) consiste en partículas pigmentarias autoligantes en forma seca, que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, caracterizadas por que contienen entre el 70 % y el 97,5 % en peso de materias inorgánicas, y entre el 2,5 % y el 30 % en peso de ligantes, y más preferentemente entre el 85 % y el 95 % en peso de materias inorgánicas y entre el 5 % y el 15 % en peso de ligantes.

Además, en una variante y según una forma preferida, el diámetro medio de dichas partículas pigmentarias autoligantes está incluido entre 5 μm y 100 μm , y más preferentemente entre 10 μm y 30 μm , medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN.

La invención se ilustrará ahora mediante ejemplos que no limitan su alcance.

30 **Ejemplo 1**

Este ejemplo concierne al proceso de preparación de partículas pigmentarias autoligantes en suspensión acuosa a partir de mármol y de dos suspensiones de ligantes.

35 Para ello, la primera etapa a) del proceso consiste en formar una suspensión acuosa de 1.000 gramos en peso seco de mármol con diámetro de partícula medio de 0,8 μm , poniendo en suspensión el mármol en el agua con un contenido en peso de materia seca igual al 20 %.

A continuación, se efectúa la etapa b) del proceso por dilución de una suspensión acuosa de ligante Acronal™ S728 comercializado por la sociedad BASF hasta un contenido en peso de materia seca igual al 20 %.

40 La etapa c) se realiza por introducción sucesiva de la suspensión de mármol y la suspensión de ligante en un molidor del tipo Dyno-Mill™ con un cilindro fijo, un impulsor giratorio, y cuyo cuerpo molidor consiste en bolas de vidrio con un diámetro incluido entre 1,0 mm y 1,4 mm.

Después de 16 minutos de molienda, se realiza la etapa d) añadiendo en el molidor una segunda suspensión acuosa de ligante obtenida por dilución, hasta un contenido en peso de materia seca igual al 20 % del Polygen™ WE4 comercializado por la sociedad BASF.

El volumen total ocupado por el cuerpo molidor es igual a 460 cm^3 mientras que su peso es igual a 820 g.

45 La cámara de molienda tiene un volumen de 600 cm^3 .

La velocidad circunferencial del molidor es de 10 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La suspensión de carbonato de calcio está reciclada con un porcentaje de 33 litros / hora.

La temperatura durante cada test de molienda se mantiene aproximadamente a 25 °C.

5 Al final de la molienda (85 minutos), se saca en un frasco una muestra de la suspensión obtenida de partículas pigmentarias autoligantes. La granulometría de la suspensión se mide mediante un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ y es tal que el 85 % de las partículas tienen un diámetro medio inferior o igual a 1 µm.

10 El producto así obtenido es una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que posee un contenido en peso de materia seca en carbonato de calcio igual al 20 %, un diámetro medio de partículas igual a 0,5 µm medido con un granulómetro MasterSizer™ S, y un ratio mármol / Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 igual a 100 / 9,5 / 0,5 en partes en peso de materia seca.

En este ejemplo, la ilustración de la diferencia entre el acoplamiento mineral-ligante de las partículas pigmentarias autoligantes por una parte, y para una simple mezcla por otra parte, es ilustrada utilizando un aparato de análisis térmico diferencial (ATD) TGA/SDTA 851e, comercializado por la sociedad METTLER TOLEDO™. Siendo las condiciones de calentamiento: un aumento de temperatura de 5 °C por minuto, de 25 °C a 350 °C.

15 En comparación, se han realizado las mismas mediciones sobre los productos puros (mármol y ligante).

La figura 1 ilustra la diferencia entre el acoplamiento mineral-ligante de las partículas pigmentarias autoligantes según la invención, y una simple mezcla mineral-ligante.

Para demostrar la aptitud al carácter autoligante de las partículas pigmentarias así obtenidas, se han formulado comprimidos mediante un proceso de filtración por membrana.

20 Se utiliza un aparato del tipo filtro-prensa de alta presión, fabricado a partir de un tubo hueco de acero. Dicho tubo está cerrado arriba por una tapa y contiene abajo la membrana de filtración.

Se introduce entonces un volumen de 80 ml, es decir de una suspensión que contiene únicamente la materia inorgánica (y que sirve para fabricar las muestras de referencia), es decir de una suspensión según la invención (y que sirve para fabricar las muestras a probar).

25 Se aplica entonces una presión constante de 15 bares que permite eliminar el agua, hasta obtener un comprimido que tiene un espesor de 20 mm.

Las muestras luego se secan al aire libre durante 1 semana.

30 El dispositivo y el método utilizados se describen detalladamente en el documento "Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity" (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, pp. 91-102),

Los bloques sólidos casi cilíndricos de partículas pigmentarias fueron molidos utilizando un molidor de disco (Jean Wirtz, Phoenix 4000) en forma de muestras con forma de discos de 25 mm de diámetro y con espesor aproximado de 15 mm. El proceso se describe en el documento "Fluid transport into porous coating structures: some novel findings" (Tappi Journal, 83 (5), 2000, pp. 77-78).

35 Las muestras obtenidas han experimentado un test de resistencia al aplastamiento sobre una máquina de tensión Zwick-Roell con una unidad de control WN158988 utilizando un sistema varilla/plato (con un extremo semiesférico). La fuerza de la célula es de 20 kN.

Las muestras son aplastadas a una velocidad de 3 mm.min⁻¹ sobre una longitud de 10 mm. Los valores de la fuerza para una deformación de 2 mm se ilustran en la figura 2 para este ejemplo y los siguientes ejemplos.

40 La figura 2 ilustra el poder autoligante para las partículas pigmentarias autoligantes según la invención: medición de la fuerza durante el test al aplastamiento para una deformación de 2 mm para:

- muestras de una suspensión de partículas pigmentarias autoligantes según la invención,
- muestras formuladas según el método descrito en el ejemplo 1 a partir de una suspensión acuosa que contiene únicamente la materia mineral utilizada en la invención (2)

45 La figura 2 demuestra claramente que el proceso según la invención permite obtener partículas pigmentarias autoligantes, donde las fuerzas de cohesión interparticulares entre las partículas minerales son mucho más elevadas

que en el caso de la materia mineral inicial. Se observa este fenómeno para el ejemplo 1, pero también para los ejemplos 2 a 4 que van a describirse ulteriormente.

Los cuadros 1 y 1 bis indican el reparto granulométrico de las partículas según la invención, y de las partículas minerales iniciales.

- 5 **Cuadro 1:** reparto granulométrico tal y como se ha medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ en el caso de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes obtenida a partir del proceso según la invención (1), mediante un Sedigraph™ 5100 comercializado por la sociedad MICROMERITICS en el caso de la suspensión de materia inorgánica de inicio (2).

Tamaño de partículas (µm)	Cantidad de partículas en volumen (%) (1)	Cantidad de partículas en volumen (%) (2)
< 71	100	100
< 45	100	100
< 25	100	100
< 10	100	99
< 5	100	96
< 2	98	84
< 1	85	59
< 0,7	71	
< 0,5	52	24
< 0,2	4	6
< 0,1	0	1

- 10 **Cuadro 1 bis:** valor de los parámetros D₅₀ (%) y D₉₀ (%) (mediciones del diámetro para el cual respectivamente el 50 % y el 90 % en volumen de las partículas poseen un diámetro inferior o igual a este valor) para:

	1	2
D ₅₀ (%)	0,48	0,85
D ₉₀ (%)	1,21	-

- las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas a partir del proceso según la invención (1)
- la materia inorgánica de inicio (2)

- 15 Los cuadros 1 y 1 bis demuestran una reducción notable de los tamaños de partículas, en el caso de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas según la invención, con respecto a la materia inorgánica inicial.

Ejemplo 2

Este ejemplo concierne al proceso de preparación de partículas pigmentarias autoligantes en suspensión acuosa a partir de mármol y de un ligante estireno-butadieno.

- 20 Para ello, la primera etapa a) del proceso consiste en formar una suspensión acuosa de mármol con un diámetro medio de partículas de 0,85 µm, poniendo en suspensión el mármol en el agua con un contenido en peso de materia seca igual al 20 %.

Para la segunda etapa b) del proceso, se utiliza una suspensión acuosa de ligante DL 966 de DOW CHEMICALS con un contenido en peso del 50 %.

- 25 Posteriormente, se procede en la etapa c) del proceso comoliendo la suspensión de mármol obtenida en la etapa a) con la suspensión de ligante obtenida en la etapa b) con el mismo material que el utilizado en el ejemplo 1.

Al final de la molienda (30 minutos), se saca en un frasco una muestra de la suspensión obtenida de partículas pigmentarias autoligantes. La granulometría de la suspensión se mide con un granulómetro MasterSizer™ S

comercializado por la sociedad MALVERN™ y es tal que el 75 % de las partículas tienen un diámetro medio inferior o igual a 1 µm.

5 El producto así obtenido es una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que posee un contenido en peso de materia seca en carbonato de calcio igual al 21 %, un diámetro medio de partículas igual a 0,65 µm medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ y un ratio carbonato de calcio / ligante igual a 100 / 10 en partes en peso.

10 El poder ligante de dichas partículas se ha medido por un test de aplastamiento según el método descrito en el ejemplo 1, y se ilustra en la figura 2. Esta demuestra que el proceso según la invención permite obtener partículas pigmentarias autoligantes, donde las fuerzas de cohesión interparticulares entre las partículas minerales son mucho más elevadas que en el caso de la materia mineral inicial.

Los cuadros 2 y 2 bis indican el reparto granulométrico de las partículas según la invención, y de las partículas minerales iniciales.

15 **Cuadro 2:** reparto granulométrico tal y como se ha medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ en el caso de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes obtenida a partir del proceso según la invención (1), mediante un Sedigraph™ 5100 comercializado por la sociedad MICROMERITICS en el caso de la suspensión de materia inorgánica de inicio (2)

Tamaño de partículas (µm)	Cantidad de partículas en volumen (%) (1)	Cantidad de partículas en volumen (%) (2)
< 71	100	100
< 45	100	100
< 25	100	100
< 10	100	99
< 5	100	96
< 2	98	84
< 1	75	59
< 0,7	54	
< 0,5	35	24
< 0,2	5	6
< 0,1	1	1

Cuadro 2 bis: valor de los parámetros D₅₀ (%) y D₉₀ (%) (mediciones del diámetro para el cual respectivamente el 50 % y el 90 % en volumen de las partículas poseen un diámetro inferior o igual a este valor) para:

	1	2
D ₅₀ (%)	0,65	0,85
D ₉₀ (%)	2,00	

20

- las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas a partir del proceso según la invención (1)
- la materia inorgánica de inicio (2)

Los cuadros 2 y 2 bis demuestran una reducción notable de los tamaños de partículas, en el caso de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas según la invención, con respecto a la materia inorgánica inicial.

25 **Ejemplo 3**

Este ejemplo concierne al proceso de preparación de partículas pigmentarias autoligantes en suspensión acuosa a partir de carbonato de calcio precipitado (PCC) y de dos suspensiones de ligantes.

Para ello, la primera etapa del proceso a) consiste en realizar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado con un diámetro medio de 1,8 µm, poniendo en suspensión el carbonato de calcio precipitado en el agua

con un contenido en peso de materia seca igual al 20 %.

Para la segunda etapa b) del proceso, se utiliza una primera suspensión acuosa de ligante Acronal™ S728 comercializado por la sociedad BASF con un contenido en peso de materia seca igual al 20 % y una segunda suspensión acuosa de ligante Polygen™ WE4 comercializado por la sociedad BASF con un contenido en peso de materia seca igual al 20 %.

Posteriormente, las tres suspensiones se comuelen con el mismo material que el del ejemplo 1.

Al final de la molienda (30 minutos), se saca en un frasco una muestra de la suspensión obtenida de partículas pigmentarias autoligantes. La granulometría de la suspensión se mide mediante un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ y es tal que el 83 % de las partículas tienen un diámetro medio inferior o igual a 1 µm.

El producto así obtenido es una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que posee un contenido en peso de materia seca en carbonato de calcio precipitado igual al 20 %, un diámetro medio de partículas igual a 0,53 µm medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ y un ratio PCC / Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 igual a 100 / 9,5 / 0,5 en partes en peso de materia seca.

El poder ligante de dichas partículas se ha medido por un test de aplastamiento según el método descrito en el ejemplo 1, y se ilustra en la figura 2. Esta demuestra que el proceso según la invención permite obtener partículas pigmentarias autoligantes, donde las fuerzas de cohesión interparticulares entre las partículas minerales son mucho más elevadas que en el caso de la materia mineral inicial.

Los cuadros 3 y 3 bis indican el reparto granulométrico de las partículas según la invención, y de las partículas minerales iniciales.

Cuadro 3: reparto granulométrico tal y como se ha medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ en el caso de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes obtenida a partir del proceso según la invención (1), mediante un Sedigraph™ 5100 comercializado por la sociedad MICROMERITICS en el caso de la suspensión de materia inorgánica de inicio (2)

Tamaño de partículas (µm)	Cantidad de partículas en volumen (%) (1)	Cantidad de partículas en volumen (%) (2)
< 71	100	100
< 45	100	100
< 25	100	100
< 10	100	100
< 5	100	96
< 2	98	59
< 1	83	38
< 0,7	65	29
< 0,5	47	21
< 0,2	9	5
< 0,1	1	1

Cuadro 3 bis: valor de los parámetros D₅₀ (%) y D₉₀ (%) (mediciones del diámetro para el cual respectivamente el 50 % y el 90 % en volumen de las partículas poseen un diámetro inferior o igual a este valor) para:

	1	2
D ₅₀ (%)	0,53	1,57
D ₉₀ (%)	2,00	6,0

- las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas a partir del proceso según la invención (1)
- la materia inorgánica de inicio (2)

Los cuadros 3 y 3 bis demuestran una reducción notable de los tamaños de partículas, en el caso de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas según la invención, con respecto a la materia inorgánica inicial.

Ejemplo 4

5 Este ejemplo concierne al proceso de preparación de partículas pigmentarias autoligantes en suspensión acuosa a partir de una mezcla de talco y de dióxido de titanio y de una solución de ligantes obtenida por mezcla de almidón y de alcohol polivinílico.

10 Para ello, la primera etapa a) del proceso según la invención consiste en realizar una suspensión acuosa de talco con un diámetro medio de 13 µm y de dióxido de titanio con un diámetro medio inferior a 0,2 µm, poniendo en suspensión el talco y el dióxido de titanio (en una relación 1:1 en peso seco) en el agua con un contenido en peso de materia seca igual al 48 %.

La etapa b) del proceso según la invención se efectúa diluyendo una suspensión acuosa de alcohol polivinílico Mowiol™ 4-88 comercializado por la sociedad OMYA Peralta hasta un contenido en peso de materia seca igual al 34 %, agitando durante 20 minutos y a una temperatura de 90 °C y preparando una solución de almidón con un contenido en materia seca igual al 22 % agitando durante 20 minutos y a una temperatura de 90 °C.

15 Posteriormente, la suspensión resultante se comuele con el mismo material que en el ejemplo 1.

Al final de la molienda (30 minutos), se saca en un frasco una muestra de la suspensión obtenida de partículas pigmentarias autoligantes. La granulometría de la suspensión se mide mediante un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ y es tal que el 28 % de las partículas tienen un diámetro medio inferior o igual a 1 µm.

20 El producto así obtenido es una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que posee un contenido en peso de materia seca en talco y dióxido de titanio igual al 37 %, un diámetro medio de partículas igual a 46 µm medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ y un ratio talco y dióxido de titanio / ligantes poliméricos igual a 100 / 10 en partes en peso.

25 El poder ligante de dichas partículas se ha medido por un test de aplastamiento según el método descrito en el ejemplo 1, y se ilustra en la figura 2. Esta demuestra que el proceso según la invención permite obtener partículas pigmentarias autoligantes, donde las fuerzas de cohesión interparticulares entre las partículas minerales son mucho más elevadas que en el caso de la materia mineral inicial.

Los cuadros 4 y 4 bis indican el reparto granulométrico de las partículas según la invención, y de las partículas minerales iniciales.

30 **Cuadro 4:** reparto granulométrico tal y como se ha medido con un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN™ en el caso de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes obtenida a partir del proceso según la invención (1), mediante un Sedigraph™ 5100 comercializado por la sociedad MICROMERITICS en el caso de la suspensión de materia inorgánica de inicio (2)

Tamaño de partículas (µm)	Cantidad de partículas en volumen (%) (1)	Cantidad de partículas en volumen (%) (2)
< 71	100	99
< 45	97	91
< 25	86	70
< 10	54	41
< 5	37	32
< 2	29	27
< 1	28	25
< 0,7	27	23
< 0,5	24	20
< 0,2	5	6
< 0,1		1

Cuadro 4 bis: valor de los parámetros D₅₀ (%) y D₉₀ (%) (mediciones del diámetro para el cual respectivamente el 50 % y el 90 % en volumen de las partículas poseen un diámetro inferior o igual a este valor) para:

	1	2
D ₅₀ (%)	8,9	14,3
D ₉₀ (%)	9,0	15,0

- 5 - las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas a partir del proceso según la invención (1)
- la materia inorgánica de inicio (2)

Los cuadros 4 y 4 bis demuestran una reducción notable de los tamaños de partículas, en el caso de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas según la invención, con respecto a la materia inorgánica inicial.

Ejemplo 5

10 Este ejemplo ilustra una variante del proceso de preparación según la invención de partículas pigmentarias autoligantes en suspensión acuosa a partir de mármol y de dos suspensiones de ligantes.

15 Para ello, se realiza con el mismo material y las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1, la suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes del ejemplo 1, que posee un contenido en peso de materia seca en carbonato de calcio igual al 20 %, un diámetro medio de partículas igual a 0,50 µm medido con un granulómetro MasterSizer™ S, y un ratio mármol /Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 igual a 100/9,5/0,5 en partes en peso de materia seca.

Una vez obtenida esta suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes, se introduce esta suspensión en una centrifugadora de tipo Rouan YXY girando a una velocidad de 5.500 revoluciones/min con el fin de aumentar su concentración en materia seca.

20 Después de 6 minutos de centrifugado, la suspensión acuosa obtenida tiene un contenido de materia seca igual al 58 %.

25 Una vez obtenida, esta suspensión acuosa concentrada de partículas pigmentarias autoligantes, se realiza la dispersión de esta suspensión mediante un agitador Pendraulik™ girando a una velocidad igual a 3.000 revoluciones/min y añadiendo consecutivamente 0,5 % en peso seco, con respecto al peso seco de partículas pigmentarias, de un agente de mojado, copolímero estireno / acrilato de butilo / ácido metacrílico / ácido acrílico y 0,1 % en peso seco, con respecto al peso seco de partículas pigmentarias, de un agente dispersante, copolímero ácido acrílico / anhídrido maléico, después la cantidad de agua necesaria para obtener una concentración de materia seca igual al 55 %.

La viscosidad Brookfield™ obtenida es entonces igual a 106 mPa.s a 100 revoluciones/min.

Ejemplo 6

30 Este ejemplo ilustra otra variante más del proceso según la invención.

35 Para ello, se realiza con el mismo material y las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1, la suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes del ejemplo 1, que posee un contenido en peso de materia seca en carbonato de calcio igual al 20 %, un diámetro medio de partículas igual a 0,50 µm medido con un granulómetro MasterSizer™ S, y un ratio mármol /Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 igual a 100/9,5/0,5 en partes en peso de materia seca.

Una vez realizada esta suspensión de partículas pigmentarias autoligantes, se aplica un filtro prensa con el fin de aumentar la concentración de materia seca de la suspensión hasta un valor igual al 65,4 %.

40 Una vez obtenida esta suspensión acuosa concentrada de partículas pigmentarias autoligantes, se realiza la dispersión de esta suspensión mediante un agitador Pendraulik™ girando a una velocidad igual a 3.000 revoluciones/min y añadiendo consecutivamente 0,17 % en peso seco, con respecto al peso seco de partículas pigmentarias, de un agente de mojado (Tamol™ NN9104) y 0,59 % en peso seco, con respecto al peso seco de partículas pigmentarias, de un agente dispersante (Coatex P70).

La viscosidad Brookfield™ medida después de 14 días de almacenamiento es igual a 1.630 mPa.s a 100 revoluciones/min.

45

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que incluye las etapas siguientes:
- 5 a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos una materia inorgánica e introducirla(s) en un molidor con vistas a la etapa c),
 b) formar o tomar una o varias soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante e introducirla(s) en un molidor con vistas a la etapa c),
 c) comoler la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas obtenidas en la etapa b) con el fin de obtener una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes,
 10 d) eventualmente comoler la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) con una o varias soluciones 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).
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1 caracterizado porque la o las suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen del 1 % al 80 % en peso seco de materias inorgánicas.
3. Proceso según la reivindicación 2 caracterizado porque la o las suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen del 15 % al 60 % en peso seco de materias inorgánicas.
4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque dicha o dichas suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen una o varias materias inorgánicas.
- 20 5. Proceso según la reivindicación 4 caracterizado porque dicha o dichas materias inorgánicas se eligen entre los óxidos metálicos, los hidróxidos, los sulfitos, los silicatos y los carbonatos, tales como el carbonato de calcio, las dolomías, el caolín, el talco, el yeso, el dióxido de titanio, el blanco satén o el trihidróxido de aluminio y sus mezclas.
6. Proceso según la reivindicación 5 caracterizado porque dicha o dichas materias inorgánicas se eligen entre carbonatos de calcio en forma natural o en forma precipitada o sus mezclas.
- 25 7. Proceso según la reivindicación 6 caracterizado porque dicha o dichas materias inorgánicas son un carbonato de calcio natural elegido entre la creta, el mármol, la calcita, o sus mezclas.
8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque la o las soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante formadas en la etapa b) contienen del 1 % al 50 % en peso de al menos un ligante, y más preferentemente del 5 % al 20 % en peso de al menos un ligante.
- 30 9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque el o los ligantes de la etapa b se eligen entre los látex semicristalinos, o entre los látex en emulsión o las soluciones de ligantes solubles como el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo, el almidón, la caseína, las proteínas, la carboximetilcelulosa (CMC), la etilhidroxietilcelulosa (EHEC), o sus mezclas.
- 35 10. Proceso según la reivindicación 9 caracterizado porque los látex semicristalinos se eligen preferentemente entre las emulsiones de ceras de polietileno o los copolímeros en su forma neutralizada del polietileno con otras unidades monómeras como el ácido acrílico u otros monómeros o sus mezclas.
11. Proceso según la reivindicación 9 caracterizado porque los látex en emulsión se eligen entre los copolímeros de ésteres acrílicos.
- 40 12. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11 caracterizado porque la suspensión formada en la etapa c) posee un ratio entre las materias inorgánicas y los ligantes contenidos en la suspensión obtenida incluido entre 99 y 1 expresado en partes de peso.
13. Proceso según la reivindicación 12 caracterizado porque el ratio entre las materias inorgánicas y los ligantes contenidos en la suspensión obtenida está incluido entre 70 y 30 expresado en partes de peso.
- 45 14. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado porque las partículas pigmentarias autoligantes así formadas tienen un diámetro medio de partículas incluido entre 0,1 µm y 10 µm medido mediante un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN.
15. Proceso según la reivindicación 14 caracterizado porque las partículas pigmentarias autoligantes así formadas tienen un diámetro medio de partículas incluido entre 0,1 µm y 2 µm, medido mediante un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN.

16. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque incluye las etapas siguientes:
- a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos una materia inorgánica e introducirla(s) en un molidor con vistas a la etapa c),
 - b) formar o tomar una o varias soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante e introducirla(s) en un molidor con vistas a la etapa c),
 - c) comoler la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas obtenidas en la etapa b) con el fin de obtener una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes,
 - d) eventualmente comoler la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) con una o varias soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante,
 - f) aumentar la concentración de la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o d) por un método de concentración térmica o mecánica,
 - g) dispersar la suspensión acuosa obtenida en la etapa f) mediante al menos un agente dispersante y/o al menos un agente de mojado.
17. Proceso según la reivindicación 16, caracterizado porque el o los agentes dispersantes se eligen entre los polímeros y/o los copolímeros acrílicos o vinílicos o alílicos, como los homopolímeros o los copolímeros, en su forma totalmente ácida o parcialmente neutralizados o totalmente neutralizados, por agentes de neutralización que contienen cationes monovalentes o polivalentes o aminas o sus mezclas, de al menos uno de los monómeros como los ácidos acrílico y/o metacrílico, itacónico, crotónico, fumárico, el anhídrido maléico o el ácido isocrotónico, aconítico, mesacónico, sinápico, undecilénico, el ácido angélico y/o sus ésteres respectivos, como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, de arilo, de alquilarilo, de arilalquilo, y en particular como el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de metilo, el ácido acrilamido metilpropano sulfónico, la acrilamida y/o la metacrilamida, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el cloruro o el sulfato de metacrilamido propil trimetil amonio, el cloruro de etilo o el sulfato de metacrilato de trimetil amonio, así como sus homólogos acrilato y acrilamida, cuaternizados o no, y/o el cloruro de dimetildialilo, la vinilpirrolidona, el vinilcaprolactamo, el diisobutileno, el acetato de vinilo, el estireno, el alfa-metil-estireno, el estireno sulfonato de sodio, el vinilmetiléter, la alilamina o elegidos entre al menos uno de dichos monómeros o sus mezclas, polimerizados en presencia de al menos una materia mineral.
18. Proceso según una de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado porque se añade del 0,01 % al 2 % en peso de al menos un agente dispersante.
19. Proceso según la reivindicación 16, caracterizado porque se añade del 0,01 % al 5 % en peso de al menos un agente de mojado.
20. Suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que contiene al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, caracterizada por que se obtiene por el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15.
21. Suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que contiene al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, obtenida por el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15, y caracterizada por que es autoligante.
22. Suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, según una de las reivindicaciones 20 o 21, caracterizada por que contiene entre el 5 % y el 80 % en peso de materias inorgánicas, entre el 1 % y el 30 % en peso de ligantes, y entre el 19 % y el 94 % en peso de agua, y preferentemente, por que contiene entre el 20 % y el 40 % en peso de materias inorgánicas, entre el 5 % y el 20 % en peso de ligantes, y entre el 40 % y el 75 % en peso de agua.
23. Dispersión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, caracterizada por que se obtiene por el proceso según una de las reivindicaciones 16 a 19.
24. Dispersión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, obtenida por el proceso según una de las reivindicaciones 16 a 19, y caracterizada por que es autoligante.
25. Dispersión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, según una de las reivindicaciones 23 o 24, caracterizada por que contiene entre el 5 % y el 80 % en peso de materias inorgánicas, entre el 1 % y el 30 % en peso de ligantes, entre 19 % y 94 % en peso de agua, entre el 0,01 % y el 2 % en peso de al menos un agente dispersante y/o entre el 0,01 % y el 5 % en peso de al menos un agente de mojado, y preferentemente por que contiene entre el 20 % y el 40 % en peso de materias inorgánicas, entre el 5 % y el 20 % en peso de ligantes, entre el 40 % y el 75 % en peso de agua, entre el 0,01 % y el 2 % en peso de al menos un agente dispersante y/o entre el 0,01 % y el 5 % en peso de al menos un agente de mojado.

26. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15 caracterizado porque las partículas pigmentarias autoligantes formadas en la etapa e) contienen del 70 % al 97,5 % en peso de al menos una materia inorgánica y del 2,5 % al 30 % en peso de al menos un ligante.
- 5 27. Proceso según la reivindicación 26 caracterizado porque las partículas pigmentarias autoligantes formadas en la etapa e) contienen del 85 % al 95 % en peso de al menos una materia inorgánica y del 5 % al 15 % en peso de al menos un ligante.
- 10 28. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15 y según una de las reivindicaciones 26 o 27 caracterizado porque el diámetro medio de las partículas pigmentarias autoligantes formadas en la etapa e) está incluido entre 5 μm y 100 μm tal y como se ha medido a partir de un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN.
29. Proceso según la reivindicación 28 caracterizado porque el diámetro medio de las partículas pigmentarias autoligantes formadas en la etapa e) está incluido entre 10 μm y 30 μm tal y como se ha medido a partir de un granulómetro MasterSizer™ S comercializado por la sociedad MALVERN.
- 15 30. Partículas pigmentarias autoligantes, que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, obtenidas por el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 19 y 26 a 29, caracterizadas por que contienen del 70 % al 97,5 % en peso de al menos una materia inorgánica y del 2,5 % al 30 % en peso de al menos un ligante, y preferentemente por que contienen entre el 85 % y el 95 % en peso de al menos una materia inorgánica y del 5 % al 15 % en peso de al menos un ligante.

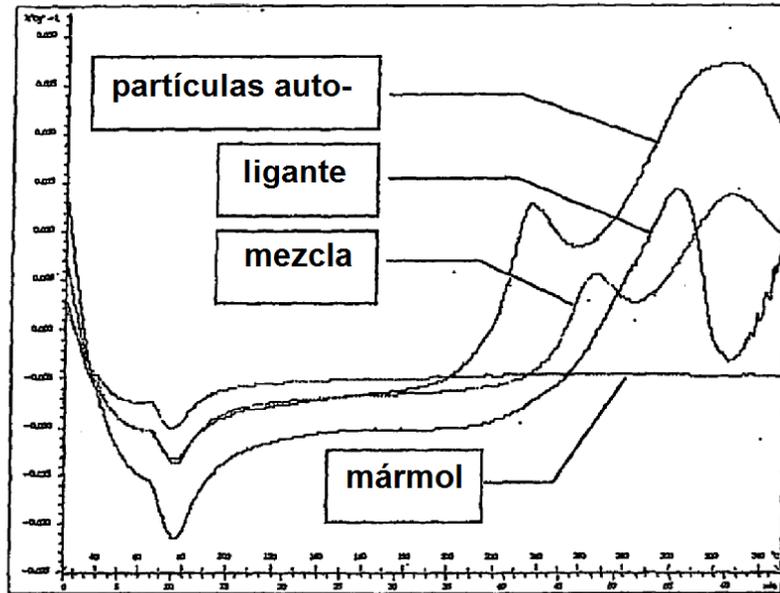


FIG. 1

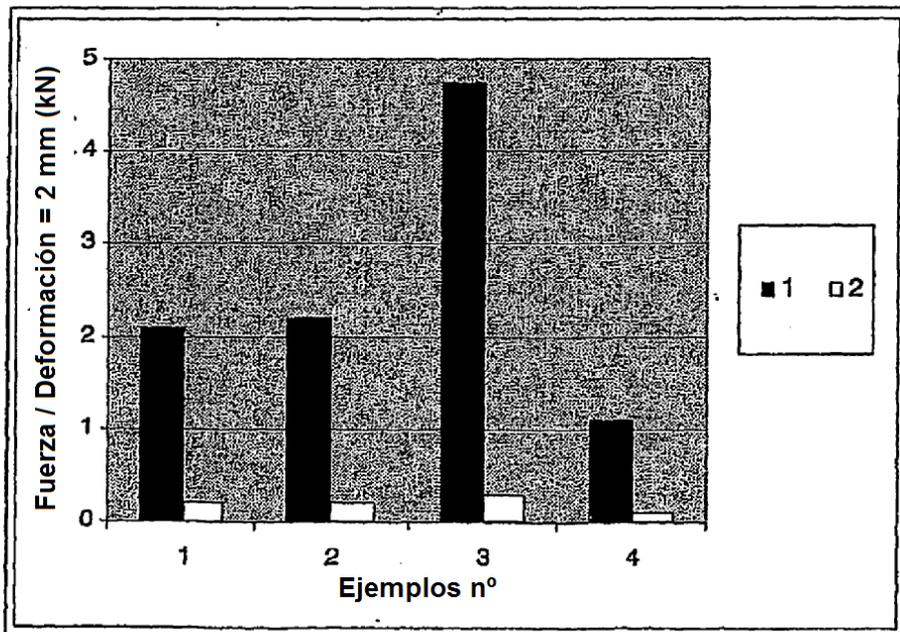


FIG.2