



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-127042

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO Proceso de fabricación en partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosa que contienen materiales inorgánicas y ligantes

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C09C 3/04

71. SOLICITANTE Omya Development Ag.

DOMICILIO Oftringen, Suiza

74. APODERADO Dilia Maria Rodriguez D'Alencar

22. BOGOTÁ, D. C., Dic. 18/06.

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
MBO: 63-724442 - JULIO-JULIO
Fec: 2008-12-19 18:31:34 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEYII
Evo: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION
Folios: 65

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: OMYA DEVELOPMENT AG	IDENTIFICACIÓN	
	Dirección: 42 Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen, CH	C.C. ☐	NIT: ☒
	Nacionalidad o Domicilio: Oftringen, Suiza	C.E. ☐	OTRO ☐
	Lugar de constitución: Suiza	Cual _____	
	Teléfono: _____ Fax: _____	NÚMERO _____	
	E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN	IDENTIFICACIÓN	
	Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C.	C.C. ☒	NIT: ☐
	Teléfono: 6181088 Fax: 6350824	C.E. ☐	OTRO ☐
	E. Mail: info@clarkemodet.com.co	NÚMERO: 41.654.882	
		TP: 20824 CSJ	
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. GANE, Patrick; 2. SCHELKOPE, Joachim		
	Dirección: 1. Studenweg 8, CH-4852, Rothrist, CH, 2. Buechbühlstrasse 3, CH-8956 Killwangen (CH)		
	Nacionalidad o Domicilio: 1. Inglés, 2. Alemán		
5) PCT (86)			
Solicitud Internacional No. PCT/IB2005/002762 Fecha: Julio 12, 2005			
Publicación Internacional No. WO2006/008657 A2 Fecha: Enero 26, 2006			
6) Título (54) PROCESO DE FABRICACIÓN EN PARTÍCULAS PIGMENTARIAS AUTOLIGANTES, SECAS O EN SUSPENSIÓN O DISPERSIÓN ACUOSAS, QUE CONTIENEN MATERIAS INORGÁNICAS Y LIGANTES.			
7) Clasificación Internacional:			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	Francia	Julio 13, 2004	04/07806
9) Comprobante de pago N°.		Fecha:	

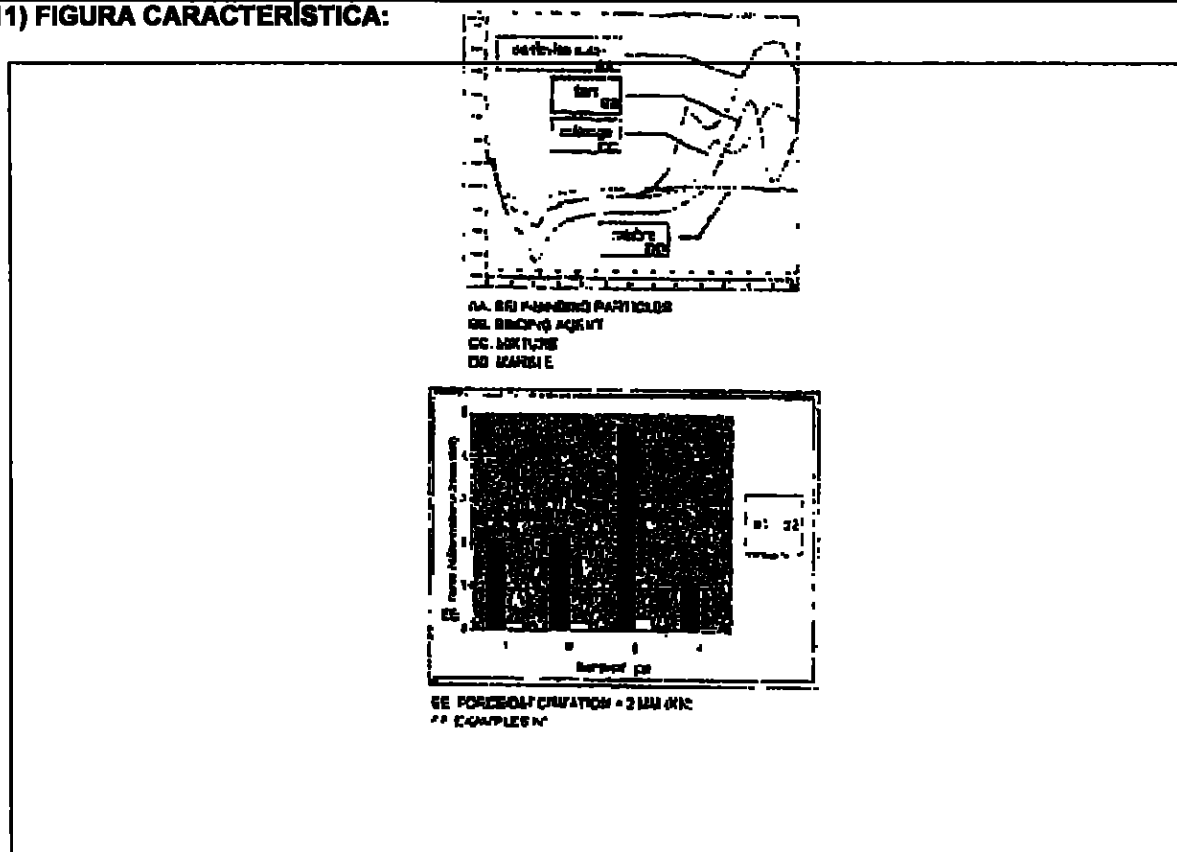
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros:

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-127042- -00000-0000
Fee: 2006-12-19 18:31:34 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTE/II
Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 65

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 006176009-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 84.253
FECHA : OCTUBRE 31 DE 2006

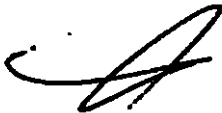
***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE NOBET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	50167893	31/10/2006	6,592.000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS



RESPONSABLE : _____

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 janvier 2006 (26.01.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/008657 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C09C 3/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2005/002762

(22) Date de dépôt international : 12 juillet 2005 (12.07.2005)

(23) Langue de dépôt : français

(24) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04/07806 13 juillet 2004 (13.07.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : OMYA
DEVELOPMENT AG (CH/CH); 42 Bankstrasse,
CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventeurs; et

(73) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GANE,
Patrick (GB/CH); Studonweg 8, CH-4852 Rothrist (CH).
SCHOELKOPF, Joachim (DE/CH); Buechblühstrasse 3,
CH-8956 Killwangen (CH).

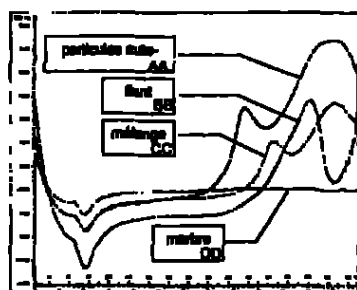
(74) Mandataire : HESSANT, Eric; chez Couteux S.A.S., 35
rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AF, AG, AL, AM, AN,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CI, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GN, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

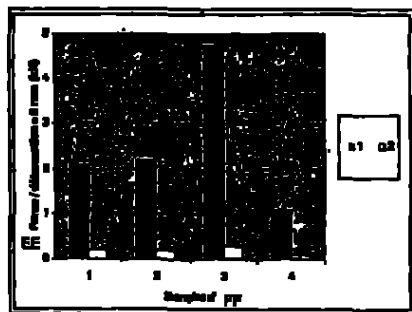
(Suite sur la page suivante)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PIGMENTARY PARTICLES THAT ARE SELF-BINDING, DRY, OR IN AN AQUEOUS SUSPENSION OR DISPERSION, AND CONTAIN INORGANIC MATERIALS AND BINDING AGENTS

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION DE PARTICULES PIGMENTAIRES AUTO-LIANTES, SÈCHES OU EN SUSPENSION OU DISPERSION AQUEUSES, CONTENANT DES MATIÈRES INORGANIQUES ET DES LIANTS



AA. SELF-BINDING PARTICLES
BB. BINDING AGENT
CC. MIXTURE
DD. MARBLE



EE. FORCE OF DEFORMATION = 2 MM (20N)
FF. EXAMPLES N°

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing pigmentary particles that are self-binding, dry, or in an aqueous suspension or dispersion, and contain at least one inorganic material and at least one binding agent, said method comprising the following steps: a) at least one aqueous suspension of at least one inorganic material is formed and introduced into a grinder for step c), b) at least one aqueous solution or suspension or aqueous emulsion of at least one binding agent is formed or taken and introduced into a grinder for step c), c) the aqueous suspension(s) obtained in step a) are ground together with the at least one aqueous solution or suspension or emulsion obtained in step b) in such a way as to obtain an aqueous suspension of self-binding pigmentary particles, d) optionally the aqueous suspension or dispersion obtained in step c) can be ground with at least one aqueous solution or suspension or emulsion of at least one binding agent, e) optionally the aqueous suspension obtained in step c) or step d) can be dried, f) the concentration of the aqueous suspension obtained in step c) or d) is increased by a thermal or mechanical concentration method, and g) the aqueous suspension obtained in step f) is dispersed by means of at least one dispersant and/or at least one wetting agent.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, ledit procédé comprend les étapes suivantes de: a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c), b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions

(Suite sur la page suivante)

WO 2006/008657 A2



SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

Publié :

— sous rapport de recherche internationale, sera republié à la réception de ce rapport

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiens (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européens (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et quatre abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du P.C.T.

aqueuses d'au moins un liant et les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c), c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de manière à obtenir une suspension aqueuse de particules pigmentaires antioliantes, d) éventuellement co-broyer la suspension ou la dispersion aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant, e) éventuellement sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d), f) augmenter la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par une méthode de concentration thermique ou mécanique, g) disperser la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou au moins un agent mouillant.



PROCEDE DE FABRICATION DE PARTICULES PIGMENTAIRES AUTO-LIANTES, SECHES OU EN SUSPENSION OU DISPERSION AQUEUSES, CONTENANT DES MATIERES INORGANQUES ET DES LIANTS.

5

L'invention concerne un procédé de fabrication de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant.

10

Les particules inorganiques et les liants polymères sont deux des composants essentiels entrant dans la fabrication de divers revêtements ; les particules inorganiques, en général du carbonate de calcium, apportent au produit final certaines propriétés telles que des propriétés optiques, et les liants, en général sous forme de suspensions ou de dispersions de latex, confèrent une cohésion globale à tous les constituants utilisés dans le procédé de fabrication des compositions de revêtements.

15

Néanmoins, il est bien connu depuis de nombreuses années que des interactions complexes peuvent se produire entre le carbonate de calcium et toutes les formes de liants, conduisant à la modification des propriétés finales des produits de revêtement. Par exemple, « 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) concerne l'influence des modifications physiques et chimiques dans une dispersion de liants styrène-butadiène sur le comportement rhéologique d'une composition de revêtement pigmentaire humide.

20

25

Depuis longtemps, on a cherché à obtenir le concept de particules pigmentaires auto-liantes : des particules solides contenant un liant polymérique et un pigment inorganique qui agissent comme un matériau unique, évitant ainsi à l'utilisateur final une perte de performances due aux interactions indésirables dans diverses applications. Il a tout d'abord été mis en avant que de tels pigments auto-liants diffèrent des granulés pigmentaires bien connus, de part la nature des forces qui assurent la cohésion de ces particules composites.

30

2

Par exemple, le document WO 01/00712 présente des granulés pigmentaires secs comprenant de 5 % à 99 % en poids de pigment polymère organique, de 0 % à 94,5 % en poids de pigment inorganique et de 0,5 % à 5 % en poids d'un liant ou d'un mélange de liants. De tels granulés sont fabriqués par mélange de tous les constituants en dispersion et par séchage par atomisation de ladite dispersion.

En outre, le document WO 01/00713 décrit des pigments polymères plastiques, applicables sous forme sèche, qui peuvent être creux ou solides, contenant un polymère, un liant et un pigment inorganique.

Comme les inventeurs le mentionnent eux-mêmes, les agglomérats obtenus consistent en des particules sphériques individuelles liées entre elles par des forces électrostatiques.

Selon un point de vue différent, le concept de pigments auto-liants doit être considéré dans ce document comme des particules individuelles reliées entre elles, où les mécanismes de liaison font intervenir non seulement des forces électrostatiques mais aussi des liaisons chimiques créées à travers des mécanismes de chimie sorption, ou des liaisons physiques comme des interactions acide base entre les matières inorganiques et les liants polymériques et des interactions de Lifshitz / van der Waals.

En accord avec ce concept, le document WO 93/11183 décrit un procédé pour préparer des dispersions aqueuses stables en formant deux suspensions aqueuses de matières inorganiques et de particules de latex polymérique, en ajustant le potentiel Zêta des suspensions, et finalement en mélangeant les deux suspensions. La modification du potentiel Zêta peut être réalisée par utilisation d'un additif permettant d'ajuster la charge de surface. Le liant latex polymérique est supposé s'adsorber fortement sur les particules de matière inorganique.

De plus, le document WO 93/12183 enseigne un procédé pour la préparation de dispersions aqueuses de particules composites comprenant un latex et une matière inorganique, utilisées dans les peintures et les revêtements. Lesdites particules de latex polymériques se comportent tel un liant, apportant l'espacement nécessaire entre les particules inorganiques pour conférer de l'opacité et de la brillance au produit final. Le

/

procédé est caractérisé en ce que le latex préparé par polymérisation en émulsion est mélangé à une suspension aqueuse de matières inorganiques, ladite suspension de matières inorganiques étant pré dispersée avec l'acide poly(méth)acrylique ou ses sels, ou des polyélectrolytes copolymères de l'acide (méth)acrylique ou de ses sels. Les auteurs supposent que le dispersant du pigment ne recouvre pas toute la surface des matières inorganiques, et qu'au moins une portion de ladite surface est disponible pour l'adsorption des particules de latex polymériques.

Enfin, le document US 4 025 483 décrit un procédé pour augmenter la stabilité de suspensions aqueuses de dioxyde de titane, par mélange de celles-ci avec des particules de latex polymériques. Selon les exemples, les particules de latex polymériques augmentent l'efficacité de l'agent dispersant qui est contenu dans la suspension initiale de matière inorganique.

Au regard de l'art antérieur, les particules pigments-polymères peuvent être obtenues selon différents procédés qui font toujours référence à l'utilisation d'un troisième constituant, comme un agent dispersant ou un additif permettant d'ajuster la charge de surface, pour formuler les suspensions aqueuses initiales qui contiennent les matières inorganiques d'une part et les composés polymériques d'autre part, et qui sont plus tard mélangées. L'introduction d'un troisième constituant peut avoir pour résultat d'altérer de manière drastique les propriétés finales du revêtement dans lesquels sont incorporés les particules pigments-polymères.

Dans la présente invention, il a été découvert de manière surprenante un procédé pour la préparation de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant polymérique, utilisant un broyeur à billes.

Premièrement, ce procédé est différent du simple mélange écrit dans le document WO 03/74786.

Deuxièmement, le procédé selon l'invention évite à l'homme du métier d'avoir recours à un troisième constituant durant la préparation des suspensions aqueuses contenant les matières inorganiques et les liants, ainsi que pendant l'étape de co-broyage.

A

De plus et de manière surprenante, les liants ne collent pas et ne bloquent pas le broyeur, de telle façon que l'encrassement de l'équipement peut être correctement contrôlé.

- 5 Enfin, un autre objet de l'invention réside dans les particules pigmentaires auto-liantes sous forme sèche obtenues par le procédé selon l'invention, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant.

10 Le terme liant utilisé dans la présente demande fait référence à tout produit naturel ou synthétique de nature organique, possédant des propriétés liantes. Ces propriétés liantes, qui augmentent les forces de cohésion interparticulaires du minéral de départ, sont déterminées selon la méthode décrite dans l'exemple 1 de la présente demande.

15 Selon l'objet de l'invention, le procédé pour la préparation de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, comprend les étapes suivantes :

- a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c),
- 20 b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c),
- c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de
- 25 manière à obtenir une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes,
- d) éventuellement co-broyer la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant,
- 30 e) éventuellement sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d).

35 Selon l'invention, la suspension aqueuse formée à l'étape a) est caractérisée en ce qu'elle contient de 1 % à 80 % en poids sec de matières inorganiques, et plus préférentiellement de 15 % à 60 % en poids sec de matières inorganiques.

- La suspension aqueuse formée à l'étape a) peut contenir une ou plusieurs matières inorganiques, notamment des oxydes métalliques, des hydroxydes, des sulfites, des silicates et des carbonates, telles que le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, le dioxyde de titane, le blanc satin ou le trihydroxyde d'aluminium et leurs mélanges. Préférentiellement, elle contient du carbonate de calcium, sous forme naturelle ou sous forme précipitée, plus préférentiellement du carbonate de calcium naturel, et très préférentiellement un carbonate de calcium naturel choisi parmi la craie, le marbre, la calcite, ou leurs mélanges.
- Selon l'invention, la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses formées à l'étape b) sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de 1 % à 50 % en poids d'au moins un liant, et plus préférentiellement de 5 % à 20 % en poids d'au moins un liant.
- La ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses formées à l'étape b) sont également caractérisées en ce que le liant est choisi parmi les latex semi-cristallins, préférentiellement parmi les émulsions de cires de polyéthylène ou les copolymères sous leur forme neutralisée du polyéthylène avec d'autres unités monomères tels que l'acide acrylique ou d'autres monomères ou leurs mélanges, ou parmi les latex en émulsion ou les solutions de liants solubles tels que l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle, l'amidon, la caséine, les protéines, la carboxyméthylcellulose (CMC), l'éthylhydroxyéthylcellulose (EHEC) ou autres, ou leurs mélanges.
- Selon cette variante, les latex semi-cristallins sont choisis préférentiellement parmi les émulsions de cire de polyéthylène ou les copolymères sous leur forme neutralisée du polyéthylène avec d'autres unités monomères tels que l'acide acrylique ou d'autres monomères ou leurs mélanges, et les latex en émulsion sont choisis préférentiellement parmi les copolymères d'esters acryliques.
- Selon l'étape c) du procédé selon l'invention, la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) et la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) sont ensuite co broyées, afin d'obtenir une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes, comprenant au moins une matière inorganique et au moins un liant.

9

Selon l'étape d) du procédé selon l'invention, la suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à l'étape c) est ensuite co-broyée avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses comprenant au moins un liant.

5

La Demanderesse a pu observer que les liants s'adsorbent à la surface des matières minérales, créant ainsi des liaisons chimiques et physiques caractéristiques de particules auto-liantes, sans avoir recours à un agent dispersant ou un tiers additif, comme l'illustrent les figures des différents exemples.

10

Le procédé de co broyage est réalisé par toutes les techniques bien connues de l'homme du métier.

15

Selon l'invention, la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d) est caractérisée en ce que le ratio entre les matières inorganiques et les liants contenus dans la suspension obtenue est compris entre 99 et 1 exprimé en parts de poids, et plus préférentiellement entre 70 et 30 exprimé en parts de poids.

20

De manière préférentielle, la composition de ladite suspension aqueuse est comprise entre 5 % et 80 % en poids de matières inorganiques, entre 1 % et 30 % en poids de liants, et entre 19 % et 94 % en poids d'eau. Plus préférentiellement, ladite suspension aqueuse contient entre 20 % et 40 % en poids de matières inorganiques, entre 5 % et 20 % en poids de liants, et entre 40 % et 75 % en poids d'eau.

25

De plus, selon une variante du procédé selon l'invention, une forme préférentielle de la suspension aqueuse formée à l'étape c) ou à l'étape d), est caractérisée en ce que les particules pigmentaires auto-liantes ont un diamètre moyen de particules compris entre 0,1 μm et 10 μm , et préférentiellement entre 0,1 μm et 2 μm , mesurée au moyen d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.

30

Cette suspension ou dispersion aqueuse obtenue à l'étape c) du procédé selon l'invention est auto-liante, telle que le démontre l'exemple 1.

Une variante possible du procédé selon l'invention se caractérise en ce qu'après l'étape c) ou l'étape éventuelle d), suivent les deux étapes :

- f) d'augmentation de la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par concentration thermique ou mécanique ;
- 5 g) de dispersion de la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) par la mise en œuvre d'au moins un agent dispersant et/ou d'au moins un agent mouillant.

Selon cette variante, ledit ou lesdits agents dispersants sont sélectionnés parmi les polymères et/ou les copolymères acryliques ou vinyliques ou allyliques, tels que par
10 exemple les homopolymères ou les copolymères, dans leur forme totalement acide ou partiellement neutralisés ou totalement neutralisés, par des agents de neutralisation contenant des cations monovalents ou polyvalents ou des amines ou leurs mélanges, d'au moins un des monomères tels que les acides acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, l'anhydride maléique ou l'acide isocrotonique,
15 aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, l'acide angélique, et/ou leurs esters respectifs comme les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, d'aryle, d'alkylaryle, d'arylalkyle et en particulier comme l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acrylamide et/ou le méthacrylamide, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le chlorure ou le sulfate de méthacrylamido propyle triméthyle ammonium, le chlorure d'éthyle ou le sulfate de méthacrylate de triméthyle ammonium, ainsi que leurs homologues acrylate et
20 acrylamide, quaternisés ou non, et/ou le chlorure de diméthylallyle, la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alpha-méthyl-styrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinylméthylether, l'allylamine.

Ce ou ces agents dispersants peuvent aussi être choisis parmi au moins un desdits
30 monomères ou leurs mélanges, polymérisés en présence d'au moins une matière minérale.

En outre, il faut noter que l'optimisation du poids moléculaire de cet ou de ces agents dispersants dépend de leur nature chimique.

/8

En outre, ladite dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contient entre 0,01 % et 2 % en poids d'agents dispersants.

5 Selon cette variante, la dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contient entre 0,01 % et 5 % en poids d'agents de mouillage.

10 Dans une dernière étape e) du procédé selon l'invention, la suspension ou la dispersion aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d) peut être séchée, de manière à obtenir des particules pigmentaires auto-liantes sous forme sèche, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, et éventuellement au moins un agent dispersant et au moins un agent de mouillage.

15 Cette étape est réalisée par toute méthode de séchage connue, et préférentiellement par une méthode de séchage par atomisation en milieu dilué.

20 Dans le procédé selon l'invention, le résultat de l'étape e) consiste en des particules pigmentaires auto-liantes sous forme sèche, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 70 % et 97,5 % en poids de matières inorganiques, et entre 2,5 % et 30 % en poids de liants, et plus préférentiellement entre 85 % et 95 % en poids de matières inorganiques et entre 5 % et 15 % en poids de liants.

25 De plus, dans une variante et selon une forme préférée, le diamètre moyen desdites particules pigmentaires auto-liantes est compris entre 5 µm et 100 µm, et plus préférentiellement entre 10 µm et 30 µm, mesuré au moyen d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.

30 L'invention va maintenant être illustrée à travers des exemples qui ne sauraient en limiter la portée.

Exemple 1

35 Cet exemple concerne le procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir de marbre et de deux suspensions de liants.

9/

Pour ce faire, la première étape a) du procédé consiste à former une suspension aqueuse de 1000 grammes en poids sec de marbre ayant un diamètre de particule moyen de 0,8 μm en mettant en suspension le marbre dans l'eau à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

5

On effectue ensuite l'étape b) du procédé par dilution d'une suspension aqueuse de liant Acronal™ S728 commercialisé par la société BASF jusqu'à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

10 L'étape c) est réalisée par introduction successive de la suspension de marbre et la suspension de liant dans un broyeur du type Dyno-Mill™ avec un cylindre fixe, un impulseur tournant, et dont le corps broyant consiste en des billes de verre avec un diamètre compris entre 1,0 mm et 1,4 mm.

15 Après 16 minutes de broyage, on procède ensuite à l'étape d) par ajout dans le broyeur d'une deuxième suspension aqueuse de liant obtenue par dilution, jusqu'à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 % du Polygen™ WE4 commercialisé par la société BASF.

20

Le volume total occupé par le corps broyant est égal à 460 cm^3 alors que son poids est égal à 820 g.

La chambre de broyage a un volume de 600 cm^3 .

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 m.s^{-1} .

25 La suspension de carbonate de calcium est recyclée à un taux de 33 litres / heure.
La température durant chaque test de broyage est maintenue approximativement à 25 C.

30 A la fin du broyage (85 minutes), un échantillon de la suspension obtenue de particules pigmentaires auto-liantes est retiré dans un flacon. La granulométrie de la suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et est telle que 85 % des particules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 1 μm .

20

Le produit ainsi obtenu est une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium égale à 20 %, un diamètre moyen de particules égal à 0,5 µm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S, et un ratio marbre / Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 égal à 100 / 9,5 / 0,5 en parts en poids de matière sèche.

Dans cet exemple, l'illustration de la différence entre le couplage minéral-liant des particules pigmentaires auto-liantes d'une part, et pour un simple mélange d'autre part, est illustrée en utilisant un appareil d'analyse thermique différentielle (ATD) TGA/SDTA 851e, commercialisé par la société METTLER TOLEDO™. Les conditions de chauffage étant : une montée en température de 5 °C par minute, de 25 C à 350 °C.

En comparaison, on a réalisé les mêmes mesures sur les produits purs (marbre et liant).

La figure 1 illustre la différence entre le couplage minéral-liant des particules pigmentaires auto-liantes selon l'invention, et un simple mélange minéral-liant.

Pour démontrer l'aptitude au caractère auto-liant des particules pigmentaires ainsi obtenues, des comprimés ont été formulés au moyen d'un procédé de filtration par membrane.

On utilise un appareil du type filtre-pressé à haute pression, fabriqué à partir d'un tube creux en acier. Ledit tube est fermé en haut par un couvercle et contient en bas la membrane de filtration.

On introduit alors un volume de 80 ml soit d'une suspension contenant uniquement la matière inorganique (et qui sert à fabriquer les échantillons de référence) soit d'une suspension selon l'invention (et qui sert à fabriquer les échantillons à tester).

On applique alors une pression constante de 15 bars qui permet d'éliminer l'eau, jusqu'à obtenir un comprimé ayant une épaisseur de 20 mm.

Les échantillons sont ensuite séchés à l'air libre pendant 1 semaine.

14

Le dispositif et la méthode utilisés sont décrits en détails dans le document « Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid update capacity » (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, pp. 91-102),

- 5 Les blocs solides quasi-cylindriques de particules pigmentaires ont été broyés en utilisant un broyeur à disque (Jean Wirtz, Phoenix 4000) sous forme d'échantillons à la forme de disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur approximative 15 mm. La procédure est décrite dans le document « Fluid transport into porous coating structures : some novel findings » (Tappi Journal, 83 (5), 2000, pp. 77-78).

10

Les échantillons obtenus ont subi un test de résistance à l'écrasement sur une machine de tension Zwick-Roell avec une unité de contrôle WN158988 utilisant un système tige/plat (avec un bout semisphérique). La force de la cellule est de 20 kN.

- 15 Les échantillons sont écrasés à une vitesse de 3 mm.min⁻¹ sur une longueur de 10 mm. Les valeurs de la force pour une déformation de 2 mm sont illustrées sur la figure 2 pour cet exemple et les exemples suivants.

- La figure 2 illustre le pouvoir auto-liant pour les particules pigmentaires auto-liantes selon l'invention: mesure de la force lors du test à l'écrasement pour une déformation de 2 mm pour :

20

- des échantillons d'une suspension de particules pigmentaires auto-liantes selon l'invention,
- 25 - des échantillons formulés selon la méthode décrite dans l'exemple 1 à partir d'une suspension aqueuse contenant uniquement la matière minérale utilisée dans l'invention (2)

- 30 La figure 2 démontre clairement que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules pigmentaires auto-liantes, où les forces de cohésion interparticulaires entre les particules minérales sont beaucoup plus élevées que dans le cas de la matière minérale initiale. On observe ce phénomène pour l'exemple 1, mais aussi pour les exemples 2 à 4 qui vont être décrits ultérieurement.

21

12

Les tableaux 1 et 1 bis indiquent la répartition granulométrique des particules selon l'invention, et des particules minérales initiales.

5		Taille de particules (µm)	Quantité de particules en volume (%) (1)	Quantité de particules en volume (%) (2)
		< 71	100	100
		< 45	100	100
10		< 25	100	100
		< 10	100	99
		< 5	100	96
15		< 2	98	84
		< 1	85	59
		< 0.7	71	
		< 0.5	52	24
20		< 0.2	4	6
		< 0.1	0	1

Tableau 1 : répartition granulométrique telle que mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ dans le cas de la suspension de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1), à l'aide d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS dans le cas de la suspension de matière inorganique de départ (2).

30		1	2
	D ₅₀ (%)	0,48	0,85
	D ₉₀ (%)	1,21	-

13

Tableau 1 bis : valeur des paramètres D_{50} (%) et D_{90} (%) (mesures du diamètre pour lequel respectivement 50 % et 90 % en volume des particules possèdent un diamètre inférieur ou égal à cette valeur pour :

- 5
- les particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1)
 - la matière inorganique de départ (2)

10 Les tableaux 1 et 1 bis démontrent une réduction notable des tailles de particules, dans le cas des particules pigmentaires auto-liantes obtenues selon l'invention, par rapport à la matière inorganique initiale.

Exemple 2

15

Cet exemple concerne le procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir de marbre et d'un liant styrène-butadiène.

20 Pour cela, la première étape a) du procédé consiste à former une suspension aqueuse de marbre ayant un diamètre moyen de particules de 0,85 μm , en mettant en suspension le marbre dans l'eau à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

25 Pour la deuxième étape b) du procédé, on utilise une suspension aqueuse de liant DL 966 de DOW CHEMICALS à une teneur en poids de 50 %.

25

Ensuite, on procède à l'étape c) du procédé en co-broyant la suspension de marbre obtenue à l'étape a) avec la suspension de liant obtenue à l'étape b) avec le même matériel que celui utilisé dans l'exemple 1.

30 A la fin du broyage (30 minutes), un échantillon de la suspension obtenue de particules pigmentaires auto-liantes est retiré dans un flacon. La granulométrie de la suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et est telle que 75 % des particules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 1 μm .

14

Le produit ainsi obtenu est une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium égale à 21 %, un diamètre moyen de particules égale à 0,65 µm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et un ratio carbonate de calcium / liant égal à 100 / 10 en parties en poids.

Le pouvoir liant desdites particules a été mesuré par un test d'écrasement selon la méthode décrite dans l'exemple 1, et est illustré sur la figure 2. Celle-ci démontre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules pigmentaires auto-liantes, où les forces de cohésion interparticulaires entre les particules minérales sont beaucoup plus élevées que dans le cas de la matière minérale initiale.

Les tableaux 2 et 2 bis indiquent la répartition granulométrique des particules selon l'invention, et des particules minérales initiales.

Taille de particules (µm)	Quantité de particules en volume (%) (1)	Quantité de particules en volume (%) (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

Tableau 2 : répartition granulométrique telle que mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ dans le cas de la suspension de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon

l'invention (1), à l'aide d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS dans le cas de la suspension de matière inorganique de départ (2)

5

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

10

Tableau 2 bis : valeur des paramètres D₅₀ (%) et D₉₀ (%) (mesures du diamètre pour lequel respectivement 50 % et 90 % en volume des particules possèdent un diamètre inférieur ou égal à cette valeur) pour :

- les particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1)
- la matière inorganique de départ (2)

15

Les tableaux 2 et 2 bis démontrent une réduction notable des tailles de particules, dans le cas des particules pigmentaires auto-liantes obtenues selon l'invention, par rapport à la matière inorganique initiale.

20

Exemple 3

25

Cet exemple concerne le procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium précipité (PCC) et de deux suspensions de liants.

30

Pour ce faire, la première étape du procédé a) consiste à réaliser une suspension aqueuse de carbonate de calcium précipité ayant un diamètre moyen de 1,8 µm, en mettant en suspension le carbonate de calcium précipité dans l'eau à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

Pour la deuxième étape b) du procédé, on utilise une première suspension aqueuse de liant Acronal™ S728 commercialisé par la société BASF à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 % et une deuxième suspension aqueuse de liant Polygen™

16

WE4 commercialisé par la société BASF à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

5 Ensuite, les trois suspensions sont co-broyées avec le même matériel que celui de l'exemple 1.

10 A la fin du broyage (30 minutes), un échantillon de la suspension obtenue de particules pigmentaires auto-liantes est retiré dans un flacon. La granulométrie de la suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et est telle que 83 % des particules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 1 µm.

15 Le produit ainsi obtenu est une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium précipité égale à 20 %, un diamètre moyen de particules égale à 0,53 µm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et un ratio PCC / Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 égal à 100 / 9,5 / 0,5 en parts en poids de matière sèche.

20 Le pouvoir liant desdites particules a été mesuré par un test d'écrasement selon la méthode décrite dans l'exemple 1, et est illustré sur la figure 2. Celle-ci démontre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules pigmentaires auto-liantes, où les forces de cohésion interparticulaires entre les particules minérales sont beaucoup plus élevées que dans le cas de la matière minérale initiale.

25 Les tableaux 3 et 3 bis indiquent la répartition granulométrique des particules selon l'invention, et des particules minérales initiales.

17

Taille de particules (µm)	Quantité de particules en volume (%) (1)	Quantité de particules en volume (%) (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

5 **Tableau 3 : répartition granulométrique telle que mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ dans le cas de la suspension de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1), à l'aide d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS dans le cas de la suspension de matière inorganique de départ (2)**

10

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

15 **Tableau 3 bis : valeur des paramètres D₅₀ (%) et D₉₀ (%) (mesures du diamètre pour lequel respectivement 50 % et 90 % en volume des particules possèdent un diamètre inférieur ou égal à cette valeur) pour :**

- les particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1)
- 20 - la matière inorganique de départ (2)

Les tableaux 3 et 3 bis démontrent une réduction notable des tailles de particules, dans le cas des particules pigmentaires auto-liantes obtenues selon l'invention, par rapport à la matière inorganique initiale.

5

Exemple 4

10 Cet exemple concerne le procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir d'un mélange de talc et de dioxyde de titane et d'une solution de liants obtenue par mélange d'amidon et d'alcool polyvinylique.

15 Pour ce faire, la première étape a) du procédé selon l'invention consiste à réaliser une suspension aqueuse de talc ayant un diamètre moyen de 13 μm et de dioxyde de titane ayant un diamètre moyen inférieur à 0,2 μm , en mettant en suspension le talc et le dioxyde de titane (dans un rapport 1:1 en poids sec) dans l'eau à une teneur en poids de matière sèche égale à 48 %.

20 L'étape b) du procédé selon l'invention est effectuée en diluant une suspension aqueuse d'alcool polyvinylique Mowiol™ 4-88 commercialisé par la société OMYA Peralta jusqu'à une teneur en poids de matière sèche égale à 34 %, sous agitation pendant 20 minutes et à une température de 90 °C et en préparant une solution d'amidon à une teneur en matière sèche égale à 22 % sous agitation pendant 20
25 minutes et à une température de 90 °C.

Ensuite, la suspension résultante est co-broyée avec le même matériel que dans l'exemple 1.

30 A la fin du broyage (30 minutes), un échantillon de la suspension obtenue de particules pigmentaires auto-liantes est retiré dans un flacon. La granulométrie de la suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et est telle que 28 % des particules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 1 μm .

18

Le produit ainsi obtenu est une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes possédant une teneur en poids de matière sèche en talc et dioxyde de titane égale à 37 %, un diamètre moyen de particules égale à 46 µm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et un ratio talc et dioxyde de titane / liants polymériques égal à 100 / 10 en parties en poids.

Le pouvoir liant desdites particules a été mesuré par un test d'écrasement selon la méthode décrite dans l'exemple 1, et est illustré sur la figure 2. Celle-ci démontre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules pigmentaires auto-liantes, où les forces de cohésion interparticulaires entre les particules minérales sont beaucoup plus élevées que dans le cas de la matière minérale initiale.

Les tableaux 4 et 4 bis indiquent la répartition granulométrique des particules selon l'invention, et des particules minérales initiales.

Taille de particules (µm)	Quantité de particules en volume (%) (1)	Quantité de particules en volume (%) (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

Tableau 4 : répartition granulométrique telle que mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ dans le cas de la suspension de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon

20

l'invention (1), à l'aide d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS dans le cas de la suspension de matière inorganique de départ (2)

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

10 **Tableau 4 bis : valeur des paramètres D₅₀ (%) et D₉₀ (%) (mesures du diamètre pour lequel respectivement 50 % et 90 % en volume des particules possèdent un diamètre inférieur ou égal à cette valeur) pour :**

- les particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1)
- 15 - la matière inorganique de départ (2)

20 Les tableaux 4 et 4 bis démontrent une réduction notable des tailles de particules, dans le cas des particules pigmentaires auto-liantes obtenues selon l'invention, par rapport à la matière inorganique initiale.

Exemple 5

25 Cet exemple illustre une variante du procédé de préparation selon l'invention de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir de marbre et de deux suspensions de liants.

30 Pour ce faire, on réalise avec le même matériel et les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1, la suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes de l'exemple 1, possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium égale à 20 %, un diamètre moyen de particules égal à 0,50 µm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S, et un ratio marbre /Acronal™-S728 / Polygen™ WE4 égal à 100/9,5/0,5 en parts en poids de matière sèche.

71

Une fois obtenue cette suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes, on introduit cette suspension dans une centrifugeuse de type Rouan YXY tournant à une vitesse de 5500 tour/min afin d'en augmenter sa concentration en matière sèche.

Après 6 minutes de centrifugation, la suspension aqueuse obtenue a une teneur en
5 matière sèche égale à 58 %.

Une fois obtenue, cette suspension aqueuse concentrée de particules pigmentaires auto-liantes, on réalise la dispersion de cette suspension à l'aide d'un agitateur Pendraulik™ tournant à une vitesse égale à 3000 tours/min et en ajoutant
10 consécutivement 0,5 % en poids sec par rapport au poids sec de particules pigmentaires d'un agent de mouillage, copolymère styrène / acrylate de butyle / acide méthacrylique / acide acrylique et 0,1 % en poids sec par rapport au poids sec de particules pigmentaires d'un agent dispersant, copolymère acide acrylique / anhydride maléique, puis la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une concentration en matière
15 sèche égale à 55 %.

La viscosité Brookfield™ obtenue est alors égale à 106 mPa.s à 100 tours/min.

20

Exemple 6

Cet exemple illustre encore une autre variante du procédé selon l'invention.

25 Pour ce faire, on réalise avec le même matériel et les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1, la suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes de l'exemple 1, possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium égale à 20 %, un diamètre moyen de particules égal à 0,50 µm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S, et un ratio marbre /Acronal™ S728 / Polygen™ WE4
30 égal à 100/9,5/0,5 en parts en poids de matière sèche.

Une fois réalisée cette suspension de particules pigmentaires auto-liantes, on met en œuvre un filtre presse afin d'augmenter la concentration en matière sèche de la suspension jusqu'à une valeur égale à 65,4 %.

Une fois obtenue cette suspension aqueuse concentrée de particules pigmentaires auto-liantes, on réalise la dispersion de cette suspension à l'aide d'un agitateur Pendraulik™ tournant à une vitesse égale à 3000 tours/min et en ajoutant consécutivement 0,17 % en poids sec, par rapport au poids sec de particules pigmentaires, d'un agent mouillant (Tamol™ NN9104) et 0,59 % en poids sec, par rapport au poids sec de particules pigmentaires, d'un agent dispersant (Coatex P70).

5

La viscosité Brookfield™ mesurée après 14 jours de stockage, est égale à 1630 mPa.s à 100 tours/min.

10

25

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, comprenant les étapes suivantes :
- 10 a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c)
- b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c)
- 15 c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de manière à obtenir une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes
- d) éventuellement co-broyer la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant
- 20 e) éventuellement sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d)
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la ou les suspensions aqueuses de matières inorganiques formées à l'étape a) contiennent de 1 % à 80 % en poids sec de matières inorganiques.
- 25 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que la ou les suspensions aqueuses de matières inorganiques formées à l'étape a) contiennent de 15 % à 60 % en poids sec de matières inorganiques.
- 30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ladite ou lesdites suspensions aqueuses de matières inorganiques formées à l'étape a) contiennent une ou plusieurs matières inorganiques.

74

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ladite ou lesdites matières inorganiques sont choisies parmi les oxydes métalliques, les hydroxydes, les sulfites, les silicates et les carbonates, telles que le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin le talc, le gypse, le dioxyde de titane, le blanc satin ou le trihydroxyde d'aluminium et leurs mélanges.
6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que ladite ou lesdites matières inorganiques sont choisies parmi des carbonates de calcium sous forme naturelle ou sous forme précipitée ou leurs mélanges.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que ladite ou lesdites matières inorganiques sont un carbonate de calcium naturel choisi parmi la craie, le marbre, la calcite, ou leurs mélanges.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant formées à l'étape b) contiennent de 1 % à 50 % en poids d'au moins un liant, et plus préférentiellement de 5 % à 20 % en poids d'au moins un liant.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le ou les liants de l'étape b sont choisis parmi les latex semi-cristallins, ou parmi les latex en émulsion ou les solutions de liants solubles tels que l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle, l'amidon, la caséine, les protéines, la carboxyméthylcellulose (CMC), l'éthylhydroxyéthylcellulose (EHEC), ou leurs mélanges.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que les latex semi-cristallins sont choisis préférentiellement parmi les émulsions de cires de polyéthylène ou les copolymères sous leur forme neutralisée du polyéthylène avec d'autres unités monomères tels que l'acide acrylique ou d'autres monomères ou leurs mélanges.
11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que les latex en émulsion sont choisis parmi les copolymères d'esters acryliques.

~~28~~

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la suspension formée à l'étape c) possède un ratio entre les matières inorganiques et les liants contenus dans la suspension obtenue compris entre 99 et 1 exprimé en parts de poids.
- 5
13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que le ratio entre les matières inorganiques et les liants contenus dans la suspension obtenue est compris entre 70 et 30 exprimé en parts de poids.
- 10
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que les particules pigmentaires auto-liantes ainsi formées ont un diamètre moyen de particules compris entre 0,1 µm et 10 µm mesuré au moyen d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.
- 15
15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que les particules pigmentaires auto-liantes ainsi formées ont un diamètre moyen de particules compris entre 0,1 µm et 2 µm, mesuré au moyen d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.
- 20
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 25
- a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c)
- b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c)
- 30
- c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de manière à obtenir une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes
- d) éventuellement co-broyer la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant

26

- f) augmenter la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par une méthode de concentration thermique ou mécanique,
- g) disperser la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou au moins un agent mouillant.

5

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le ou les agents dispersants sont choisis parmi les polymères et/ou les copolymères acryliques ou vinyliques ou allyliques, tels que les homopolymères ou les copolymères, dans leur forme totalement acide ou partiellement neutralisés ou totalement neutralisés, par des agents de neutralisation contenant des cations monovalents ou polyvalents ou des amines ou leurs mélanges, d'au moins un des monomères tels que les acides acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, l'anhydride maléique ou l'acide isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, l'acide angélique, et/ou leurs esters respectifs comme les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, d'aryle, d'alkylaryle, d'arylalkyle et en particulier comme l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acrylamide et/ou le méthacrylamide, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le chlorure ou le sulfate de méthacrylamido propyle triméthyle ammonium, le chlorure d'éthyle ou le sulfate de méthacrylate de triméthyle ammonium, ainsi que leurs homologues acrylate et acrylamide, quaternisés ou non, et/ou le chlorure de diméthylallyle, la vinyldiméthylolone, le vinyldiméthylolactame, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinyldiméthylether, l'allylamine ou choisis parmi au moins un desdits monomères ou leurs mélanges, polymérisés en présence d'au moins une matière minérale.

18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce qu'on ajoute de 0,01 % à 2 % en poids d'au moins un agent dispersant.

19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on ajoute de 0,01 % à 5 % en poids d'au moins un agent de mouillage.

20. Suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le procédé selon une des revendications 1 à 15.
- 5 21. Suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, obtenue par le procédé selon une des revendications 1 à 15, et caractérisée en ce qu'elle est auto-liante.
- 10 22. Suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisée en ce qu'elle contient entre 5 % et 80 % en poids de matières inorganiques, entre 1 % et 30 % en poids de liants, et entre 19 % et 94 % en poids d'eau, et préférentiellement, en ce qu'elle contient entre 20 % et 40 % en poids de matières inorganiques, entre 5 % et 20 % en poids de liants, et entre 40 % et 75 % en poids d'eau.
- 15 23. Dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le procédé selon une des revendications 16 à 19.
- 20 24. Dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, obtenue par le procédé selon une des revendications 16 à 19, et caractérisée en ce qu'elle est auto-liante.
- 25 25. Dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisée en ce qu'elle contient entre 5 % et 80 % en poids de matières inorganiques, entre 1 % et 30 % en poids de liants, entre 19 % et 94 % en poids d'eau, entre 0,01 % et 2 % en poids d'au moins un agent dispersant et/ou entre 0,01 % et 5 % en poids d'au moins un agent de mouillage, et préférentiellement en ce qu'elle contient entre 20 % et 40 % en poids de matières inorganiques, entre 5 % et 20 % en poids de liants, entre 40 % et 75 % en poids d'eau, entre 0,01 % et 2 % en poids d'au moins un agent dispersant et/ou entre 0,01 % et 5 % en poids d'au moins un agent de mouillage.
- 30

28

26. Procédé selon une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que les particules pigmentaires auto-liantes formées à l'étape e) contiennent de 70 % à 97,5 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 2,5 % à 30 % en poids d'au moins un liant.
- 5
27. Procédé selon la revendication 26 caractérisé en ce que les particules pigmentaires auto-liantes formées à l'étape e) contiennent de 85 % à 95 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 5 % à 15 % en poids d'au moins un liant.
- 10
28. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 et selon l'une des revendications 26 ou 27 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules pigmentaires auto-liantes formées à l'étape e) est compris entre 5 µm et 100 µm tel que mesuré à partir d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.
- 15
29. Procédé selon la revendication 28 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules pigmentaires auto-liantes formées à l'étape e) est compris entre 10 µm et 30 µm tel que mesuré à partir d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.
- 20
30. Particules pigmentaires auto-liantes, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, obtenues par le procédé selon l'une des revendications 1 à 19 et 26 à 29, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 70 % à 97,5 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 2,5 % à 30 % en poids d'au moins un liant, et préférentiellement en ce qu'elles contiennent entre 85 % et 95 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 5 % à 15 % en poids d'au moins un liant.
- 25

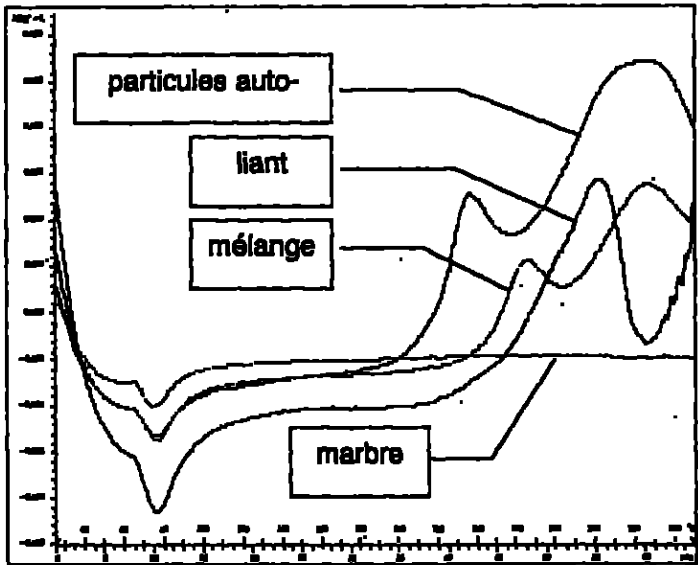


FIG. 1

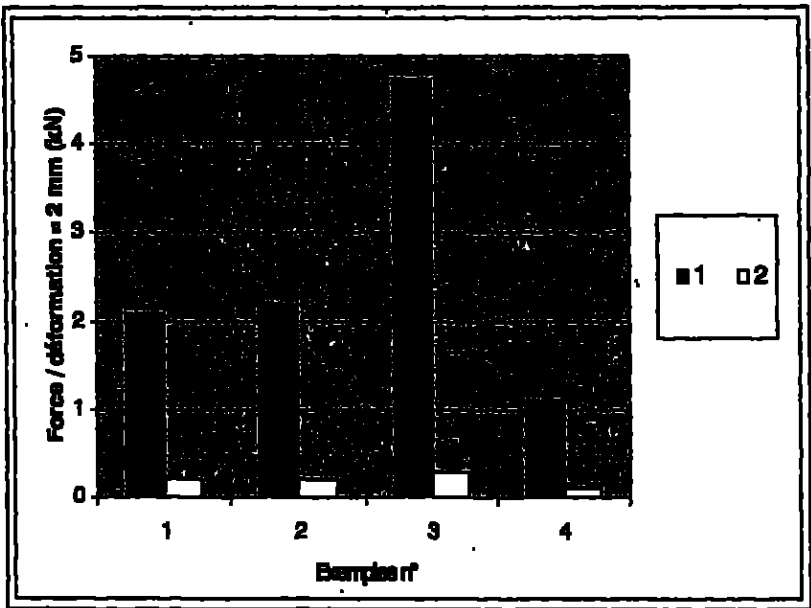


FIG. 2

SSA

✓

**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, confieren 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
20 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.

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

30 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 composites.

35 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.

5 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.

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

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 15 conexiones físicas como interacciones ácido base entre las materias inorgánicas y los ligantes poliméricos e interacciones de Lifshitz / van der Waals.

De acuerdo con este concepto, el documento WO 93/11183 describe un proceso para preparar dispersiones acuosas estables formando dos suspensiones acuosas de materias 20 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.

25 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 espaciamiento necesario entre 30 las partículas inorgánicas para conferir opacidad y brillo al producto final. El proceso se caracteriza en que el látex preparado por polimerización en emulsión es mezclado a 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 35 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.

5 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.

10 Con respecto al arte 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
15 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.

25 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.

30 Además y de manera sorprendente, los ligantes no pegan y no bloquean el molidor, de tal modo que la suciedad del equipo pueda 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.

5 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.

10

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:

- 15 a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos una materia inorgánica e introducirla(s) en un molidor en vista de 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 en vista de la etapa c),
- 20 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).

25 Según la invención, la suspensión acuosa formada en la etapa a) está caracterizada en que ésta contiene del 1 % al 80 % en peso seco de materias inorgánicas, y más preferentemente del 15 % al 60 % en peso seco de materias inorgánicas.

30 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, ésta contiene carbonato de calcio, en forma natural o bajo 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.

35

Según la invención, la o las soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas formadas en la etapa b) están caracterizadas en 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 en 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.

10

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

20

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.

25

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.

30

La Solicitadora 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.

35

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

5 Según la invención, la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d) se caracteriza en 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.

10 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.

15 Además, según una variante del proceso según la invención, una forma preferencial de la suspensión acuosa formada en la etapa c) o en la etapa d), se caracteriza en 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.

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

25 Una variante posible del proceso según la invención se caracteriza en que después de la etapa c) o de 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 utilización de al menos un agente dispersante y/o de al menos un agente humectante.

30 Según esta variante, dicho o dichos agentes dispersantes están seleccionados entre los polímeros y/o los copolímeros acrílicos o vinílicos o alílicos, como por ejemplo homopolímeros o los copolímeros, en su forma totalmente ácida o parcialmente neutralizados o totalmente neutralizados, por agentes de neutralización que contienen
35 cationes monovalentes o polivalentes o aminas o sus mezclas, de al menos uno de los

monómeros como los ácidos acrílico y/o metacrílico, itacónico, crotonico, fumárico, el anhídrido maléico o el ácido isocrotonico, aconítico, mesacónico, sinápico, undecilénico, el ácido angélico, y/o sus ésteres respectivos, como los acrilatos o metacrilatos de alquil, de aril, de alquilaril, de arilalquil 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 dimetildialile, la vinilpirrolidona, el vinilcaprolactama, el diisobutileno, el acetato de vinilo, el estireno, el alfa-metil-estireno, el estirenosulfonato de sodio, el vinilmetileter, 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.

Además, se debe anotar que la optimización del peso molecular de este o de estos agentes dispersantes dependen 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.

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 contiene al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, y eventualmente al menos un agente dispersante y al menos un agente de mojado.

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

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 en 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.

5

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.

10

La invención se ilustra a continuación por ejemplos que limitan su alcance.

15

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.

20

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

25

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 %.

30

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.

- 5 El volumen total ocupado por el cuerpo molidor es igual a 460 cm³ mientras que su peso es igual a 820 g.

La cámara de molienda tiene un volumen de 600 cm³.

La velocidad circunferencial del molidor es de 10 m.s⁻¹.

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

- 10 La temperatura durante cada test de molienda es mantenida aproximadamente a 25 °C.

- 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.
- 15

- 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 una ratio mármol / Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 igual a 100 / 9,5 / 0,5 en partes en peso de materia seca.
- 20

- 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.
- 25

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

18

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.

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

10 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 una suspensión que contiene únicamente la materia inorgánica (y que sirve para fabricar las muestras de referencia), es decir una suspensión según la invención (y que sirve para fabricar las muestras a probar).
15 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 son luego secadas al aire libre durante 1 semana.

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),
20

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

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
30 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.
35

✓

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:

- 5
- 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)

10

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.

15

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

20 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).

30 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:

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

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.

5

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.

10

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

15

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

20

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.

25

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 .

30

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 una ratio carbonato de calcio / ligante igual a 100 / 10 en partes en peso.

El poder ligante de dichas partículas se ha medido por un test de aplastamiento según el método descrito en el ejemplo 1, y es ilustrado en la figura 2. Éste 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.

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: 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)

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:

- 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.

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 de 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 de un contenido en peso de materia seca igual al 20 % y una segunda suspensión acuosa de ligante Polygen™ WE4 comercializado por la sociedad BASF de un contenido en peso de materia seca igual al 20 %.

Posteriormente, las tres suspensiones son comolidas 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

50 50

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 .

- 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 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 una ratio PCC / Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 igual a 100 / 9,5 / 0,5 en partes en peso de
- 10 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 es ilustrado en la figura 2. Éste demuestra que el proceso según la invención permite obtener partículas pigmentarias autoligantes, donde
- 15 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.

✓

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

5 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 MICROMERTICS en el caso de la suspensión de materia inorgánica de inicio (2)

15 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:

- 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.

5

Ejemplo 4

10 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.

15 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 de un contenido en peso de materia seca igual al 48 %.

20 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 de un contenido en materia seca igual al 22 % agitando durante 20 minutos y a una temperatura de 90 °C.

25 Posteriormente, la suspensión resultante es comolida con el mismo material que en el ejemplo 1.

30 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 .

35 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 una ratio talco y dióxido de titanio / ligantes poliméricos igual a 100 / 10 en partes en peso.

5 El poder ligante de dichas partículas se ha medido por un test de aplastamiento según el método descrito en el ejemplo 1, y es ilustrado en la figura 2. Éste 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.

10

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

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

15 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)

20

- 5
- Cuadro 4 bis:** valor de los parámetros D_{50} (%) y D_{90} (%) (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:

 - las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas a partir del proceso según la invención (1)
- 10
- 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.

15

Ejemplo 5

20

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

25

Para ello, se realiza con el mismo material y las mismas condiciones operatorias que en el ejemplo 1, la suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes del ejemplo 1, que posea 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 una ratio mármol /Acronal™ S728 / Poligen™ WE4 igual a 100/9,5/0,5 en partes de peso de materia seca.

30

Una vez obtenida esta suspensión acuosa de partículas pigmentarios autoligantes, se introduce esta suspensión en una centrifugadora de tipo Rouan YXY girando a una velocidad de 5500 vueltas/min con el fin de aumentar su concentración en materia seca. Después de 6 minutos de centrifugación, la suspensión acuosa obtenida tiene un

35

contenido en materia seca igual al 58 %.

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 3000 vueltas/min y añadiendo consecutivamente 0,5 % en peso seco con respecto al peso seco de partículas pigmentarias de un agente de humectación, 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, luego la cantidad de agua necesaria para obtener una concentración en materia seca igual al 55 %.

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

15

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra aún otra variante del proceso según la invención.

20 Para ello, se realiza con el mismo material y las mismas condiciones operatorias que en el ejemplo 1, la suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes del ejemplo 1, que posea 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 una ratio mármol / Acronal™ S728 / poligen™ WE4 igual a 100/9,5/0,5 en partes de peso de materia seca.

25

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

30

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 3000 vueltas/min y añadiendo consecutivamente 0,17 % en peso seco, con respecto al peso seco de partículas

5b 5

2

pigmentarios, de un agente humectante (Tamol™ NN9104) y 0,59 % en peso seco, con respecto al peso seco de partículas pigmentarias, de un agente dispersante (Coatex P70).

5 La viscosidad Brookfield™ medida después de 14 días de almacenamiento, es igual a 1630 mPa.s a 100 vueltas/min.

REIVINDICACIONES

5

1. Proceso de preparación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas , que incluye las etapas siguientes:

- 10 a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos una materia inorgánica e introducirla(s) en un molidor en vista de 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 en vista de la etapa c)
- 15 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
- 20 e) eventualmente secar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) o en la etapa d)

2. Proceso según la reivindicación 1 caracterizado en que la o las suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen del 1 % al 80 % en peso seco de materias inorgánicas.

25

3. Proceso según la reivindicación 2 caracterizado en que la o las suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen del 15 % al 60 % en peso seco de materias inorgánicas.

30

4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado en que dicha o dichas suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen una o varias materias inorgánicas.

5. Proceso según la reivindicación 4 caracterizado en que 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 en que dicha o dichas materias inorgánicas se eligen entre carbonatos de calcio bajo forma natural o bajo forma precipitada o sus mezclas.
7. Proceso según la reivindicación 6 caracterizado en que 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 en que 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.
9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado en que 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.
10. Proceso según la reivindicación 9 caracterizado en que 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 en que los látex en emulsión se eligen entre los copolímeros de ésteres acrílicos.

12. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11 caracterizado en que 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.
- 5
13. Proceso según la reivindicación 12 caracterizado en que 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.
- 10
14. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado en que 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
15. Proceso según la reivindicación 14 caracterizado en que 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.
- 20
16. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15 caracterizado en que incluye las etapas siguientes:
- 25
- a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos una materia inorgánica e introducirlas en un molidor en vista de la etapa c)
 - b) formar o tomar una o varias soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante e introducirlas en un molidor en vista de la etapa c)
 - c) comoler la o las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa a) con la o las
 - 30 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)
 - 35 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 humectante.

- 5 17. Proceso según la reivindicación 16, caracterizado en que 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
- 10 monómeros como los ácidos acrílico y/o metacrílico, itacónico, crotonico, fumárico, el anhídrido maléico o ácido isocrotonico, aconítico, mesacónico, sinápico, undecilénico, el ácido angélico, y/o sus ésteres respectivos, como los acrilatos o metacrilatos de alquil, de aril, de alquilaril, de arilalquil 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 metacrilamida 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,
- 15 y/o el cloruro de dimetildialile, la vinilpirrolidona, el vinilcaprolactama, el diisobutileno, el acetato de vinilo, el estireno, el alfa-metil-estireno, el estirenosulfonato de sodio, el vinilmetileter, la alilamina o elegidos entre al menos un de dichos monómeros o sus mezclas, polimerizados en presencia de al menos una materia mineral.
- 20 18. Proceso según una de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado en que se añade del 0,01 % al 2 % en peso de al menos un agente dispersante.
- 25 19. Proceso según la reivindicación 16, caracterizado en que se añade del 0,01 % al 5 % en peso de al menos un agente de mojado.
- 30 20. Suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, caracterizada en que ésta se obtiene por el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15.
- 35

- 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 en que ésta es autoligante.
- 5 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 en que ésta 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, en que ésta 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.
- 10 23. Dispersión acuosa de partículas pigmentarias autoligantes que contienen al menos una materia inorgánica y al menos un ligante, caracterizada en que ésta se obtiene por el proceso según una de las reivindicaciones 16 a 19.
- 15 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 en que ésta es autoligante.
- 20 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 en que ésta 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 en que ésta 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.
- 25 30 26. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15 caracterizado en que 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.
- 35

27. Proceso según la reivindicación 26 caracterizado en que 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.

5 28. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15 y según una de las reivindicaciones 26 o 27 caracterizado en que 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.

10

29. Proceso según la reivindicación 28 caracterizado en que 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 en 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
20 en 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.

RESUMEN

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, incluyendo dicho proceso las etapas siguientes:

- a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos una materia inorgánica e introducirlas en un molidor en vista de la etapa c),
- b) formar o tomar una o varias soluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un ligante e introducirlas en un molidor en vista de 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 o la dispersión 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).
- 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 humectante.

25

30

35

1 / 2

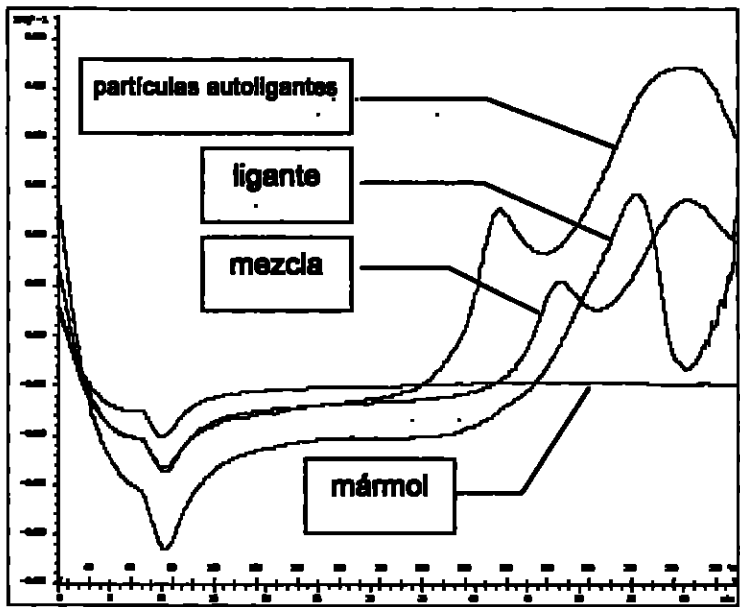


FIG. 1

2 / 2

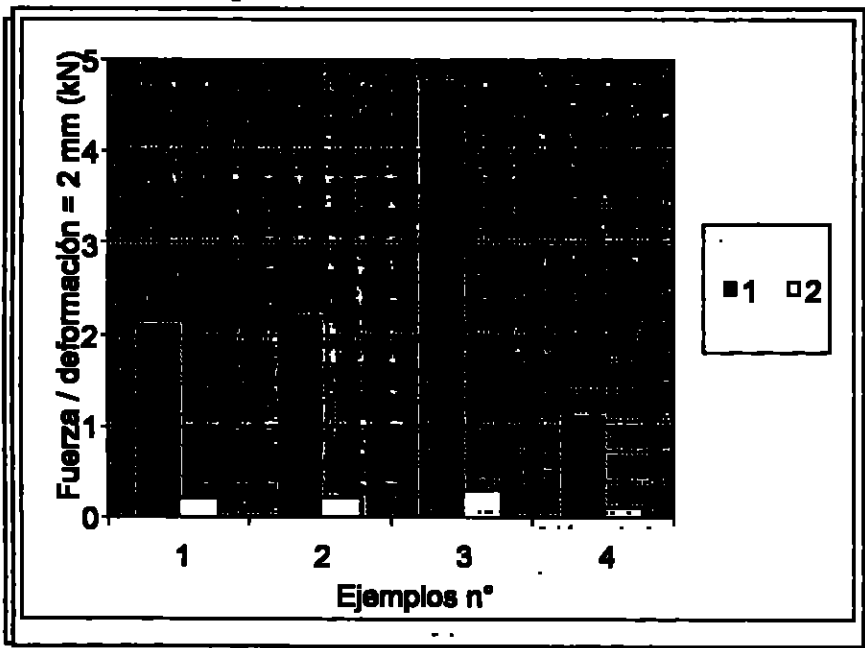


FIG. 2

 Industrias Comerciales S.A. de C.V. Calle 100 No. 100, Col. Centro, C.P. 06000, México, D.F.		FORMATO DE DIGITALIZACION RELACION DE ANEXOS		 Royal Technologies S.A. Carretera al Aeropuerto No. 100
Expediente No		06177042	No de Folia	
Item		No de unidades		
1	CD			
2	DVD			
3	REVISTA			
4	LIBRO			
5	PERIODICO			
6	DISQUETES			
7	SOBRE DE MANILA	✓		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA			
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO			
10	OTROS:			
Observaciones: Ate final				

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:

☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capitulo I. ☐ Capitulo II.

2) SOLICITANTE
(71)

Nombre: OMYA DEVELOPMENT AG

Dirección: 42 Baslerstrasse, CH-4665
Oftringen, CH

Nacionalidad o Domicilio: Oftringen,
Suiza

Lugar de constitución: Suiza

Teléfono: Fax:
E. Mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT: ☒

C.E. ☐ OTRO ☐

Cual

NÚMERO

3) REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: DILIA MARIA RODRIGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6
Bogotá D.C.

Teléfono: 6181088 Fax: 6350824
E. Mail: info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

NÚMERO: 41.654.882
TP: 20824 CSJ

4) INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: 1. GANE, Patrick; 2. SCHELKOPE, Joachim

Dirección: 1. Studenweg 8, CH-4852, Rothrist, CH, 2.
Buechbühlstrasse 3, CH-8956 Killwangen (CH)

Nacionalidad o Domicilio: 1. Inglés, 2. Alemán

5) PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/IB2005/002762 Fecha: Julio 12, 2005

Publicación Internacional No. WO2006/008657 A2 Fecha: Enero 26, 2006

6) Título (54) PROCESO DE FABRICACIÓN EN PARTÍCULAS PIGMENTARIAS
AUTOLIGANTES, SECAS O EN SUSPENSIÓN O DISPERSIÓN ACUOSAS, QUE
CONTIENEN MATERIAS INORGÁNICAS Y LIGANTES.

7) Clasificación Internacional:

8) PRIORIDAD

SI ☒ NO ☐

33) País de Origen

Francia

(32) Fecha

Julio 13, 2004

(31) Número de
Solicitud

04/07806

9) Comprobante de pago N°.

Fecha:

REIVINDICACIONES

5

1. Proceso de preparación de partículas pigmentarias autoligantes, secas o en suspensión o dispersión acuosas, que incluye las etapas siguientes:

10

- a) formar una o varias suspensiones acuosas de al menos una materia inorgánica e introducirla(s) en un molidor en vista de 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 en vista de la etapa c)

15

- 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

20

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

2. Proceso según la reivindicación 1 caracterizado en que la o las suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen del 1 % al 80 % en peso seco de materias inorgánicas.

25

3. Proceso según la reivindicación 2 caracterizado en que la o las suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen del 15 % al 60 % en peso seco de materias inorgánicas.

30

4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado en que dicha o dichas suspensiones acuosas de materias inorgánicas formadas en la etapa a) contienen una o varias materias inorgánicas.

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

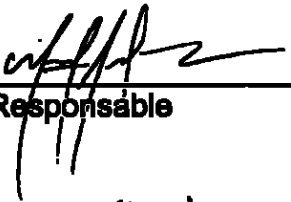
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha 19 de Dic 2006

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

69

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA

REFERENCIA	Radicación No.	6 127042
	Solicitud internacional	PCT/IB2005/002762
	Fecha inicio fase nacional	13/02/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	1905

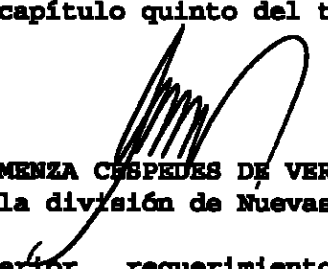
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMONA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 09 FEB. 2007 lerazo

326