

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 896 888**

(51) Int. Cl.:

C01B 33/44 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2017 PCT/EP2017/064958**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017 WO17220502**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2017 E 17730198 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021 EP 3606873**

(54) Título: **Un proceso de fabricación de espesantes y el uso de espesantes así producidos en formulaciones que contienen poliéster insaturado de alta viscosidad**

(30) Prioridad:

22.06.2016 EP 16175825

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2022

(73) Titular/es:

**BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)
Abelstraße 45
46483 Wesel, DE**

(72) Inventor/es:

**DZIWOK, KLAUS;
COUTELLE, HELMUT y
BRIELL, ROBERT**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 896 888 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un proceso de fabricación de espesantes y el uso de espesantes así producidos en formulaciones que contienen poliéster insaturado de alta viscosidad

5 La presente invención se refiere a un proceso de fabricación de espesantes especializados y al uso de espesantes así producidos en formulaciones que contienen poliéster insaturado de alta viscosidad. La invención se refiere particularmente al uso de los espesantes así producidos para modificar la reología de formulaciones no acuosas como formulaciones que contienen poliéster insaturado.

Antecedentes tecnológicos

10 En particular en el campo de los adhesivos, selladores, agentes de recubrimiento y compuestos de moldeo, así como fluidos de perforación petrolífera de base no acuosa y similares, es necesario personalizar las propiedades reológicas de tales sistemas, principalmente ajustando la consistencia mediante la selección de aglutinantes, disolventes y concentración de pigmentos y/o cargas. Sin embargo, en muchos casos no es suficiente un ajuste a la consistencia deseada con la ayuda de los componentes mencionados anteriormente. En tales casos, se requiere la adición de los llamados aditivos reológicos (es decir, aditivos reológicos). El efecto de esto puede ser disminuir la viscosidad con el fin de mejorar la procesabilidad o aumentar la viscosidad, lo que en la presente invención se denomina "espesamiento".

15 Se describen muchos espesantes orgánicos o inorgánicos diferentes para los fines citados.

20 En sistemas acuosos se utilizan habitualmente éter de celulosa, almidón, hidrocoloides naturales, biopolímeros sintéticos, espesantes de poliacrilato, agentes espesantes asociativos basados en polímeros modificados hidrófobamente como poliéteres, éter uretanos, poliacrilamidas y emulsiones de acrilato activado alcalino o espesantes inorgánicos hinchables en agua.

25 Los aditivos reológicos típicos para sistemas no acuosos incluyen, además de espesantes orgánicos tales como ceras y resinas tixotrópicas, espesantes inorgánicos tales como, por ejemplo, óxido de magnesio e hidróxido de magnesio o sílice amorfa y silicatos estratificados.

30 Entre los silicatos estratificados, los materiales arcillosos se utilizan a menudo como espesantes; entre estos, los materiales arcillosos modificados orgánicamente (también conocidos como arcillas orgánicas) se utilizan en la técnica.

35 Las arcillas orgánicas se utilizan ampliamente como espesantes, más específicamente tixótropos, para disolventes orgánicos o sistemas de recubrimientos orgánicos como pinturas y barnices y también en composites. Normalmente se utilizan en una cantidad aditiva, es decir, una cantidad del 10 % en peso o menos para mejorar las propiedades de aplicación de los sistemas orgánicos líquidos. Estos sistemas orgánicos líquidos que contienen arcilla orgánica espesada muestran un comportamiento tixotrópico o pseudoplástico. Esto mejora la estabilidad de almacenamiento de los sistemas orgánicos. Evita la desmezcla y especialmente la sedimentación de pigmentos y cargas en el sistema durante el almacenamiento. Mantiene los sistemas orgánicos homogéneos.

40 Otro propósito para el que se utilizan las arcillas orgánicas es aumentar la resistencia al lagrimeo de los sistemas orgánicos líquidos. Normalmente, las pinturas que se aplican a superficies verticales tienden a escurrir y provocar la formación de gotas sobre el sustrato. Las pinturas solo se pueden aplicar en un cierto espesor de película limitado antes de que comiencen a escurrir o comiencen a caer. A esto se le suele llamar "lagrimeo". Las arcillas orgánicas pueden reducir la flacidez aumentando la viscosidad del sistema. El aumento de la viscosidad puede considerarse como una gelificación de los sistemas en un período de segundos a minutos.

45 La forma en que las arcillas orgánicas están haciendo esto se conoce principalmente como una estructura de castillo de naipes. La arcilla orgánica está hecha de minerales arcillosos en forma de plaquetas o en forma de estructuras pseudolaminares en forma de agujas. Se supone que las plaquetas de arcilla en reposo se orientan en una forma similar a un castillo de naipes. Este castillo de naipes tiene una cierta estabilidad que le confiere propiedades gelificantes y anti-flacidez. Pero cuando se mueve durante la aplicación pintando, rociando y similares, este castillo de naipes se rompe y solo es visible una baja viscosidad aparente durante la aplicación. Después de la aplicación, cuando no hay una fuerza externa fuerte sobre el líquido, este castillo de naipes se recupera en segundos o minutos y da viscosidad en forma de gelificación a bajas fuerzas de cizallamiento. Esto se puede medir por medio de un reómetro, especialmente cuando se controla la viscosidad a fuerzas de cizallamiento bajas, es decir baja velocidad de la parte giratoria del reómetro. Eso significa que las arcillas orgánicas no aumentan demasiado la viscosidad aparente del sistema líquido durante la aplicación, pero la formación de gel ocurre muy rápidamente después de la aplicación debido a la fuerte entrada de viscosidad de bajo cizallamiento.

50 Las arcillas orgánicas se fabrican típicamente a partir de arcillas inorgánicas. La arcilla natural suele ser muy poco compatible con los disolventes. Por lo general, es hidrófilo y se puede suspender principalmente en agua, menos en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por lo tanto, la superficie del mineral de arcilla debe volverse hidrófoba. Esto se hace mediante un recubrimiento orgánico de la superficie de la arcilla. El mineral de arcilla está típicamente cargado aniónicamente. El método más común es tratar la arcilla aniónica con tensioactivos catiónicos, a saber, sales de amonio cuaternario. Ambos eductos suelen reaccionar en agua. El amonio cuaternario pasa a cargas aniónicas en la

superficie de la arcilla y da una fuerte unión a estas cargas. La superficie de la arcilla se vuelve hidrófoba en ese punto y la arcilla pierde solubilidad en agua. La arcilla así modificada suele suspenderse en disolventes orgánicos, pero menos en agua.

Los documentos WO-A-97/17398 y US 6,036,765 describen mezclas de arcillas que se trajeron superficialmente con sales de alquil-amonio cuaternario y que comprenden aproximadamente 50 a 95 % en peso, en relación con la mezcla de arcilla estratificada, de un mineral de arcilla seleccionado del grupo que consiste en sepiolita y/o paligorskita y contener menos del 50 % en peso, en relación con la mezcla de arcilla estratificada, de al menos una esmectita. La esmectita o esmectitas se pueden seleccionar preferiblemente del grupo que consiste en hectorita, montmorillonita, bentonita, beidelita, saponita, estevensita y mezclas de las mismas. Ninguna de ambas publicaciones describe el uso de arcillas de hormitas que tienen una baja capacidad de intercambio de azul de metileno en la fabricación de los agentes reológicos producidos en ellas.

El documento US 8,389,447 B2 describe aditivos de arcilla orgánica para proporcionar fluidos de perforación de pozos de petróleo con propiedades reológicas menos dependientes de la temperatura. Los aditivos allí descritos se basan en una combinación sinérgica de una composición de organoarcilla de hectorita y una composición de organoarcilla de atapulgita. Cada una de las dos arcillas se trató con al menos dos sales de amonio cuaternario diferentes, una de las cuales tiene que ser una sal de amonio cuaternario alcoxilado antes de mezclar las arcillas así tratadas.

El documento WO 2015/138407 A1 también describe mezclas de arcillas de atapulgita y/o sepiolita modificadas organofílicas preformadas con arcilla de bentonita modificada organofílica preformada para uso en composiciones a base de fluidos de perforación a base de aceite. Sin embargo, en contraste con los documentos WO-A-97/17398 y US 6,036,765 la cantidad más preferida de atapulgita/sepiolita modificada en la mezcla con la bentonita modificada es muy baja y está en el intervalo de aproximadamente 10 % en peso, solamente.

Los espesantes descritos en la técnica anterior parecen tener un rendimiento medio a bueno en los sistemas en los que se usaron. Sin embargo, todavía existe la necesidad de proporcionar un proceso mejorado de fabricación de espesantes. El uso de los espesantes así producidos debería conducir a efectos espesantes muy fiables y mayoritariamente significativamente incrementados particularmente en sistemas de aplicación específicos tales como formulaciones que contienen poliéster insaturado que son ampliamente utilizadas, por ejemplo, en recubrimientos, selladores, adhesivos, compuestos de moldeo, composites y materiales plásticos.

Las formulaciones que contienen poliéster insaturado pueden considerarse productos semiacabados que pueden transformarse en productos reticulados sobre la base de dobles enlaces incorporados que preferiblemente copolimerizan con monómeros etilénicamente insaturados, como estireno o viniltolueno, que pueden emplearse como disolventes químicamente reactivos. En las composiciones que contienen poliéster insaturado, la viscosidad se ve afectada generalmente por al menos dos factores. La combinación de un poliéster insaturado con un monómero etilénicamente insaturado da como resultado una disminución a menudo indeseable de la viscosidad de la formulación que contiene poliéster insaturado. Para antagonizar tal efecto, es deseable tener un espesante que pueda proporcionar propiedades espesantes a la formulación que contiene poliéster insaturado sin mezclar de manera que haya una disminución o incluso un aumento de viscosidad menor o nulo cuando el monómero etilénicamente insaturado se agrega a la formulación que contiene poliéster insaturado. En la forma de almacenamiento de composiciones líquidas que contienen resina de poliéster insaturado, la mezcla contiene típicamente el poliéster insaturado real, monómeros etilénicamente insaturados como agentes de reticulación, así como estabilizadores para aumentar la estabilidad en almacenamiento. Típicamente, para iniciar la reacción de reticulación entre el poliéster insaturado y los monómeros etilénicamente insaturados, se añaden uno o más iniciadores a tales composiciones líquidas sólo poco antes de la aplicación. Despues de mezclar el iniciador con o en el poliéster insaturado líquido que contiene la composición, se forman radicales y se produce la reacción de reticulación. Esta reacción suele ser exotérmica, lo que provoca un aumento de temperatura. El aumento inicial de temperatura suele estar asociado con una disminución de la viscosidad de la formulación. Sin embargo, en una etapa posterior, cuando ha procedido el curado, la viscosidad comenzará a aumentar de nuevo, debido a la formación de moléculas más grandes formadas en la reacción entre el poliéster insaturado y/o los monómeros etilénicamente insaturados. Por tanto, la disminución inicial de la viscosidad tras el inicio de la reacción del poliéster insaturado con los monómeros etilénicamente insaturados exige un rendimiento extraordinariamente alto del espesante utilizado. De cualquier manera, debe evitarse que la disminución inicial de la viscosidad de la formulación lista para usar conduzca a un lagrimeo no deseado y similares. En formulaciones cargadas y/o pigmentadas, tales como por ejemplo compuestos de moldeo o composites, una viscosidad más alta puede evitar además la sedimentación de cargas y/o pigmentos dispersos.

En resumen, el objetivo de los inventores de la presente invención era proporcionar un proceso mejorado de fabricación de espesantes y el uso de los espesantes así producidos en formulaciones que contienen poliéster insaturado líquido que muestran una viscosidad aumentada para una cantidad determinada de aditivo reológico. Otro objetivo de los inventores era proporcionar un proceso muy fiable para producir un aditivo reológico basado en organoarcilla con un rendimiento superior en comparación con los aditivos de organoarcilla estructuralmente relacionados conocidos en el estado de la técnica.

Resumen

Los objetivos antes mencionados se lograron proporcionando un proceso de fabricación de un aditivo de reología de arcilla orgánica mineral mixto, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario, el proceso se caracteriza por

- 5 I. formar una suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a)
- ii. formar una suspensión acuosa de arcilla esmectita (b)
- iii. combinar la suspensión acuosa de arcilla de hormita (a) con la suspensión acuosa de arcilla de esmectita (b) para formar una suspensión de arcilla combinada (c)
- iv. tratar la suspensión de arcilla combinada (c) con una o más sales de alquilamonio cuaternarias y
- 10 v. opcionalmente separar la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario así producida del medio acuoso,
- en el cual
- la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) se forma al
- (i.1) dispersar una fracción de una o más arcillas de hormitas seleccionadas del grupo de sepiolitas y paligorskitas en un medio acuoso para formar una dispersión,
- 15 y
- la suspensión acuosa de arcilla esmectita (b) se forma al
- (ii.1) dispersar una fracción de una o más arcillas esmectitas en un medio acuoso para formar una dispersión,
- y
- 20 porque el peso del contenido de arcilla de hormita excede el peso del contenido de arcilla de esmectita en la suspensión de arcilla combinada (c); y
- someter las dispersiones formadas en (i.1) y (ii.1) a cizallamiento de fluido a alta velocidad antes de llevar a cabo la etapa iii. y/o después de haber realizado la etapa iii;
- y
- 25 en el que una o más arcillas de hormitas empleadas en la formación de la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) exhiben una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco, la capacidad de intercambio de azul de metileno se determina en la parte de una suspensión acuosa de arcilla de hormitas que pasa a través de tamiz de malla 100 de estándar estadounidense, y la suspensión de arcilla de hormitas antes de pasar el tamiz de malla 100 de estándar estadounidense que tiene una distribución de tamaño de partícula tal que al menos 90 % en peso, más preferiblemente 95 % en peso de la arcilla de hormitas contenida en la suspensión acuosa de arcilla de hormitas pasa por el tamiz de malla 100 de estándar estadounidense.
- 30 El proceso anterior de fabricación de un aditivo reológico de arcilla orgánica mineral mixto, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario, también se denomina en la presente memoria "proceso de acuerdo con la invención".
- 35 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de al menos uno de los aditivos de arcilla orgánica mineral mixtos obtenidos mediante el proceso de acuerdo con la presente invención como espesante en composiciones líquidas, preferiblemente composiciones líquidas no acuosas.
- 40 Los aditivos de reología de arcilla orgánica mineral mixta producidos de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuados para espesar composiciones líquidas que comprenden al menos un poliéster insaturado. También se confirmó que los aditivos así producidos no solo son aptos para proporcionar una viscosidad superior a las formulaciones a base de poliéster insaturado, sino también a otros sistemas preferiblemente no acuosos como disolventes orgánicos, incluidos disolventes orgánicos insaturados como, por ejemplo, estireno, composiciones orgánicas líquidas libre de poliéster insaturado como, por ejemplo, materiales de revestimiento, adhesivos y selladores
- 45 a base de poliéster no insaturado, así como fluidos de perforación de aceite y/o gas organofílicos o compuestos de moldeo termoplásticos y composites termoplásticos reforzados y similares. Por lo tanto, además de sus propiedades superiores para espesar composiciones que contienen poliéster insaturado líquido, los aditivos producidos de acuerdo con la presente invención también proporcionan un efecto espesante excelente a otras formulaciones orgánicas líquidas. El uso como espesante o más específicamente como agente tixotrópico en tales formulaciones líquidas también es objeto de la presente invención.
- 50

Descripción detallada

Fabricación de aditivos reológicos de arcilla orgánica mineral mixta según el proceso de la invención

Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un proceso de fabricación del aditivo de arcilla orgánica mineral mixto de la presente invención, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario, el proceso se caracteriza por:

I. formar una suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a)

ii. formar una suspensión acuosa de arcilla esmectita (b)

iii. combinar la suspensión acuosa de arcilla de hormita (a) con la suspensión acuosa de arcilla de esmectita (b) para formar una suspensión de arcilla combinada (c)

iv. tratar la suspensión de arcilla combinada (c) con una o más sales de alquil-amonio cuaternarias y

v. opcionalmente separar la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario así producida del medio acuoso,

en el cual

la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) se forma al

(i.1) dispersar una fracción de una o más arcillas de hormitas seleccionadas del grupo de sepiolitas y paligorskitas en un medio acuoso para formar una dispersión,

y

la suspensión acuosa de arcilla esmectita (b) se forma al

(ii.1) dispersar una fracción de una o más arcillas esmectitas en un medio acuoso para formar una dispersión,

y

porque el peso del contenido de arcilla de hormita excede el peso del contenido de arcilla de esmectita en la suspensión de arcilla combinada (c); y

someter las dispersiones formadas en (i.1) y (ii.1) a cizallamiento de fluido a alta velocidad antes de llevar a cabo la etapa iii. y/o después de haber realizado la etapa iii;

y

en el que una o más arcillas de hormitas empleadas en la formación de la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) exhiben una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco, la capacidad de intercambio de azul de metileno se determina en la parte de una suspensión acuosa de arcilla de hormitas que pasa un tamiz de malla 100 de estándar estadounidense,

30 y la suspensión de arcilla de hormitas antes de pasar el tamiz de malla 100 de estándar estadounidense que tiene una distribución de tamaño de partícula tal que al menos 90 % en peso, más preferiblemente 95 % en peso de la arcilla de hormitas contenida en la suspensión acuosa de arcilla de hormitas pasa por el tamiz de malla 100 de estándar estadounidense.

En una primera realización del proceso general anterior de fabricación del aditivo de arcilla orgánica mineral mixto de la presente invención, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario, se llevan a cabo las siguientes etapas:

I. formar una suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a)

ii. formar una suspensión acuosa de arcilla esmectita (b)

40 iii. combinar la suspensión acuosa de arcilla de hormita con la suspensión acuosa de arcilla esmectita para formar una suspensión de arcilla combinada (c)

iv. tratar la suspensión de arcilla combinada (c) con una o más sales de alquilamonio cuaternarias

v. opcionalmente separar la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario así producida del medio acuoso,

en el cual

45 la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) se forma al

(i.1) dispersar una fracción de una o más arcillas de hormitas seleccionadas del grupo de sepiolitas y paligorskitas en un medio acuoso, preferiblemente agua para formar una dispersión,

(i.2) tamizar opcionalmente la dispersión formada en (i.1) a través de un tamiz de malla 100 para eliminar las partículas gruesas, y

5 (i.3) someter la dispersión formada en (i.1) o (i.2) a cizallamiento del fluido a alta velocidad; la suspensión acuosa de arcilla esmectita (b) se forma al

(ii.1) dispersar una fracción de una o más arcillas esmectitas en un medio acuoso, preferiblemente agua para formar una dispersión,

10 (ii.2) tamizar opcionalmente la dispersión formada en (ii.1) a través de un tamiz de malla 100 y/o centrifugar la dispersión formada en (ii.1) o tamizar la dispersión a través de un tamiz de malla 100 para eliminar las partículas gruesas, y

(ii.3) someter la dispersión formada en (ii.1) o (ii.2) a cizallamiento del fluido a alta velocidad; y

porque el peso del contenido de arcilla de hormita excede el peso del contenido de arcilla de esmectita en la suspensión de arcilla combinada (c);

y

15 en el que una o más arcillas de hormitas empleadas en la formación de la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) exhiben una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco, la capacidad de intercambio de azul de metileno se determina en la parte de una suspensión acuosa de arcilla de hormitas que pasa un tamiz de malla 100 de estándar estadounidense, y la suspensión de arcilla de hormitas antes de pasar el tamiz de malla 100 de estándar estadounidense que tiene una distribución de tamaño de partícula tal que al menos 90 % en peso, más preferiblemente 95 % en peso de la arcilla de hormitas contenida en la suspensión acuosa de arcilla de hormitas pasa por el tamiz de malla 100 de estándar estadounidense.

En las etapas de dispersión (i.1) y (ii.1) se logra la reducción del tamaño de partícula. Se prefiere particularmente producir distribuciones de tamaño de partículas tales que al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso de las partículas pasen a través de un tamiz de malla 100 basado en el peso total de la arcilla en la suspensión respectiva. Esto puede, por ejemplo, de forma adecuada mediante el uso de un dispositivo dispersor en las etapas de dispersión (i.1) y (ii.1), por ejemplo, un dispersor Cowles. El término "malla", como se usa en este documento, se usa de acuerdo con el sistema de malla estándar estadounidense. De acuerdo con el sistema de malla estándar estadounidense, un tamiz de malla 100 de estándar estadounidense tiene aberturas de malla de 149 µm.

30 El uso de un tamiz de malla 100 en las etapas de pantalla opcionales (i.2) y (ii.2) debe entenderse como el uso de " al menos un tamiz de malla 100". Por supuesto, es posible incluso utilizar tamices de malla con aberturas de malla más pequeñas que 149 µm. Sin embargo, un tamiz de malla 100 es suficiente para evitar daños en los dispositivos utilizados para reducir aún más el tamaño de las partículas. Dado que las partículas que quedan en el tamiz generalmente se descartan, el uso de tamices más finos que los tamices de malla 100 puede conducir a una pérdida innecesaria de rendimiento.

35 Las etapas de dispersión (i.1) y (ii.1) se pueden llevar a cabo preferiblemente como sigue. En primer lugar, se prepara un molido grueso de la respectiva fracción de arcilla cruda, que se puede lograr mediante cualquier medio convencional de trituración, pulverización o trituración. Las partículas de la molienda gruesa, preferiblemente, pero no necesariamente, tienen tamaños de partículas menores de 5 mm, más preferiblemente menores de 4 mm, como, por ejemplo, 2 a 3 mm, que, si se desea, se pueden asegurar tamizando las partículas a través de un tamiz de malla adecuada. Posteriormente, el material de arcilla triturado de forma gruesa se añade preferiblemente a un medio acuoso, preferiblemente agua, teniendo el medio acuoso una temperatura preferida de aproximadamente 45 a aproximadamente 70 °C, incluso más preferida de aproximadamente 50 a aproximadamente 65 °C y lo más preferido de aproximadamente 55 a aproximadamente 60 °C para formar una suspensión de arcilla, es decir, una suspensión de arcilla. El contenido de agua de dicha suspensión está típicamente en el intervalo de 75 a 98 % en peso, más preferiblemente de 85 a 95 % en peso basado en el peso total de la suspensión. La suspensión resultante se agita preferiblemente bajo alto cizallamiento mediante cualquier dispersor convencional como, por ejemplo, un dispersor con una cuchilla Cowles (es decir, un dispersor Cowles). El período de tiempo de agitación de alto cizallamiento es normalmente no inferior a aproximadamente 30 min y varía preferiblemente de 0,5 a 2 h. La suspensión resultante contiene partículas finas de arcilla y se puede diluir adicionalmente con agua, preferiblemente agua tibia en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente, antes de tamizar opcionalmente a través de un tamiz de malla 100. Dicha suspensión más diluida que tiene un contenido de agua está típicamente en el intervalo de 90 a 99 % en peso, más preferiblemente 92 a 97 % en peso basado en el peso total de la suspensión.

50 Aunque el tamaño de partícula de las arcillas de hormita y esmectita en la fracción de arcilla de hormita y la fracción de arcilla de esmectita, respectivamente, no es particularmente crítico en esta etapa, se prefiere eliminar las partículas gruesas que no pasan un tamiz de malla 100, es decir, para llevar a cabo etapas (i.2) y (ii.2) - antes de someter la

arcilla a cualquier etapa adicional de homogeneización, trituración y/o molienda y el tratamiento obligatorio con las sales de alquil-amonio cuaternario. La realización de las etapas (i.2) y (ii.2) conduce a dispersiones que no contienen partículas gruesas y que, por lo tanto, evitan el daño de los dispositivos utilizados para reducciones adicionales del tamaño de partículas, como, por ejemplo, molinos, como un molino Manton-Gaulin. Para facilitar las etapas (i.2.) y (ii.2) de tamizado, es decir, el tamizado se puede realizar utilizando un tamiz vibratorio.

En el caso de que se lleven a cabo las etapas (i.2) y (ii.2), las partículas de arcilla fina así producidas preferiblemente tienen distribuciones de tamaño de partículas tales que al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso del peso total de la arcilla tratada con dispersor pasa a través del tamiz de malla 100. La arena retenida en el tamiz preferiblemente no debe exceder el 10 % en peso, más preferiblemente no debe exceder el 5 % en peso basado en el peso total de la arcilla tratada con dispersor. La arena se desecha y solo la fracción de arcilla tamizada de malla 100 finamente granulada se usa para el tratamiento posterior. En la mayoría de los casos, la cantidad de arena es menos del 5 % en peso, en su mayoría incluso menos del 3 % en peso basado en el peso total de la arcilla tratada con dispersor.

En particular, en el caso de la fracción de arcilla esmectita, se puede emplear una etapa de centrifugación opcional adicional de la suspensión de arcilla que pasó el tamiz de malla 100 como parte de la etapa (ii.2) para reducir aún más la cantidad de partículas más grandes en dicha suspensión separando y descartando las partículas grandes.

La reducción adicional del tamaño de las partículas de arcilla en las suspensiones de arcilla que opcionalmente pasaron el tamiz de malla 100 y/o fueron sometidas a cualquier etapa de centrifugación opcional se realiza en un proceso de cizallamiento de fluido de alta velocidad (pasos (i.3) y (ii.3)). Tal reducción de tamaño adicional se logra preferiblemente sometiendo las suspensiones de arcilla a un cizallamiento fluido a alta velocidad como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 220 346 A1.

El cizallamiento del fluido a alta velocidad, al que se someten las lechadas de arcilla de hormita y esmectita que pasan por el tamiz de malla 100, se efectúa preferiblemente pasando las suspensiones bombeables a través de un molino de dispersión o coloidal, dispositivos que a menudo se denominan en la técnica "homogeneizadores". La "capacidad de bombeo" se puede asegurar diluyendo adicionalmente las dispersiones con un medio acuoso, preferiblemente el medio acuoso como se usa en las etapas (i.1.) y (ii.1), y lo más preferiblemente con agua. Los molinos de dispersión y coloides son bien conocidos en la técnica, y se discuten y caracterizan sucintamente en páginas 842 y 843 del "Chemical Engineers Handbook", editado por R. H. Perry y C. H. Chilton, quinta edición, 1973, McGraw Hill Book Company (Nueva York). Como se señala en este trabajo de referencia estándar, este tipo de dispositivo constituye una clase especial de molinos normalmente empleados para operaciones de dispersión y coloidales. Estos molinos funcionan según un principio de cizallamiento de fluido a alta velocidad. Los molinos preferidos para su uso en la invención se caracterizan por incluir o definir un espacio estrecho a través del cual se mantiene una diferencia de presión y a través del cual de acuerdo con la invención pasan las suspensiones bombeables.

Preferiblemente, la cizalladura del fluido a alta velocidad requerida en las etapas (i.3) y (ii.3) se efectúa haciendo pasar las suspensiones a altas velocidades a través de un espacio estrecho, a través del cual se mantiene una alta diferencia de presión. Este tipo de acción, por ejemplo, puede efectuarse en el conocido molino Manton-Gaulin, cuyo dispositivo a veces se denomina "homogeneizador Gaulin" o "molino MG". En el funcionamiento básico de tal dispositivo, se proporciona una bomba de pistón de desplazamiento positivo alternativo con un conjunto de válvula homogeneizadora que se fija a la descarga de la bomba. La suspensión aún no completamente homogeneizada ingresa al área de la válvula a alta presión y baja velocidad. A medida que pasa a través de un orificio estrecho en la válvula (que es un área de espacio reducido entre la válvula y el asiento de la válvula), su velocidad aumenta a niveles que se acercan a la velocidad sónica. Esto proporciona altas fuerzas de cizallamiento para la reducción, y en dicho dispositivo, estas fuerzas se implementan adicionalmente cuando esta corriente de alta velocidad golpea un anillo de impacto donde cambia su dirección. De mayor interés a este respecto, es el documento de patente estadounidense No. 3,348,778, otorgada a M. I. Chin et al, que describe el uso de una disposición de tipo Manton-Gaulin para tratar arcillas de caolín con el fin de mejorar la reología de un sistema arcilla-agua formado posteriormente a partir de las mismas. Para los propósitos actuales, la patente es de interés para revelar ciertas disposiciones útiles para dicho molino y detalles adicionales de la construcción del mismo. La patente también discute el espacio provisto en los molinos del tipo descrito, y observa apropiadamente que dicho espacio es sólo del orden de 25 µm a 125 µm, pero bajo ciertas condiciones puede ser tan grande como 2,5 mm.

En aquellos casos en los que se utiliza una disposición de espacio, como en el molino Manton-Gaulin, dicha diferencia de presión a través del espacio está preferiblemente en el intervalo de 7.000 kPa a 56.000 kPa, siendo más típico 14.000 a 35.000 kPa. Dependiendo de las características específicas del equipo, se pueden utilizar fácilmente presiones superiores a 56.000 kPa.

Dichas suspensiones incluirán típicamente más del 85 % en peso de agua, más preferiblemente más del 90 % en peso de agua e incluso más preferiblemente más del 92 % en peso de agua tal como 92 a 97 o 98 % en peso de agua basado en el peso total de la lechada. Sin embargo, el contenido de sólidos puede variar y estar por encima del nivel indicado, si están presentes agentes dispersantes apropiados. Sin embargo, normalmente no se prefiere el uso de agentes dispersantes. El requisito principal es que la lechada sea bombeable, de modo que pueda someterse al cizallamiento del fluido a alta velocidad antes mencionado.

Además del paso a través de un espacio estrecho, como en el molino tipo Manton-Gaulin antes mencionado, el cizallamiento del fluido a alta velocidad también se puede efectuar, según la invención, mediante el uso de molinos de dispersión y coloides basados en un estator y un rotor, en el que se mantiene una rotación de alta velocidad entre los dos elementos mencionados. En este caso, la lechada se somete al cizallamiento del fluido a alta velocidad al pasar

5 a través del espacio entre el estator y el rotor. El conocido molino Greer es un ejemplo de este tipo de construcción y puede utilizarse como un instrumento en la práctica de la invención. En dicho molino Greer, un espacio estrecho está definido por un estator estacionario y un rotor que gira dentro del estator que lo rodea verticalmente. La suspensión a tratar de acuerdo con la invención se hace pasar a través de ese espacio bajo presión.

Otros instrumentos útiles para efectuar la cizalladura de fluido a alta velocidad se describen en la referencia a Perry y Chilton antes mencionada.

El paso de la suspensión de arcilla a través de un estrecho espacio presurizado de acuerdo con las etapas (i.3) y (ii.3) de la invención produce resultados que difieren fundamentalmente de lo que ocurre cuando solo se utilizan mezcladores de cuchillas o de disco convencionales, como un mezclador Waring o se utiliza un dispersor Cowles. Esto se puede apreciar comparando los mecanismos de cizallamiento impuestos sobre un fluido en un dispersor Cowles de alta velocidad, como se puede usar en las etapas de dispersión (i.1) y (ii.1) del proceso de la presente invención, con los impuestos por el molino de Manton-Gaulin, como puede usarse en las etapas (i.3) y (ii.3) del proceso de acuerdo con la presente invención.

En el dispersor Cowles de alta velocidad de, la cizalladura se impone sobre un fluido mediante la acción de aplastamiento de las cuchillas (energía mecánica) y mediante el untado que surge del flujo laminar. De los dos, el mecanismo de untado es el más importante, y la eficiencia de la dispersión está determinada por la configuración del diseño de agitación (rondas por minuto, tamaño de la hoja, tamaño y forma del recipiente). El flujo turbulento y arremolinado crea una mezcla eficiente, pero lo más importante es que las bolsas entremezcladas permanecen sin dispersar. A la inversa, el patrón de flujo laminar puede fallar en proporcionar una mezcla eficiente, pero el arrastre de capas entre sí desgarra cualquier grupo de partículas y se obtiene una dispersión eficiente. Además, cuanto más viscoso es el fluido, más efectivo es el desgarro y la eficiencia del dispersor Cowles se incrementa con el aumento de la viscosidad.

En contraste, el molino Manton-Gaulin permite que el producto ingrese a una válvula de expansión a muy alta presión y baja velocidad. A medida que el producto entra en el área de holgura cercana entre la válvula y el asiento de la válvula, se produce un rápido aumento de la velocidad del orden de 300 m/s con una correspondiente disminución de la presión derivada del efecto Bernoulli. Esto permite la formación de burbujas que implosionan con energía extrema a medida que la velocidad del producto disminuye al salir del área del asiento de la válvula. Esto promueve la creación de ondas de choque que inducen cizallamiento por colisión; este proceso se conoce como cavitación. En contraste con el comportamiento del aparato de Cowles, la eficiencia del molino Manton-Gaulin disminuye con el aumento de la viscosidad que surge de la rápida disipación de las ondas de corte.

Se puede demostrar que el esfuerzo cortante en un dispersor Cowles típico es de aproximadamente 2013 dinas/cm². Esto supone una densidad de fluido de 1,0 g /cm³ y una velocidad de cuchilla de borde circular de aproximadamente 2000 cm/s para un dispersor con una cuchilla de 4 pulgadas (10,2 cm).

Aunque el molino Manton-Gaulin no emplea flujo laminar como mecanismo de cizallamiento, asumir un modelo laminar puede dar un límite superior a la velocidad de cizallamiento y las tensiones de cizallamiento encontradas en la cavitación. Debido a la presión extrema, se puede encontrar un cizallamiento del orden de magnitud de la tensión laminar.

40 Suponiendo esto y una distancia razonable entre la válvula y el asiento de la válvula (100 µm), se puede estimar una tasa de corte a partir de las especificaciones del fabricante en aproximadamente $2,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Entonces se puede demostrar que el esfuerzo cortante es $8,8 \times 10^7 \text{ dinas cm}^{-1}$.

De lo anterior se puede concluir que existen al menos las siguientes diferencias entre un dispersor Cowles y un dispositivo Manton-Gaulin:

45 1. El molino Manton-Gaulin opera según el principio de cavitación que involucra velocidades de partículas extremadamente altas y flujo turbulento. El aparato de Cowles opera a velocidades de cizallamiento bajas con una dispersión eficiente que surge del flujo laminar.

2. La eficacia del dispersor Cowles aumenta con el aumento de la viscosidad; la del aparato de Gaulin disminuye.

50 3. Las partículas de arcilla en suspensión experimentan esfuerzos de cizallamiento y velocidades de cizallamiento mucho más altos en el aparato de Gaulin, aunque estos no son susceptibles de cálculo directo.

El uso de cizallamiento fluido de alta velocidad en la presente invención no solo es importante para proporcionar los beneficios para la esmectita (etapa ii.3) que se tratan en las patentes anteriores; pero, además, en los casos de sepiolita y/o paligorskita (etapa i.3), tal cizallamiento de fluido a alta velocidad actúa para "desagrupar" el tipo de estructuras de otro modo "agrupadas" que existen en los últimos minerales. Las arcillas de hormitas existen como estructuras en forma de agujas, por lo que la única aguja forma un fielte de agujas. El término "desunión" en el presente contexto significa individualizar agujas individuales del fielte de agujas.

En la etapa iii. del proceso de acuerdo con la presente invención las suspensiones de arcilla preparadas en las etapas i. y ii. están combinadas. Antes de combinar las suspensiones, se determina su contenido de arcilla secando 10 g de cada lechada a 130 °C durante 90 min, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. Las cantidades de las suspensiones formadas en las etapas i. y ii., que se van a combinar en la etapa iii., dependen de la proporción deseada de arcilla de hormita y arcilla de esmectita en la suspensión de arcilla combinada resultante (c). El requisito mínimo es que el contenido de arcilla de hormitas exceda el contenido de arcilla de esmectita en la suspensión de arcilla combinada (c).

Paso iv. del proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, el tratamiento de la suspensión de arcilla combinada (c) con una o más sales de alquilamonio cuaternario se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas que exceden la temperatura ambiente (es decir, 25 °C). Un intervalo de temperatura preferido es de 40 °C a la temperatura de ebullición de la suspensión a presión estándar, más preferido de 40 a 80 °C, incluso más preferido de 50 a 70 °C, como, por ejemplo, 60 °C.

Preferiblemente, la una o más sales de alquil-amonio cuaternarias se añaden a la suspensión de arcilla combinada (c) con agitación de la suspensión de arcilla combinada (c), como, por ejemplo, agitación de la suspensión.

La cantidad de una o más sales de alquil-amonio cuaternarias en relación con 100 g de arcilla en la suspensión de arcilla combinada (c) varía típicamente de 5 mmol a 80 mmol, preferiblemente de 20 a 65 mmol, y más preferiblemente de 30 a 55 mmol. Cuando el aditivo de arcilla orgánica mineral mixto está destinado a ser utilizado en aplicaciones de alta temperatura, un intervalo más preferido es de 5 a 50 mmol, e incluso más preferido de 10 a 35 mmol de la sal de alquilamonio cuaternario por 100 g de la arcilla combinada en la suspensión. Para muchas otras aplicaciones tioxtrópicas, se usa un intervalo de aproximadamente 25 a 80 mmol, y preferiblemente de 35 a 65 mmol, de la sal de alquilamonio cuaternario por 100 g de la arcilla combinada en la suspensión.

Preferiblemente, la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternaria así producida formada en la etapa iv. se separa del medio acuoso como se describe en la etapa v. La separación se puede lograr por todos los medios convencionales que se usan típicamente para separar un material insoluble de la fase líquida circundante, como, por ejemplo, filtración, centrifugación, etc. Lo más preferido es que la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario se separe por filtración, preferiblemente soportada mediante la aplicación de vacío. El producto de arcilla orgánica mineral mixto resultante se seca preferiblemente, lo que más preferiblemente se hace a temperatura elevada, como, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 40 a 80 °C, más preferiblemente de 50 a 70 °C, como, por ejemplo, 60 °C. Las cantidades residuales típicas y aceptables de humedad contenidas en la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario resultante están por debajo del 10 % en peso, preferiblemente por debajo del 8 % en peso, incluso más preferiblemente por debajo del 6 % en peso y lo más preferido por debajo del 4 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario y típicamente varía de 1 o 2 % en peso a 6 % en peso basado en el peso total de la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario.

Si lo desea, por ejemplo, para un mejor manejo, las partículas sólidas de la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario pueden reducirse de tamaño mediante trituración, molienda o similares.

La segunda realización del proceso general anterior de fabricación del aditivo de arcilla orgánica mineral mixto de la presente invención difiere de la primera realización, en que se omiten las etapas (i.3) y (ii.3) y se sigue la etapa (iii.) sometiendo la suspensión de arcilla combinada (c) a cizallamiento fluido a alta velocidad antes de tratar la suspensión de arcilla combinada (c) con una o más sales de alquilamonio cuaternarias en la etapa (iv.). Las condiciones de cizallamiento del fluido a alta velocidad son las mismas que las descritas anteriormente.

Todas las etapas del proceso mencionados anteriormente se pueden transferir a una producción a escala industrial. La producción a escala industrial requiere la adaptación de los dispositivos de procesamiento utilizados. Por ejemplo, para propósitos de secado y molienda, entre otros, los siguientes métodos generales son adecuados para ser utilizados en una producción a escala industrial del aditivo de arcilla orgánica mineral mezclado producido de acuerdo con el proceso de la presente invención: molienda en seco, secado instantáneo, secado en lecho fluido, secado al vacío, secado por molino de chorro, secado en tambor y secado en cámara. En algunos de los procesos de secado mencionados anteriormente, se incluye una etapa de molienda integrada, por ejemplo, secado por aspersión. Si se utiliza un proceso de secado, que no tiene un proceso de molienda integrado, se debe realizar un paso de molienda adicional, por ejemplo, mediante el uso de un molino de clasificación de aire. Las temperaturas de secado se pueden ajustar individualmente para lograr el contenido de agua requerido. Los procedimientos de filtración se realizan generalmente en filtros prensa. La fabricación de la suspensión acuosa de arcilla de hormita (a) y la suspensión acuosa de arcilla esmectita (b) se lleva a cabo preferiblemente a temperatura ambiente, mientras que el tratamiento de la suspensión de arcilla combinada (c) con una o más sales de alquilamonio cuaternarias se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Un intervalo de temperatura preferido es de 40 °C a la temperatura de ebullición de la suspensión a presión estándar, más preferido de 40 a 80 °C, incluso más preferido de 50 a 70 °C, como, por ejemplo, 60 °C.

Los aditivos de reología de arcilla orgánica mineral mixto preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención

Mientras que las arcillas orgánicas típicas están hechas de un tipo de partículas de arcilla, por ejemplo, bentonita o

hectorita, los aditivos reológicos de la arcilla orgánica mineral mixto de acuerdo con la presente invención son diferentes. Están, por diseño, construidos con varios materiales de arcilla. Están construidos con diferentes arcillas con partículas de diferentes formas. Las arcillas de diferentes formas generalmente se extraen y purifican por separado. Al menos en la etapa de hacer que las superficies sean hidrófobas, se combinan en un recipiente de reacción.

- 5 La forma única de estos minerales mezclados contribuye a su rendimiento único. Debido a una mezcla de arcillas en forma de plaqetas, en forma de cinta y/o en forma de tubo, las partículas de producto no se pueden apilar en paralelo y tan densas como las arcillas orgánicas convencionales de forma uniforme en plaqetas. Las diversas partículas no están tan cerca unas de otras. Traducido en propiedades de aplicación, esto significa que las partículas en los aditivos reológicos de la organoarcilla mineral mixta se pueden separar entre sí más fácilmente que las partículas en las arcillas orgánicas convencionales. Esto proporciona una dispersión más rápida y sencilla, incluso más fácil que las arcillas orgánicas convencionales de fácil dispersión.

10 La estructura microscópica se puede ver en macro al exhibir una densidad aparente más baja en comparación con las arcillas orgánicas convencionales. Pero en comparación con la sílice pirógena, la densidad sigue siendo mucho mayor. Incluso para los aditivos de reología de arcilla orgánica mineral mixto que dan un rendimiento similar al de la sílice 15 pirógena, es más fácil de manipular debido a su mayor densidad. Los aditivos de reología de arcilla orgánica mineral mixto producen menos polvo y necesitan menos espacio en bolsas y almacenes.

20 Además de las propiedades excepcionales mencionadas anteriormente de los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixtos "convencionales", los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixtos producidos por el proceso de acuerdo con la presente invención proporcionan un efecto espesante aún mayor y, en particular, un efecto tixotrópico más alto en comparación con los "convencionales". Esto es particularmente cierto para la selección de las arcillas de 25 hormitas específicas utilizadas en el proceso de fabricación de los aditivos reológicos de la arcilla orgánica mineral mixto. Las arcillas de hormitas utilizadas aquí tienen una baja capacidad de intercambio de azul de metileno, como se describirá con más detalle a continuación.

25 También un objeto de la presente invención es el aditivo de arcilla orgánica mineral mixto que comprende o consiste en la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario.

Arcillas de hormitas utilizadas en el proceso de acuerdo con la presente invención

Las arcillas de hormitas pertenecen al grupo de filosilicatos. La arcilla de hormitas o arcillas de hormitas que se utilizan en la fabricación de los aditivos reológicos de arcilla orgánica mineral mixto de la presente invención son sepiolitas y/o paligorskitas (también conocidas como atapulgitas).

30 De las dos arcillas de hormitas mencionadas, se prefiere la sepiolita para su uso en la invención. Tanto la sepiolita como la paligorskita contienen una cuchilla de composición tetraédrica bidimensional continua, pero se diferencian de los silicatos de otra capa en que carecen de cuchillas octaédricas continuas. En "Avances en la investigación Paligorskita-Sepiolita", Galán y Singer, Elsevier, 2011.

35 Ambas arcillas de hormitas tienen una estructura idealizada muy similar. En la naturaleza, las sepiolitas y paligorskitas difieren de las estructuras idealizadas, pero por lo general pueden caracterizarse fácilmente como tales. Según la literatura reciente, no existe una brecha compositiva entre sepiolitas y paligorskitas, sino que, por el contrario, existe una serie continua de minerales entre las estructuras idealizadas (Galan y Singer, "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research", Elsevier, 2011, páginas 49-51, en particular la Fig.8 en la página 51).

40 Las sepiolitas y paligorskitas como se emplean aquí son materias primas de arcilla que pueden extraerse en el mismo sitio de minería o en diferentes sitios de minería en todo el mundo. Dicho material contiene inevitablemente algunas impurezas como el cuarzo o la dolomita. Los términos "sepiolita" y "paligorskita" como se usan en este documento deben entenderse que se refieren a materias primas que contienen preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso e incluso más preferiblemente al menos 97 % en peso y mejor al menos 99 % en peso de la morfología de la arcilla de hormitas respectiva en la materia prima. En mineralogía, el patrón de difracción 45 de rayos X en polvo es una herramienta típica para detectar impurezas cristalinas en sepiolitas y paligorskitas por la presencia de la reflexión característica de estas impurezas en los patrones de difracción de rayos X en polvo. Por lo tanto, las impurezas de cuarzo, cristobalita, calcita, dolomita, etc. pueden detectarse fácilmente, ya que muestran un reflejo característico en los patrones de difracción de rayos X del polvo a diferentes valores de 2θ que las muestras de sepiolitas y paligorskitas.

50 Las arcillas de hormitas que se utilizarán en el contexto de la presente invención poseen un tipo de cambio de azul de metileno muy bajo. Existe una correlación entre la capacidad de las arcillas para interactuar o reaccionar con los cationes y la tasa de intercambio del azul de metileno, ya que el azul de metileno en sí posee una carga positiva en un átomo de nitrógeno. Sin embargo, no es una sal de amonio cuaternario.

55 La adsorción de azul de metileno en arcillas en general es un método ampliamente utilizado cuando se investiga la capacidad de las arcillas para interactuar con los cationes. Muchas publicaciones científicas en este campo se centran en las arcillas esmectitas. Sin embargo, varios autores también investigaron la adsorción de azul de metileno en sepiolitas y paligorskitas, como, por ejemplo, Rytwo et al. in Clays and Clay Minerals, 46 (3), 340-348, 1998,

"Adsorption of Monovalent Organic Cations on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations" o Shariatmadrari et al. en arcillas y minerales de arcilla, 47 (1), 44-53, 1999, "Sorption of Selected Cationic and Neutral Organic Molecules on Palygorskite and Sepiolite". En la sección experimental de la presente invención se encuentra una descripción detallada sobre cómo determinar la capacidad de intercambio de azul de metileno de las arcillas de hormitas utilizadas en la presente invención.

Galán y Singer en "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research ", Elsevier, 2011, página 367 se refiere a Rytwo et al. "Adsorption of Monovalent Organic Cations on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations ", arcillas y minerales de arcilla, 46 (3), 340-348, 1998 para obtener resultados experimentales sobre la adsorción de azul de metileno en sepiolitas en cantidades de hasta 57 mmol/100 g de arcilla sepiolita.

- 10 Los inventores de la presente invención también llevaron a cabo algunos análisis de diferentes muestras de arcilla sepiolita (obtenidas de un sitio minero en España) y encontraron tasas de cambio de azul de metileno de aproximadamente 10 a aproximadamente 46 mmol/100 g de arcilla sepiolita proveniente de este sitio minero. Sin embargo, no todas las arcillas de hormitas obtenidas de la explotación minera resultaron adecuadas para ser utilizadas en el proceso según la invención. Por el contrario, resultó que sólo tales arcillas de hormitas que tienen una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco conducen a los aditivos que tienen el efecto reológico deseado. El término "una o más arcillas de hormitas en estado seco" como se usa en la presente solicitud se refiere al contenido de arcilla seca de hormitas obtenido de una suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) cuando una muestra de 10 g de la suspensión se seca a 130 °C durante 90 min.
- 15 20 En el contexto de la presente invención, se prefiere aún más que una o más arcillas de hormitas tengan una capacidad de intercambio de azul de metileno de hasta 18 mmol por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco o incluso solo hasta 17 mmol por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco. Los intervalos preferidos para la capacidad de intercambio de azul de metileno son de 5 a 18, incluso más preferido de 8 a 17 y más preferido de 10 a 17 mmol por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco.
- 25 30 Mientras que las arcillas de esmectita generalmente poseen una alta capacidad de intercambio de azul de metileno y se usan comúnmente en la producción de arcillas orgánicas, fue sorprendente que solo tales aditivos de la invención exhiban los efectos reológicos descritos anteriormente, cuando, en la preparación de los aditivos de la presente invención: una o más arcillas esmectitas se combinan con una o más arcillas de hormitas, que tienen una baja capacidad de intercambio de azul de metileno, únicamente.
- 35 40 45 El hallazgo anterior es aún más sorprendente teniendo en cuenta lo que se explica en la parte introductoria de la técnica anterior de esta especificación. Generalmente, un bajo grado de modificación orgánica reduce la compatibilidad de las arcillas naturales para su uso en formulaciones no acuosas. Normalmente, un experto en la técnica intentará mejorar la capacidad de las arcillas naturales para interactuar o reaccionar con la materia orgánica. A veces, esto se hace modificando tales arcillas con alcoxisilanos hidrófobos.
- Como se usa en este documento, el término "fracción de una o más arcillas de hormitas" es equivalente al término "fracción de arcilla de hormitas que contiene o consiste en una o más arcillas de hormitas". Por tanto, esta fracción de una o más arcillas de hormitas es distinta de una "fracción de una o más arcillas de esmectita" es decir, una "fracción de arcilla esmectita que contiene o consta de una o más arcillas esmectitas".
- El término "una o más arcillas de hormitas" debe entenderse en un sentido amplio e incluye la posible presencia de diferentes tipos de arcilla de hormitas, es decir, la presencia de sepiolita y palygorskita, pero también incluye la posible presencia de diferentes lotes de un tipo de arcilla, por ejemplo, diferentes lotes de arcilla de sepiolita o diferentes lotes de arcilla de palygorskita o mezclas de los mismos. Lo mismo se aplica al término "una o más arcillas esmectitas".
- El término "lotes diferentes" como se usa en este documento abarca la posibilidad de que esos lotes sean de diferentes sitios de minería o de diferentes lugares de trabajo de la mina dentro de un sitio de minería.
- 50 55 Si diferentes lotes de arcilla de hormita están contenidos en la fracción de arcilla de hormita, es más preferible que cada lote de arcilla de hormita contenida en la fracción de arcilla de hormita cumpla con el requisito de exhibir una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g de lote de arcilla de hormitas en estado seco. Sin embargo, también es posible que uno o más lotes de arcilla de hormitas contenida en la fracción de arcilla de hormitas estén fuera de este requisito, es decir, exhiban una capacidad de intercambio de azul de metileno de más o igual a 20 mmol de azul de metileno por 100 g del lote de arcilla de hormitas. en estado seco, siempre que la fracción de arcilla de hormita en su conjunto cumpla con el requisito de exhibir una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g del lote de arcilla de hormita en estado seco.
- En caso de que la fracción de una o más arcillas de hormitas contenga diferentes lotes de arcilla de hormitas y uno o

más de esos lotes presenten una capacidad de intercambio de azul de metileno de más o igual a 20 mmol de azul de metileno por 100 g del lote de arcilla de hormitas en estado seco, tales lotes deben exhibir preferiblemente una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 30 mmol de azul de metileno por 100 g del lote de arcilla de hormita en estado seco, incluso más preferidos tales lotes deben exhibir una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 25 mmol de azul de metileno por 100 g del lote de arcilla de hormita en estado seco.

5 En caso de que la fracción de una o más arcillas de hormitas contenga diferentes lotes de arcilla de hormitas y uno o más de esos lotes estén fuera del requisito de que la fracción de arcilla de hormitas exhiba una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g de Lote de arcilla de hormita en estado seco, como se indica en el párrafo anterior, se prefiere que uno o más lotes de arcilla de hormita que cumplan con el requisito de exhibir una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g del lote de arcilla de hormita en estado seco están contenidos en la fracción de arcilla de hormita con un contenido mínimo de al menos 25 % en peso, más preferiblemente al menos 30 % en peso, aún más preferido

10 al menos 35 % en peso, aún más preferido al menos 40 % en peso, aún más preferido al menos 50 % en peso, aún más preferido al menos 60 % en peso, aún más preferido al menos 75 % en peso y lo más preferido al menos 80 % en peso, basado en el peso total de la fracción de arcilla de hormitas.

15 Si, por ejemplo, existe la necesidad de un efecto espesante excepcionalmente bueno en una aplicación específica, sin embargo, podría ser necesario usar solo lotes de arcilla de hormita dentro del rango requerido para que la fracción de arcilla de hormita exhiba una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno.

20 por 100 g del lote de arcilla de hormitas en estado seco o al menos para usar una gran cantidad de tales lotes, basado en el peso total de la fracción de arcilla de hormitas. En caso de que no todos los lotes de arcilla de hormitas cumplan con los requisitos establecidos para la fracción completa de arcilla de hormitas, para mejorar aún más la calidad de espesamiento del aditivo, se debe tener en cuenta el uso solo de lotes fuera de los requisitos establecidos para la 25 totalidad de la fracción de arcilla de hormitas, que están cerca del requerimiento para la fracción de arcilla de hormitas completa, es decir, aquellas que están solo ligeramente fuera de este requerimiento.

Normalmente, una muestra de la (s) fracción (es) de arcilla de hormita que se utilizará en i. formando una suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a), se ensaya como se describe en la presente invención. Sobre la base del resultado de la prueba, los materiales de arcilla de hormitas que cumplen los requisitos anteriores se utilizan en el proceso de 30 fabricación de acuerdo con la invención.

Arcillas de esmectita tal como se utilizan en el proceso de acuerdo con la presente invención

Como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "arcillas esmectitas" se refiere a la clase general de minerales arcillosos con redes cristalinas en expansión, con la excepción de la vermiculita. Esto incluye las esmectitas dioctaédricas que consisten en montmorillonita, beidelita y nontronita, y las esmectitas trioctaédricas, que incluyen saponita, hectorita y saúconita. También se incluyen las arcillas de esmectita preparadas sintéticamente, por ejemplo, 35 por procesos hidrotermales como se describe en las patentes estadounidenses Nos. US 3,252,757; US 3,586,468; US 3,666,407; US 3,671,190; US 3,844,978; US 3,844,979; US 3,852,405; y US 3,855,147.

Preferiblemente, la esmectita es un mineral de arcilla natural o sintético seleccionado del grupo que consiste en hectorita, montmorillonita, bentonita, beidelita, saponita, estevensita y mezclas de las mismas. Las esmectitas 40 particularmente preferidas son la saponita y la hectorita.

Mezcla de arcilla (s) de hormita(s) y arcilla (s) de esmectita en forma de su suspensión acuosa

Antes de ser tratado con sales de alquil-amonio cuaternario, la una o más arcillas de hormita y la una o más arcillas de esmectita se mezclan en forma de suspensiones acuosas en tal proporción, que el peso de una o más arcilla (s) de hormita excede el peso de la (s) arcilla (s) de esmectita, según el peso total de la arcilla. El peso de la arcilla contenida en cada suspensión se puede determinar secando una parte de la suspensión respectiva (por ejemplo, 45 10 ml) a 130 °C durante 90 min. El residuo seco es la cantidad de arcilla contenida en relación con el peso de la suspensión (por ejemplo, 10 ml) antes del secado.

Lo más preferiblemente, no están contenidas otras arcillas, excepto las arcillas de hormita y esmectita, en la suspensión de arcilla combinada, a pesar de las impurezas que puedan estar contenidas. Si las impurezas están contenidas, la cantidad de las mismas no debe exceder preferiblemente el 10 % en peso, incluso más preferiblemente el 5 % en peso, incluso mejor el 3 % en peso y lo más preferido la cantidad no debe exceder el 1 % en peso basado en el peso total de las arcillas en la suspensión de arcilla combinada.

Preferiblemente, la cantidad de una o más arcillas de hormitas en la suspensión de arcilla combinada es de más de 50 a 95 % en peso, incluso más preferiblemente de 60 a 90 % en peso y lo más preferido de 75 a 85 % en peso basado en el peso total de arcillas en suspensión de arcilla combinada.

Preferiblemente, la cantidad de una o más arcillas de esmectita en la suspensión de arcilla combinada es del 5 al 50 % en peso, incluso más preferiblemente del 10 al 30 % en peso y lo más preferido del 15 al 25 % en peso basado en el

peso total de las arcillas en la suspensión de arcilla combinada.

Lo más preferido es que la cantidad de una o más arcillas de hormitas en la suspensión de arcilla combinada sea de 75 a 85 % en peso, mientras que la cantidad de una o más arcillas de esmectita es de 15 a 25 % en peso, ambas basadas en el peso total de las arcillas en la suspensión de arcilla combinada.

5 Los rangos de % en peso anteriores se aplican independientemente de si la fracción de arcilla de hormitas contiene solo 1 tipo de arcilla de hormitas, como, por ejemplo, sepiolita, o más de un tipo de arcilla de hormitas. Preferiblemente, la fracción de arcilla de hormita contiene solo arcilla sepiolita.

10 Los rangos de % en peso anteriores se aplican independientemente de si la fracción de arcilla esmectita contiene solo 1 tipo de arcilla esmectita, como, por ejemplo, saponita o hectorita, o más de un tipo de arcilla esmectita, como una mezcla de saponita y hectorita. Preferiblemente, la fracción de arcilla esmectita contiene solo arcilla saponita o hectorita.

Las cantidades anteriores deben entenderse antes de ser tratadas con las sales de alquil-amonio cuaternario.

Sales de alquil-amonio cuaternario como se utilizan en el proceso de acuerdo con la presente invención

15 Las sales de alquil-amonio cuaternarias empleadas para tratar las arcillas en las suspensiones de arcilla combinadas comprenden preferiblemente sales de alquil-amonio cuaternarias que contienen grupos alquilo saturados y/o insaturados, de cadena lineal y/o ramificada iguales o diferentes con 1 a 22 átomos de carbono y/o grupos aromáticos con 6 a 14, preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente grupos bencilo, por lo que la fracción de contracción se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en halógeno, tal como cloruro y bromuro, metilsulfato, sulfato, nitrato, hidróxido, acetato, fosfato y mezclas de los mismos, lo más preferiblemente cloruro, bromuro y metilsulfato. "Tratar" la mezcla de arcilla con una o más sales de amonio cuaternario abarca la reacción química así como la adsorción física y/o química.

20 Las sales de alquilamonio cuaternario particularmente preferidas pueden describirse mediante la fórmula general (alquilo C₁₋₁₀)_n(alquilo C₁₂₋₂₂)_m(bencilo)_pN⁺X⁻, donde n + m + p = 4 y n = 1, 2 o 3, m = 1 o 2, p = 0 o 1 y X⁻ = halógeno, sulfato, nitrato, hidróxido, acetato o fosfato, preferiblemente cloruro, bromuro o metilsulfato. Las sales de alquil-amonio cuaternario especialmente preferidas son dimetil di (alquilo C₁₄₋₁₈) cloruro de amonio, metil bencil di (alquilo C₁₄₋₁₈) cloruro de amonio, dimetilbencilo (alquilo C₁₄₋₁₈) cloruro de amonio y dimetil (2-ethylhexilo) (alquilo C₁₄₋₁₈) sulfato de amonio, trimetil (alquilo C₁₄₋₁₈) cloruro de amonio y mezclas de dos o más de las opciones preferidas. El grupo alquilo C₁₄₋₁₈ anterior es preferiblemente un grupo alquilo de sebo hidrogenado.

25 Los más preferidos son cloruro de bencil-sebo-metil-amonio dihidrogenado y cloruro de dimetil-sebo-amonio dihidrogenado y mezclas de los mismos. Si se emplea una mezcla de ambos, es incluso más preferido utilizar el cloruro de metil amonio de sebo bencil-dihidrogenado en una cantidad de más del 50 % en peso como 60, 70, 75 u 80 % en peso, basado en la cantidad total de cloruro de bencil-sebo-metil-amonio dihidrogenado y cloruro de dimetil-sebo-amonio dihidrogenado.

30 Las arcillas en la suspensión de arcilla combinada se tratan típicamente con 5 a 80 mmol de la sal de alquilamonio cuaternaria por 100 g de arcilla. Cuando la arcilla orgánica se usa en aplicaciones de alta temperatura, como en fluidos de perforación, pero no se limita a estas, un rango más preferido es de 5 a 50 mmol, e incluso más óptimo, de 10 a 35 mmol de la sal de alquil-amonio cuaternario por 100 g de la mezcla de arcilla. Para muchas otras aplicaciones tixotrópicas, se usa un intervalo de aproximadamente 25 a 80 mmol, y preferiblemente de 35 a 65 mmol, de la sal de alquilamonio cuaternario por 100 g de arcilla en la suspensión.

35 La cantidad utilizada se puede ajustar a la capacidad de intercambio catiónico de la suspensión de arcilla combinada, es decir, la suspensión contiene las fracciones de arcilla de hormita y esmectita, y debería ser preferiblemente al menos el 75 % de la capacidad de intercambio catiónico de dicha suspensión de arcilla.

Usos según la presente invención

40 Otro objeto principal más de la presente invención es el uso de al menos uno de los aditivos de arcilla orgánica mineral mixtos obtenidos por el proceso de acuerdo con la presente invención como espesante en composiciones líquidas, preferiblemente en composiciones líquidas no acuosas que incluso más preferiblemente comprenden al menos un poliéster insaturado.

Formulación que contiene poliéster insaturado según se emplea en la presente invención

45 Las formulaciones que contienen poliéster insaturado contienen por definición al menos un poliéster insaturado. El término "poliéster insaturado" se usa de acuerdo con el conocimiento del experto en la técnica de poliésteres insaturados (UP) y resinas de poliéster insaturado (resinas UP). Por consiguiente, el término "resina de poliéster insaturado" debe entenderse aquí como una resina de reacción que consta de poliésteres, si al menos uno de los componentes que forman el poliéster, es decir, en su mayor parte un alcohol multivalente y preferiblemente en su mayor parte un ácido carboxílico multivalente es etilénicamente insaturado y que es copolimerizable con compuestos polimerizables monoméricos. En otras palabras, los "poliésteres insaturados" de la presente invención necesitan contener uno o más dobles enlaces carbono-carbono

etilénicamente insaturados que son aptos para reaccionar con monómeros etilénicamente insaturados. Preferiblemente, el al menos un poliéster insaturado se mezcla con al menos un monómero etilénicamente insaturado que sirve como agente de reticulación. La reacción de curado es la copolimerización del al menos un monómero etilénicamente insaturado con los dobles enlaces del poliéster insaturado. Los poliésteres insaturados se mezclan preferiblemente con monómeros etilénicamente insaturados ya que los poliésteres insaturados sin mezclar son a menudo quebradizos a temperatura ambiente y difíciles de manipular. Por lo tanto, siempre que se sintetizan poliésteres insaturados en una planta, preferiblemente se mezclan con un monómero etilénicamente insaturado en estado líquido o fundido. El principio de reticulación subyacente de las formulaciones que contienen poliéster insaturado puede entenderse preferiblemente como la reacción de los poliésteres insaturados preferiblemente lineales que contienen dobles enlaces con compuestos monoméricos capaces de polimerización, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados. Este enlace en presencia de iniciadores de polimerización se denomina copolimerización. Depende de las condiciones generales de curado, así como de la relación utilizada entre el poliéster insaturado y el monómero etilénicamente insaturado si el enlace está formado por una sola unidad del monómero etilénicamente insaturado o por una cadena de los monómeros. Para más información se hace referencia a Kittel "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", volumen 2, segunda edición, 1998, págs. 473-485.

Se prefiere que la cantidad de insaturación olefínica varíe de 10 a 75 grupos olefínicos por 100 grupos éster. La insaturación olefínica se deriva preferiblemente del ácido carboxílico aunque el diol también puede estar insaturado. Los dioles típicos son etilenglicol y propilenglicol. Los ácidos insaturados típicos incluyen ácido maleico, ácido fumárico y ácido ftálico o anhídridos de estos ácidos, como se describirá con más detalle a continuación. Dichos poliésteres se preparan mediante técnicas convencionales de esterificación. Preferiblemente, los poliésteres insaturados, útiles para preparar las composiciones de poliéster, tienen pesos moleculares promedio ponderado de aproximadamente 400 a 10.000 (determinados por cromatografía de permeación en gel) y preferiblemente índices de acidez en el intervalo de 20 a 45 mg de KOH por gramo de poliéster.

Poliésteres insaturados para su uso en la presente invención

En general, el poliéster insaturado se puede sintetizar según la síntesis de resinas alquídicas. Particularmente, la esterificación azeotrópica como una variación de la condensación de la masa fundida se ha vuelto importante, especialmente para materiales de partida sensibles. Para eliminar el agua, que se forma durante la reacción, se pueden usar tolueno y xileno como agentes de arrastre. Dado que los monómeros usados son compuestos insaturados, la reacción debe realizarse bajo exclusión de oxígeno atmosférico, preferiblemente en atmósfera de gas inerte para evitar una polimerización prematura de los compuestos de partida. La temperatura de reacción de la esterificación no debe exceder un rango de temperatura de 150 a 200 °C. El progreso de la polimerización se puede controlar determinando el índice de acidez y midiendo la viscosidad. Normalmente, el monómero etilénicamente insaturado, que es preferiblemente estireno, se mezcla con el poliéster insaturado líquido o fundido. Para evitar una polimerización prematura, se añaden inhibidores tales como toluhidroquinona, hidroquinona o butilcatecol terciario preferiblemente al monómero etilénicamente insaturado y posiblemente también a la masa fundida de los poliésteres insaturados.

En teoría, es posible que los dobles enlaces carbono-carbono obligatorios que son capaces de polimerizar puedan estar presentes en ambos componentes de partida, el componente de ácido dicarboxílico así como en el componente de diol. Pero son técnicamente importantes sólo las resinas de poliéster insaturadas en las que el doble enlace carbono-carbono está presente en el ácido dicarboxílico. Preferiblemente, se usan ácido maleico y ácido fumárico como ácidos dicarboxílicos en la producción de poliésteres insaturados, en donde el ácido maleico se usa preferiblemente en forma de anhídrido. En vista de razones económicas, el ácido maleico o el anhídrido de ácido maleico es el ácido dicarboxílico más favorable. El uso de ácido fumárico en comparación con el uso de ácidos maleicos da como resultado productos que tienen una mayor resistencia mecánica y resistencia química. Además, el ácido fumárico es más reactivo que el ácido maleico. Sin embargo, son menos habituales en principio, por ejemplo, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido itacónico también como ácidos dicarboxílicos insaturados.

Debido al hecho de que los poliésteres insaturados que tienen una gran cantidad de dobles enlaces carbono-carbono darán como resultado una red altamente reticulada, los productos resultantes tienden a ser frágiles. Por lo tanto, generalmente no solo se usan ácidos dicarboxílicos insaturados en la síntesis de poliésteres insaturados, sino que también se usan ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados o cicloalifáticos saturados y/o ácidos dicarboxílicos aromáticos para adaptar las propiedades del producto reticulado.

El ácido ftálico y sus anhídridos son particularmente adecuados para usarse como ácidos dicarboxílicos aromáticos para producir poliésteres reticulados que tienen una buena elasticidad. Además, en la presente memoria se prefiere particularmente utilizar ácido ortoftálico o su anhídrido en la producción de materiales sintéticos duroméricos.

Como componente de alcohol para la producción de poliésteres insaturados se utilizan casi exclusivamente dioles debido al hecho de que los alcoholes de funcionalidad superior, como los trioles, conducirían a productos altamente reticulados que a menudo tienen una viscosidad demasiado alta. Por tanto, se prefiere el uso exclusivo de dioles en la producción de poliésteres insaturados.

Los dioles se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-2-etilpropano-1,3 diol, bisfenol A hidratado y

bisfenol oxalquilado.

Monómeros etilénicamente insaturados para uso con poliésteres insaturados

El término monómeros etilénicamente insaturados describe aquellos monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono. Por ejemplo, el doble enlace carbono-carbono puede estar presente en forma de un grupo vinilo, grupo alilo, grupo acrilato, grupo metacrilato o en una región no terminal del monómero. Preferiblemente, los monómeros etilénicamente insaturados deberían tener una presión de vapor baja, deberían poder servir como disolvente para el poliéster insaturado y deberían copolimerizar bien con el poliéster insaturado.

Preferiblemente, los monómeros etilénicamente insaturados se seleccionan del grupo de estireno, alfa-metilestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, divinilbenceno, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo y fosfato de trialilo. El estireno es el monómero etilénicamente insaturado más preferido.

Normalmente, la fracción del monómero etilénicamente insaturado está en el intervalo del 20 al 50 % en peso, preferiblemente del 25 al 40 % en peso, basado en la suma del poliéster insaturado y el monómero etilénicamente insaturado.

Catalizadores e iniciadores para uso en la formulación que contiene poliéster insaturado

Los dos componentes, el monómero etilénicamente insaturado y el poliéster insaturado, comienzan a reaccionar mediante la adición de un iniciador de polimerización. Como iniciadores de polimerización para el curado convencional (reticulación), se pueden utilizar preferiblemente peróxidos e hidroperóxidos, se pueden utilizar, por ejemplo, los cuales son adecuados para formar radicales de partida por su descomposición. El peróxido de dibenzoilo, el hidroperóxido de cumilo y el perbenzoato de t-butilo representan ejemplos de la amplia gama de iniciadores disponibles comercialmente.

La descomposición de los peróxidos o hidroperóxidos antes mencionados se logra preferiblemente mediante acción catalítica con ciertas sales metálicas. Particularmente, las sales de cobalto pueden usarse con éxito para acelerar la formación de radicales debido a su capacidad para cambiar la valencia. Las aminas, como por ejemplo dimetilamilamina (DMAA), se pueden utilizar como alternativas a las sales de cobalto o en combinación con ellas. Su efecto se basa en la transferencia de hidrógeno formador de radicales.

Ambos grupos de componentes han tenido éxito en la práctica. Mientras que la amina altamente reactiva se consume gradualmente mediante el proceso de curado, disminuyendo así su efecto, la sal de cobalto actúa puramente catalíticamente con una reactividad inicial relativamente baja pero un mejor endurecimiento total. Por lo tanto, se utilizan preferiblemente mezclas de los dos componentes para asegurar las mejores propiedades de procesamiento.

Campos de aplicación adicionales de los aditivos de reología de arcilla orgánica mineral mixto producidos de acuerdo con la presente invención

Los aditivos de arcilla orgánica mineral mixtos producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden usarse como agente espesante, más particularmente como agente tixotrópico.

Los aditivos de arcilla orgánica mineral mixtos producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención se usan típicamente en una amplia variedad de composiciones orgánicas líquidas. "Una composición" en el presente contexto es una formulación que contiene el aditivo de la presente invención y al menos una entidad química adicional. "Una composición líquida" en el presente contexto es una composición que está en estado líquido a la temperatura a la que se usa y complementada con el aditivo producido de acuerdo con el proceso de la presente invención. Preferiblemente, las composiciones orgánicas líquidas son líquidas a temperaturas por debajo de 40 °C, más preferiblemente son líquidas a 25 °C (es decir, temperatura ambiente). Una "composición orgánica líquida" es una composición líquida que contiene el aditivo producido según el proceso de la presente invención y al menos una entidad química adicional que pertenece a entidades orgánicas. Tales entidades orgánicas pueden, por ejemplo, ser compuestos o polímeros, o mezclas de los mismos y entre sí. Además de los ingredientes no solubles, como, por ejemplo, rellenos y pigmentos que también pueden estar contenidos en las composiciones orgánicas líquidas, las entidades orgánicas que difieren del aditivo de la presente invención están contenidas preferiblemente en una cantidad de al menos 50 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de 60 % en peso y lo más preferiblemente en una cantidad del 70 % en peso o más.

Ejemplos de composiciones orgánicas líquidas son materiales de revestimiento, selladores, adhesivos, fluidos de perforación de petróleo, fluidos de perforación de gas, materiales compuestos como nanocomposites y compuestos de moldeo o simplemente una composición orgánica líquida que contiene además del aditivo de reología solo uno o más solventes orgánicos.

Dichas composiciones orgánicas líquidas contienen el aditivo de reología de arcilla orgánica mineral mixto producido de acuerdo con el proceso de la presente invención, típicamente en una cantidad de aditivo de 0,1 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 8 % en peso e incluso más preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, basado en el peso total de la composición orgánica líquida.

Un gran desafío para las arcillas orgánicas convencionales son las composiciones que contienen poliéster insaturado

como, por ejemplo, revestimientos, adhesivos, selladores, compuestos de moldeo y materiales composite. Las composiciones de revestimiento de poliéster particularmente insaturadas que contienen monómeros etilénicamente insaturados dan pocas posibilidades de optimizar la dispersabilidad de las arcillas orgánicas convencionales mediante pregeles de baja concentración.

- 5 Por tanto, los sistemas típicos en los que fallan las arcillas orgánicas convencionales son sistemas con alto contenido de sólidos y, en particular, sistemas que no contienen disolventes que se evaporan significativamente durante el curado de la formulación.

Si bien los efectos de los aditivos de reología de arcilla orgánica mineral mixtos producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención son más pronunciados en sistemas problemáticos como la composición que contiene poliéster insaturado de la presente invención, su efecto espesante y tixotrópico, por supuesto, no se limita a este sistema específico. Por el contrario, los efectos espesantes y más particularmente tixotrópicos logrados con el uso de los aditivos reológicos de arcilla orgánica mineral mixtos producidos según el proceso de la presente invención, por supuesto, también se desarrollan en otros sistemas orgánicos líquidos o simplemente en disolventes orgánicos.

10 Por lo tanto, se encuentra que los productos de arcilla orgánica producidos según el proceso de la presente invención muestran propiedades inesperadas y altamente deseables cuando se usan como tixotrópicos en varios sistemas de base orgánica además de las composiciones que contienen resina de poliéster insaturado de la presente invención. Por ejemplo, cuando se usa en la gelificación de resinas epoxi, se encontró que los aditivos de la invención se pueden agitar y dispersar directamente en una solución de resina epoxi y proporcionarán propiedades gelificantes altamente satisfactorias. Las resinas epoxi contienen en promedio más de un anillo de oxirano por molécula. Pueden curarse 15 con los llamados endurecedores (también llamados "agentes de curado") por reacción del anillo de oxirano con un grupo funcional del endurecedor que es reactivo con el anillo de oxirano. Las resinas epoxi comúnmente utilizadas se forman haciendo reaccionar fenoles, alcoholes, ácidos y/o aminas reactivos con epiclorhidrina. Más comúnmente, el anillo de oxirano está presente en las resinas epoxi en forma de un grupo glicidilo. El número de entidades de base 20 reactivas, que forman resinas epoxi por reacción de epiclorhidrina es casi ilimitado, lo que da como resultado un gran número de resinas técnicamente importantes. Además, los compuestos alifáticos y cicloalifáticos insaturados pueden 25 epoxidarse con, por ejemplo, ácido peracético.

El aditivo producido de acuerdo con el proceso de la presente invención se usa generalmente en composiciones de revestimiento, adhesivo o sellador en una cantidad tal que la composición final tendrá una curva de flujo que permite la aplicación pero evita el drenaje o el lagrimeo del material de la superficie al que se aplican las formulaciones listas para usar. En general, las composiciones líquidas de la presente invención contendrán una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 8 % en peso e incluso más preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento lista para usar.

30 Además, los aditivos de reología producidos según el proceso de la presente invención producen resultados sorprendentes cuando se utilizan en fluidos de perforación a alta temperatura. Mediante el uso de tales aditivos producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención se puede proporcionar una composición de fluido de perforación ambientalmente benigna a base de aceite que tiene una alta viscosidad estable y alta resistencia al gel a temperaturas de uso de hasta al menos 230 °C. Dicho fluido de perforación comprende un vehículo de aceite biodegradable de baja toxicidad y, como agente viscosificante, un aditivo producido según el proceso de la presente invención.

35 40 Los aditivos producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención también se pueden usar en la preparación de nanocomposites mediante cualquiera de los métodos que se establecen en las patentes referenciadas anteriormente, y con una gran variedad de polímeros polimerizables tales como poliamidas, resinas epoxi, resinas polivinílicas, poliacrilamidas, etc. Cuando se utilizan en compuestos tales como nanocomuestos, los aditivos de la presente invención producen mejoras inesperadas en las propiedades mecánicas y otras del composite, incluso con 45 respecto a la resistencia a la tracción, módulo de tracción y módulo de flexión, todos los cuales son atributos muy significativos para los plásticos y formuladores similares.

La invención se ilustrará ahora con ejemplos, que deben considerarse ilustrativos y no delimitantes de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplos de preparación

50 Las siguientes 8 muestras de arcilla de hormitas son muestras de sepiolita obtenidas de un sitio minero en España. Las muestras se controlaron mediante difracción de rayos X para detectar impurezas minerales internamente. La existencia de sepiolita, paligorskita se muestra por un pico principal (110) alrededor de 12,1 Angstroms y algunos relacionados más pequeños. La cantidad de impurezas cristalinas se detectó por sus picos específicos de material en difracción de rayos X (XRD). La cantidad de impurezas de cuarzo cristalino o dolomita en todas las muestras es inferior 55 al límite de detección de 0,2 % en peso.

Determinación de los valores de la capacidad de intercambio de azul de metileno (MBEC)

Este método describe la medición de la adsorción de colorante azul de metileno por las arcillas de hormitas utilizadas

en la presente invención. Generalmente existe una relación lineal entre la MBEC y la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de las arcillas.

(1) Se prepara una lechada de arcilla de hormitas moliendo arcilla de hormitas cruda hasta obtener una molienda gruesa de aproximadamente 2 - 3 mm (malla de 1/8 ") (molino: Pulverizador de accionamiento directo marrón UD32, grosor de la espátula de 0,05 pulgadas (1,27 mm), Bico Brown International). Se agregan 850 g de arcilla molida a 7930 g de agua caliente (135 ° F, es decir, 57 ° C) en un balde de plástico de lados rectos de 5 galones (18,93 litros) (superior: 11,9 pulgadas (30,2 cm); fondo: 10,92 pulgadas (27,7 cm); altura total: 13,31 pulgadas (33,8 cm)) bajo agitación lo suficientemente fuerte como para producir un vórtice. La suspensión se agita a la velocidad más alta posible (4100 rpm) para no perder la suspensión sobre las paredes del balde con una cuchilla Cowles en un dispersor durante 1 hora (Disolver Cowles Modelo 1-VJ; Impulsor Cowles Hi Shear Impeller BO 4 AOB de 4 pulgadas (10,2 cm) de Morehouse Cowles), por lo que en los primeros 5 minutos de esta 1 hora se coloca una espátula de 15 pulgadas (38,1 cm) en el costado del balde para que actúe como un deflector, lo que ayuda a que la lechada espese más rápido. Luego, después del paso de 1 hora, se mezclan otros 8120 g de agua caliente. Esta suspensión se tamiza en un tamiz de malla 100 para eliminar las partículas gruesas.

(2) Se prepara una solución de azul de metileno (0,01 N) como sigue. Se miden 4000 ml de agua desionizada y se vierten en un recipiente sellable de 2 galones. Se añaden 0,85 ml de ácido acético glacial. Posteriormente se añaden 1,18 g de acetato de sodio anhidro. Posteriormente se agregan 14,80 g de azul de metileno (seco) EM Basic Blue 9 y se sella el recipiente de 2 galones, se agita bien y se deja reposar durante la noche antes de usar. La solución se almacena en un lugar oscuro.

(3) La cantidad de suspensión acuosa que se utilizará para la prueba se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Gramos de suspensión de arcilla hormita} = (0,4 \times 100) / \% \text{ de sólidos}$$

(4) Los gramos requeridos de suspensión de arcilla de hormitas se pesan en un matraz Erlenmeyer y se agrega agua desionizada para igualar 90 gramos para el volumen total de suspensión y agua.

El matraz se coloca en un agitador para estudiantes equipado con una barra magnética de 2 pulgadas. La velocidad se ajusta para crear un vórtice donde se puede ver la barra magnética. Se agrega una cantidad inicial de solución de azul de metileno. Esta cantidad debe ser aproximadamente el 80 % de la cantidad total de solución necesaria para alcanzar el punto final. Si no se conoce la cantidad inicial, se agrega la solución de azul de metileno en incrementos de 1 ml.

Después de cada adición de solución de azul de metileno, el contenido del matraz se mezcla durante 1 minuto. Se retira una gota de líquido con la varilla de agitación y se coloca sobre el papel de filtro. El criterio de valoración (inicial) de la titulación se alcanza cuando el colorante aparece como un anillo azul o turquesa que rodea los sólidos del colorante. Una vez alcanzado este punto final, la solución se mezcla durante 3 minutos (durante este tiempo, la mezcla se puede controlar cada 1 minuto). Si el punto final desaparece, se agrega una solución adicional de azul de metileno y la solución se vuelve a mezclar durante 3 minutos (durante este tiempo, la mezcla se puede controlar cada 1 minuto). Esta etapa puede repetirse varias veces. El criterio de valoración final se alcanza cuando el criterio de valoración no cambia después de tres minutos de mezcla. Se registra la cantidad de solución de azul de metileno en mililitros utilizada.

(5) La capacidad de intercambio de azul de metileno se calcula de la siguiente manera:

$$\text{MBEC [mmoles de azul de metileno por 100 g de arcilla hormita (estado seco)]}$$

$$= (\text{MB} \times \text{N} \times 100) / \text{gramos de arcilla (estado seco)}$$

$$\text{Gramos de arcilla (estado seco)} = (\text{gramos de suspensión} \times \% \text{ de sólidos}) / 100$$

$\text{MB} = \text{ml de solución de azul de metileno necesarios para la titulación}$

$$\text{N} = 0,01003 \text{ normalidad de la solución de azul de metileno}$$

El contenido de sólidos (en % de sólidos) se determina secando una muestra de 10 g de la suspensión a 130 °C durante 90 min.

Preparación de espesantes:

Preparación 1:

La arcilla cruda de sepiolita se muele hasta obtener un molido grueso de aproximadamente 2 - 3 mm (malla de 1/8 ") (molino: Pulverizador de accionamiento directo marrón UD32, grosor de la espátula de 0,05 pulgadas (1,27 mm), Bico Brown International). 850 g de arcilla molida se añaden 7930 g de agua caliente (135 ° F, es decir, 57 ° C) en un balde de plástico de lados rectos de 5 galones (18,93 litros) (superior: 11,9 pulgadas (30,2 cm); inferior: 10,92 pulgadas (27,7 cm); altura total: 13,31 pulgadas (33,8 cm)) bajo agitación lo suficientemente fuerte como para producir un vórtice. La suspensión se agita a la velocidad más alta posible (4100 rpm) para no perder la suspensión sobre las paredes del balde con una cuchilla Cowles en un dispersor durante 1 hora (Dispersor Cowles Model 1-VJ; 4 pulgadas

(10,2 cm) Impulsor Cowles de Alto Cizallamiento BO 4 AOB de Morehouse Cowles), por lo que en los primeros 5 minutos de esta 1 hora se sujeta una espátula de 15 pulgadas (38,1 cm) en el lado del balde para actuar como un deflector, lo que ayuda a que la suspensión espese más rápido. Luego, después de la etapa de 1 hora, se mezclan otros 8120 g de agua caliente. Esta suspensión se tamiza en un tamiz de malla 100 para eliminar las partículas gruesas. La suspensión se somete dos veces a un paso a través de un molino homogeneizador Manton-Gaulin a 4500 psi (aproximadamente 310 bar).

5 De la misma forma se prepara una suspensión de arcilla cruda de saponita. La cantidad de agua se ajusta para producir una viscosidad procesable óptima. Además, después del cribado, se pasa por una centrífuga para la eliminación adicional de partículas gruesas. Se pasa por un molino Manton-Gaulin una vez.

10 Se prepara una suspensión mezclada que contiene una proporción de 80 % de sepiolita y 20 % de saponita sobre una base seca, es decir, sobre la base de sepiolita seca y saponita seca, respectivamente. Las condiciones generales de secado para muestras de 10 g de cualquier suspensión de arcilla son: 130 °C durante 90 minutos, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente en un desecador. La mezcla se calienta a 60 °C y se agita para producir un vórtice. Se añaden 45 mmol /100 g de arcilla de una mezcla de 75 % en peso de cloruro de bencil-sebo-metil-amonio dihidrogenado y 25 % en peso de cloruro de dimetil-sebo-amonio dihidrogenado a la mezcla y se tratan durante 30 minutos. El material resultante se filtra en un embudo de vacío. La torta de filtración se seca en un horno soplador a 60 °C para alcanzar un residuo de humedad de aproximadamente 2-6 %. Luego se muele en un molino pulverizador con un tamiz de 0,2 mm.

15

Preparación 2:

20 Esto se hace como se muestra en la preparación 1. En lugar de arcilla de saponita se usa una arcilla de hectorita. La cantidad de amonio cuaternario se incrementa a 49 mmol/100 g de arcilla.

Ejemplos de aplicación

Composición líquida para uso en la presente invención

25 2,00 partes en peso del espesante de la preparación 1, se mezclaron en 14,69 partes en peso de estireno en un Dispermat a 4000 rpm durante 10 minutos para formar 16,69 partes en peso de Pregel 1. De la misma manera, 2,00 partes en peso del espesante de preparación 2, se mezcló en 14,69 partes en peso de estireno para formar 16,69 partes en peso de Pregel 2. A partir de la misma, se prepararon las siguientes formulaciones 1 y 2, respectivamente:

Ingredientes	Formulación 1 [partes en peso]	Formulación 2 [partes en peso]
Orto-Poliéster *	185,50	185,50
Byk A-555 **	0,60	0,60
Pregel 1	16,68	-
Pregel 2	-	16,68
Dimetilacetooacetamida	0,16	0,16
Octoato de cobalto	0,30	0,30

* poliéster fluido insaturado a base de ácido ortoftálico (73 % en peso de poliéster a base de ácido ortoftálico en estireno; índice de acidez: 26 mg KOH/g; viscosidad (Brookfield RV # 27, 50 rpm) = 2700 cps)

** desaireador sin silicona (disponible en BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania)

30 Después de producir la respectiva porción de pregel de la formulación, el resto de la formulación se procesó como sigue: La resina de orto-poliéster se añadió a una lata de metal de ½ pinta (diámetro: 70 mm, altura: 70 mm). Posteriormente se añadieron BYK A-555 y el respectivo Pregel 1 o 2. La lata se colocó sobre un dispermat (disco dispersor: 30 mm; diente de sierra) y se mezcló durante 5 minutos a 2000 rpm. Posteriormente se añadió dimetilacetooacetamida (DMAA) y se mezcló durante 1 minuto a 2000 rpm. Posteriormente se añadió el octoato de cobalto y se volvió a mezclar durante 1 minuto a 2000 rpm. Después de mezclar, se colocó una tapa en la lata de ½ pinta y la muestra se colocó en un baño de agua a 25 °C durante 24 horas. Después de 24 horas, se retiró la muestra del baño de agua y se midió la viscosidad Brookfield a 1, 10 y 100 rpm.

35

Medidas de viscosidad

40 Las viscosidades se midieron en un reómetro Brookfield, husillo núm. 3 a 1 rpm. Como las viscosidades de las composiciones difieren, todos los valores se normalizaron para hacerlos más fáciles de comparar, por ejemplo, para la preparación de la serie 1 en la formulación de poliéster insaturado, la viscosidad objetivo aceptable es 8.100 mPas y se estableció como 1 (viscosidad normalizada). Para la preparación de la serie 2 en la formulación de poliéster insaturado, la viscosidad objetivo aceptable es 13.200 mPas y se estableció como 1 (viscosidad normalizada). Todas

las viscosidades que se muestran en las siguientes Tablas 1 y 2, respectivamente, son proporciones hacia este ajuste y son más fáciles de comparar de un vistazo.

Las viscosidades normalizadas por debajo de 1 no se consideran aceptables en esta comparación, mientras que las viscosidades normalizadas de 1 y superiores son aceptables.

5

Tabla 1

Preparación Serie 1	Viscosidad normalizada	MBEC de la arcilla de hormitas utilizada para producir el espesante
Espesante elaborado a partir de la muestra de hormitas núm.	Formulación 1	
1	1,38	12,5
2	1,48	10,0
3*	0,96	21,3
4	1,39	16,3
5*	0,99	21,3
6	1,23	16,3
7	1,90	13,8
8*	0,98	21,3

* Ejemplos comparativos

Tabla 2

Preparación Serie 2	Viscosidad normalizada	MBEC de la arcilla de hormitas utilizada para producir el espesante
Espesante elaborado a partir de la muestra de hormitas núm.	Formulación 2	
1	1,21	12,5
2	1,60	10,0
3*	0,78	21,3
4	1,04	16,3
5*	0,80	21,3
6	1,32	16,3
7	1,60	13,8
8*	0,87	21,3
9	1,42	10,8

* Ejemplos comparativos

10 Las Figuras 1 y 2, respectivamente, muestran los resultados de las Tablas 1 y 2 como diagramas xy con las viscosidades normalizadas como eje xy los valores de MBEC como eje y.

Como se puede aprender de las Figuras 1 y 2, existe una fuerte correlación de la efectividad de los aditivos de reología de arcilla orgánica mineral de la presente invención para proporcionar un efecto espesante en la composición que contiene poliéster insaturado, dependiendo de los valores de MBEC de la fracción de arcilla de hormitas. que se utiliza para producir los aditivos de la presente invención.

15

REIVINDICACIONES

1. Un uso de

al menos un aditivo de reología de arcilla orgánica mineral mixto, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternaria preparada al

- 5 i. formar una suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a)
- ii. formar una suspensión acuosa de arcilla esmectita (b)
- iii. combinar la suspensión acuosa de arcilla de hormita (a) con la suspensión acuosa de arcilla de esmectita (b) para formar una suspensión de arcilla combinada (c)
- iv. tratar la suspensión de arcilla combinada (c) con una o más sales de alquilamonio cuaternarias
- 10 v. separar la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario así producida del medio acuoso, en el cual
- estando formada la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) al (i.1) dispersar una fracción de una o más arcillas de hormitas seleccionadas del grupo de sepiolitas y paligorskitas en un medio acuoso para formar una dispersión, y
- 15 la suspensión acuosa de arcilla esmectita (b) se forma al (ii.1) dispersar una fracción de una o más arcillas esmectitas en un medio acuoso para formar una dispersión, y
- porque el peso del contenido de arcilla de hormita excede el peso del contenido de arcilla de esmectita en la suspensión de arcilla combinada (c); y
- 20 someter las dispersiones formadas en (i.1) y (ii.1) a cizallamiento de fluido a alta velocidad antes de llevar a cabo la etapa iii. y/o después de haber realizado la etapa iii; y
- en el que una o más arcillas de hormitas empleadas en la formación de la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) exhiben una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco, la capacidad de intercambio de azul de metileno determinándose de acuerdo con el método descrito en la descripción,
- 25 en la parte de una suspensión acuosa de arcilla de hormitas que pasa por un tamiz de 0,149 mm (tamiz de malla 100 de estándar estadounidense), y la suspensión de arcilla de hormitas antes de pasar por la suspensión de 0,149 mm (tamiz de malla 100 de estándar estadounidense) que tiene una distribución de tamaño de partícula tal que al menos el 90 % en peso de la arcilla de hormitas contenida en la suspensión acuosa de arcilla de hormitas pasa por 0,149 mm (tamiz de malla 100 de estándar estadounidense), en una composición líquida que comprende al menos un poliéster insaturado.
- 30 2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, la composición líquida comprende además al menos un monómero etilénicamente insaturado.
- 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, seleccionándose el al menos un monómero etilénicamente insaturado del grupo de estireno, alfa-metilestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, divinilbenceno, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo y fosfato de trialilo y mezclas de los mismos.
- 35 4. Un proceso para producir un aditivo de reología de arcilla orgánica mineral mixto, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario, siendo el proceso **caracterizado por**:
- I. formar una suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a)
- ii. formar una suspensión acuosa de arcilla esmectita (b)
- 40 iii. combinar la suspensión acuosa de arcilla de hormita (a) con la suspensión acuosa de arcilla de esmectita (b) para formar una suspensión de arcilla combinada (c)
- iv. tratar la suspensión de arcilla combinada (c) con una o más sales de alquilamonio cuaternarias, y
- v. opcionalmente separar la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquilamonio cuaternario así producida del medio acuoso,
- 45 en el cual

la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) se forma al

(i.1) dispersar una fracción de una o más arcillas de hormitas seleccionadas del grupo de sepiolitas y paligorskitas en un medio acuoso para formar una dispersión,

y

5 la suspensión acuosa de arcilla esmectita (b) se forma al

(ii.1) dispersar una fracción de una o más arcillas esmectitas en un medio acuoso para formar una dispersión,

y

porque el peso del contenido de arcilla de hormita excede el peso del contenido de arcilla de esmectita en la suspensión de arcilla combinada (c); y

10 someter las dispersiones formadas en (i.1) y (ii.1) a cizallamiento de fluido a alta velocidad antes de llevar a cabo la etapa iii. y/o después de haber realizado la etapa iii;

y

15 en el que una o más arcillas de hormitas empleadas en la formación de la suspensión acuosa de arcilla de hormitas (a) exhiben una capacidad de intercambio de azul de metileno por debajo de 20 mmol de azul de metileno por 100 g de una o más arcillas de hormitas en estado seco, la capacidad de intercambio de azul de metileno se determina de acuerdo con el método descrito en la descripción, en la parte de una suspensión acuosa de arcilla de hormitas que pasa por un tamiz de 0,149 mm (malla estándar estadounidense. de 100 mallas), y la suspensión de arcilla de hormitas antes de pasar por la suspensión de 0,149 mm (tamiz de malla 100 de estándar estadounidense) que tiene una distribución de tamaño de partícula tal que al menos el 90 % en peso de la arcilla de hormitas contenida en la suspensión acuosa de arcilla de hormitas pasa los 0,149 mm (tamiz de malla 100 de estándar estadounidense).

20 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el peso de la fracción de una o más arcillas de hormitas (i) basado en el peso total de las arcillas en la suspensión de arcilla combinada es de 60 a 95 % en peso.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que el peso de la fracción de una o más arcillas esmectitas (ii) basado en el peso total de las arcillas en la suspensión de arcilla combinada es de 5 a 40 % en peso.

25 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que una o más arcillas esmectitas se seleccionan del grupo que consiste en hectoritas, montmorillonitas, bentonitas, beidelitas, saponitas, estevensitas y mezclas de las mismas.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la arcilla esmectita se selecciona del grupo que consiste en hectoritas, saponitas y mezclas de las mismas.

30 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la sal de alquilamonio cuaternario contiene el mismo o diferentes grupos alquilo de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono y la fracción contraria se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro, metilsulfato, nitrato, hidróxido, acetato, fosfato y mezclas de los mismos.

35 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la sal de alquilamonio cuaternario se selecciona del grupo que consiste en dimetil di (cloruro de alquilo C14-18) amonio, metil bencil di (alquilo C14-18) cloruro de amonio, dimetilbencilo C14-18-cloruro de alquilamonio, dimetil C14-18-metilsulfato de alquil 2-ethylhexilamonio y mezclas de los mismos.

40 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que la mezcla de arcilla mineral se trata con aproximadamente 5 a 80 mmol de la sal de alquilamonio cuaternario por 100 g de arcilla en la suspensión de arcilla combinada.

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en el que posteriormente a la etapa (i.1) la suspensión acuosa (a) y posteriormente a la etapa (ii.1) la suspensión acuosa (b) se tamizan a través de al menos 0,149 mm (tamiz de malla 100 de estándar estadounidense) para eliminar las partículas gruesas.

45 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, en el que la suspensión acuosa (a) y la suspensión acuosa (b) se someten a un cizallamiento fluido a alta velocidad haciendo pasar la suspensión respectiva o una mezcla de las suspensiones a través de un espacio estrecho, a través del cual se mantiene un diferencial de presión.

14. Un uso de los aditivos reológicos de arcilla orgánica mineral mixtos obtenidos mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 13 como agente espesante.

50 15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que los aditivos reológicos de arcilla orgánica mineral mixtos se usan como agentes espesantes en una composición líquida.

16. El uso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la composición líquida es una composición orgánica líquida.
17. El uso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la composición orgánica líquida se selecciona del grupo que consiste en materiales de revestimiento, selladores, adhesivos, fluidos de perforación de petróleo, fluidos de perforación de gas, materiales compuestos, compuestos de moldeo y composiciones orgánicas líquidas que contienen además del aditivo de reología de arcilla orgánica mineral mixto sólo uno o más disolventes orgánicos.
- 5 18. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 15 a 17, en el que el aditivo reológico de arcilla orgánica mineral mixto está contenido en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso basado en el peso total de la composición líquida.

Figura 1

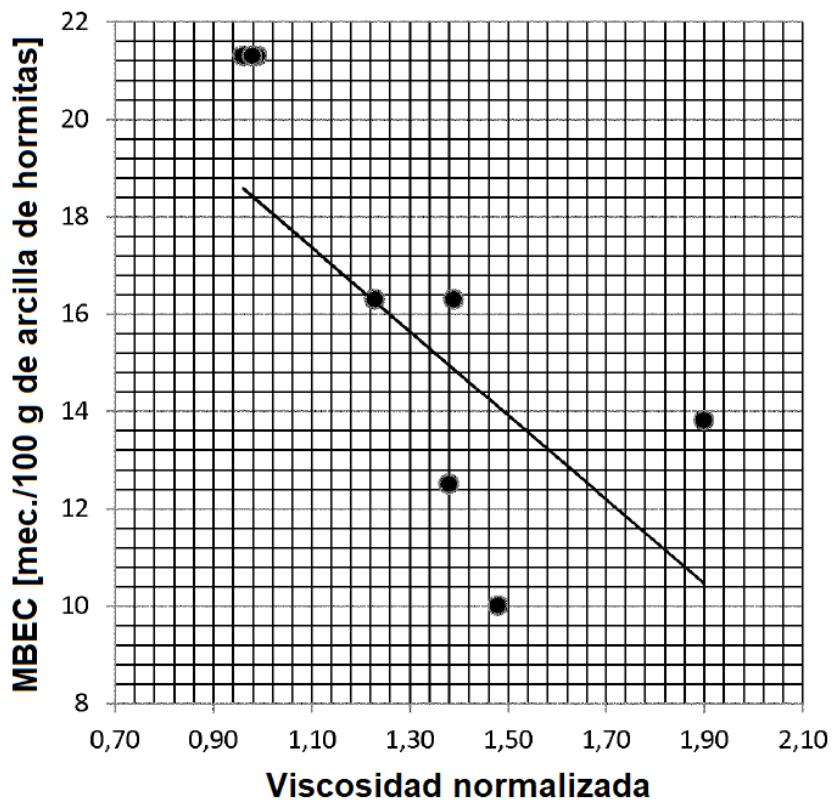


Figura 2

