

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 869 798**

51 Int. Cl.:

C01B 33/44 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2017 PCT/EP2017/064964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017 WO17220506**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2017 E 17733404 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 3475224**

54 Título: **Un proceso de fabricación de espesantes y el uso de espesantes producidos de este modo**

30 Prioridad:

22.06.2016 US 201615189584

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

25.10.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 869 798 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 producidos de este modo

La presente invención se refiere a un proceso de fabricación de espesantes especializados y al uso de espesantes producidos de este modo en formulaciones que contienen poliéster insaturado de alta viscosidad. En particular, la invención se refiere al uso de espesantes producidos de este modo para modificar la reología de formulaciones no acuosas como formulaciones que contienen poliéster insaturado.

Antecedente tecnológico

En particular, en el campo de los adhesivos, sellantes, agentes de revestimiento y compuestos para moldeo, así como también en fluidos no acuosos de perforación de petróleo y similares, resulta necesario adaptar las propiedades reológicas de dichos sistemas, principalmente a través del ajuste de la consistencia mediante la selección de agentes aglutinantes, y la concentración de los pigmentos y/o materiales de relleno. No obstante, en muchos casos el ajuste de la consistencia deseada con ayuda de los componentes anteriormente mencionados no resulta suficiente. En tales casos, se precisa la adición de los denominados aditivos de reología (es decir, aditivos reológicos). El efecto de éstos puede rebajar la viscosidad con vistas a una mejor elaborabilidad o un aumento de la viscosidad, que en la presente invención se denominada "espesado".

Se describen muchos espesantes orgánicos o inorgánicos diferentes con dicha finalidad.

En los sistemas acuosos, normalmente se usan éter, almidón, hidrocoloides naturales, biopolímeros sintéticos, espesantes de poliácrlato, agentes espesantes asociativos basados en polímeros modificados hidrofóbicamente tales como poliéteres, uretanos de éter, poliácrlamidas y emulsiones de acrlato activado alcalino o espesantes inorgánicos aptos para hinchamiento.

Los aditivos de reología típicos para sistemas no acuosos incluyen, además de los espesantes orgánicos tales como ceras y resinas tixotrópicas, espesantes inorgánicos tales como, por ejemplo, óxido de magnesio e hidróxidos de magnesio o sílice amorfa y silicatos en forma de capas.

Entre los silicatos en forma de capas, con frecuencia se usan materiales de arcilla como espesantes; entre éstos, se usan en la técnica materiales de arcilla orgánicamente modificada (también conocidos como organoarcillas).

Las organoarcillas se usan ampliamente como espesantes, más específicamente tixotropos, para disolventes orgánicos o sistemas de revestimiento orgánico como pinturas y barnices y también en composites. Típicamente, se usan en una cantidad de aditivo, es decir, una cantidad de un 10% en peso o menos, para mejorar las propiedades de aplicación de sistemas orgánicos líquidos. Dichos sistemas orgánicos líquidos que contienen organoarcilla espesada muestran un comportamiento tixotrópico o pseudoplástico. Esto mejora la estabilidad de almacenamiento de los sistemas orgánicos. Evita la segregación y especialmente la sedimentación de pigmentos y materiales de relleno en el sistema durante el almacenamiento. Mantiene los sistemas orgánicos en estado homogéneo.

Una finalidad adicional para la cual se usan organoarcillas consiste en aumentar la resistencia al corrimiento de los sistemas orgánicos líquidos. Típicamente, las pinturas que se aplican a superficies verticales tienden a escurrirse hacia abajo y provocar formación de gotas sobre el sustrato. Las pinturas únicamente se pueden aplicar con un determinado espesor de película limitado antes de que se produzca el escurrido hacia abajo o comiencen a gotear. Normalmente, esto se denomina "corrimiento". Las organoarcillas pueden reducir el corrimiento aumentando la viscosidad del sistema. El aumento de viscosidad se puede denominar gelificación de los sistemas con un marco temporal de segundos a minutos.

La forma en que las organoarcillas logran esto se denomina en la mayoría de los casos estructura de castillo de naipes. La organoarcilla está formada por minerales de arcilla en forma de plaquetas o en forma de estructuras pseudo-laminares de tipo aguja. Se supone que las plaquetas de arcilla en reposo se orientan por sí mismas adoptando una forma similar a un castillo de naipes. Este castillo de naipes tiene cierta estabilidad que proporciona propiedades de gelificación y anti-corrimiento. Pero cuando se mueve durante la aplicación mediante pintura, pulverización o similar, este castillo de naipes se rompe y únicamente resulta visible una viscosidad aparente baja durante la aplicación. Tras la aplicación, en ausencia de fuerza externa intensa sobre el líquido, el castillo de naipes se recupera en segundos a minutos y proporciona viscosidad en la formación de gel a bajas fuerzas de cizalladura. Esto se puede medir por medio de un reómetro, especialmente cuando la viscosidad se controla a bajas fuerzas de cizalladura, es decir, baja velocidad de la parte rotatoria del reómetro. Esto significa que las organoarcillas no aumentan demasiado la viscosidad aparente del sistema líquido durante la aplicación, sino que tiene lugar la formación de gel de forma muy rápida tras la aplicación debido al gran aporte de viscosidad a baja cizalladura.

Típicamente, las organoarcillas están formadas por arcillas inorgánicas. Normalmente la arcilla natural solo es escasamente compatible con disolventes. Típicamente, es hidrófila y principalmente apta para suspensión en agua, menos en la mayoría de disolventes orgánicos. Por tanto, la superficie del mineral de arcilla se ha de convertir en hidrófoba. Esto se hace por medio de un revestimiento orgánico de la superficie de la arcilla. Típicamente, el mineral de arcilla tiene carga aniónica. El método más común consiste en tratar la arcilla aniónica con tensioactivos

cati6nicos, concretamente sales de amonio cuaternario. T6picamente, ambos materiales de partida se hacen reaccionar en agua. El amonio cuaternario se va a las cargas ani6nicas de la superficie de la arcilla y proporciona una uni6n fuerte a estas cargas. La superficie de la arcilla se vuelve hidr6foba en ese instante y la arcilla pierde solubilidad en agua. Normalmente, la arcilla modificada de este modo es apta para suspensi6n en disolventes org6nicos, pero menos en agua.

El documento WO-A-97/17398 y el documento US 6.036.765 divulgan mezclas de arcillas que se sometieron a tratamiento superficial con sales de alquil amonio cuaternario y que comprenden de aproximadamente un 50 a un 95% en peso, en relaci6n con la mezcla de arcilla en forma de capas, de un mineral seleccionado entre el grupo que consiste en sepiolita y/o paligorskita y que contiene menos de un 50% en peso, en relaci6n a la mezcla de arcilla en forma de capas, de al menos una esmectita. Preferentemente, la esmectita o esmectitas est6n seleccionadas entre el grupo que consiste en hectorita, montmorillonita, bentonita, beidelita, saponita, estevensita y mezclas de las mismas. Ninguna de las publicaciones describe el uso de arcilla de hormita que tiene cristalinidad espec6fica en la fabricaci6n de los agentes de reolog6a producidos de este modo.

El documento US 8.389.447 B2 describe aditivos de organoarcilla para proporcionar fluidos de perforaci6n de pozo con propiedades reol6gicas menos dependientes de la temperatura. Los aditivos divulgados en la memoria est6n basados en una combinaci6n sin6rgica de una composici6n de organoarcilla de hectorita y una composici6n de organoarcilla de atapulgita. Se trat6 cada una de las arcillas con al menos dos sales de amonio cuaternario diferentes, una de las cuales tiene que ser una sal de amonio cuaternario alcoxilada antes de mezclar las arcillas tratadas de este modo.

El documento WO 2015/138407 A1 tambi6n divulga mezclas de arcillas de atapulgita con modificaci6n organof6lica preconformada y/o sepiolita con arcilla de bentonita con modificaci6n organof6lica preconformada para su uso en composiciones basadas en fluidos de perforaci6n de base petrol6fera. No obstante, al contrario que los documentos WO-A-97/17398 y US 6.036.765, la cantidad m6s preferida de sepiolita/atapulgitas modificadas en la mezcla con la bentonita modificada es muy baja y est6 dentro del intervalo de aproximadamente un 10% en peso, 6nicamente.

Los espesantes descritos en la t6cnica anterior parecen tener un rendimiento de promedio a bueno en los sistemas en los que se usaron. No obstante, todav6a se demanda proporcionar un proceso mejorado de fabricaci6n de espesantes. El uso de espesantes producidos de este modo deber6a conducir a efectos espesantes muy fiables y en su mayor6a significativamente mejorados, en particular en sistemas con aplicaci6n espec6fica tales como formulaciones que contienen poli6ster insaturado que se usan ampliamente, por ejemplo, en revestimientos, sellantes, adhesivos, compuestos para moldeo, composites y materiales pl6sticos.

Las formulaciones que contienen poli6ster insaturado se pueden denominar productos semi-acabados que se pueden transformar en productos reticulados, sobre la base de enlaces dobles incorporados que, preferentemente, experimentan copolimerizaci6n con mon6meros etil6nicamente insaturados, tales como estireno o vinil tolueno, que se pueden emplear como disolventes qu6micamente reactivos. En las composiciones que contienen poli6ster insaturado, la viscosidad se ve afectada generalmente por al menos dos factores: la mezcla de un poli6ster insaturado con un mon6mero etil6nicamente insaturado tiene como resultado, con frecuencia, una disminuci6n no deseada de la viscosidad de la formulaci6n que contiene poli6ster insaturado. Para contrarrestar dicho efecto, resulta deseable disponer de un espesante que sea capaz de proporcionar propiedades espesantes a la formulaci6n no mezclada que contiene poli6ster insaturado de forma que se produzca una disminuci6n de menor a no significativa o incluso un aumento de viscosidad cuando se a6ade el mon6mero etil6nicamente insaturado a la formulaci6n que contiene poli6ster insaturado. En la forma de almacenamiento de las composiciones l6quidas que contienen resina de poli6ster insaturado, t6picamente, la mezcla contiene el poli6ster insaturado real, los mon6meros etil6nicamente insaturados como agentes de reticulaci6n, as6 como tambi6n estabilizantes para aumentar la estabilidad de almacenamiento. T6picamente, para comenzar la reacci6n de reticulaci6n entre el poli6ster insaturado y los mon6meros etil6nicamente insaturados, se a6aden uno o m6s iniciadores en dichas composiciones l6quidas 6nicamente poco antes de la aplicaci6n. Tras la mezcla del iniciador con o en el seno de la composici6n que contiene poli6ster insaturado, se forman radicales y tiene lugar la reacci6n de reticulaci6n. Esta reacci6n normalmente es exot6rmica, dando como resultado un aumento de la temperatura. El aumento inicial de la temperatura normalmente se asocia con una disminuci6n de la viscosidad de la formulaci6n. No obstante, en una etapa posterior, cuando el curado ha avanzado, la viscosidad comienza a aumentar de nuevo, debido a la formaci6n de mol6culas grandes generadas durante la reacci6n entre el poli6ster insaturado y/o los mon6meros etil6nicamente insaturados. Por tanto, la disminuci6n inicial de viscosidad despu6s del comienzo de la reacci6n del poli6ster insaturado con los mon6meros etil6nicamente insaturados requiere un rendimiento extraordinariamente elevado del espesante usado. Por cualquier medio, es preciso evitar que la disminuci6n inicial de la viscosidad de la formulaci6n de uso inmediato se traduzca en corrimiento no deseado y similares. En las composiciones pigmentadas y/o con materiales de relleno, tal como, por ejemplo, compuestos para moldeo o composites, una viscosidad elevada puede evitar de forma adicional la sedimentaci6n de los pigmentos y/o materiales de relleno dispersados.

En sumario, el objetivo de los inventores de la presente invenci6n consisti6 en proporcionar un proceso mejorado de fabricaci6n de espesantes y el uso de espesantes producidos de este modo en formulaciones que contienen poli6ster insaturado l6quido que muestren viscosidad mejorada para una cantidad concreta de aditivo de reolog6a. Adem6s, un objetivo de los inventores consiste en proporcionar un proceso muy fiable para producir un aditivo de

reología basado en organoarcilla con rendimiento más elevado, en comparación con los aditivos de organoarcilla estructuralmente relacionados conocidos en el estado de la técnica.

Sumario

- 5 Los objetivos anteriormente mencionados se logran proporcionando un proceso de fabricación de un aditivo de reología de arcilla mineral, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario, caracterizándose el proceso por
- i. formar una suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita
 - ii. formar una suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita
 - 10 iii. combinar la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita con la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita para formar una suspensión (c) de arcilla combinada.
 - iv. tratar la suspensión (c) de arcilla combinada con una o más sales de alquil-amonio cuaternario y
 - v. opcionalmente separar mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil-amonio cuaternario producida de este modo a partir del medio acuoso,
- en el que
- 15 la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita se forma por medio de
- (i.1) dispersión de una fracción de una o más arcillas de hormita seleccionadas entre el grupo de sepiolitas y paligorsquitas en un medio acuoso para formar una dispersión,
 - y
 - la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita se forma por medio de
 - 20 (ii.1) dispersión de una fracción de una o más arcillas de esmectita en un medio acuoso para formar una dispersión,
 - y
 - por que el peso del contenido de arcilla de hormita excede el peso del contenido de arcilla de esmectita en la suspensión (c) de arcilla combinada: y
 - 25 someter las dispersiones formadas en (i.1) y (ii.1) a cizalladura de fluido de alta velocidad en un dispositivo de disolución y/o dispositivo de homogeneización antes de llevar a cabo la etapa iii.
 - y/o tras haber llevado a cabo la etapa iii;
 - y
 - 30 en el que la fracción de una o más arcillas de hormita empleadas en la formación de la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita tiene una amplitud integral B definida de acuerdo con la fórmula (I)
- $$B = (\text{área neta de reflexión}) / (\text{altura neta de reflexión}) \quad (I)$$
- de reflexión con índices de Miller (110) menores que 0,800 unidades de barrido, expresado como 2-Theta, en un patrón de rayos-X en forma de polvo registrado en una muestra glicolada orientada de la fracción de arcilla de hormita, preparada por medio de secado al aire de una suspensión acuosa en una cámara de glicolación a vacío durante un mínimo de 12 horas, usando radiación de Cu-K α 1.
- 35 El proceso anterior de fabricación de un aditivo de reología de organoarcilla mineral que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario se denomina también en la presente memoria "proceso de acuerdo con la invención".
- 40 Un objetivo adicional de la presente invención consiste en el uso de al menos uno de los aditivos de organoarcilla mineral mixta, obtenido por medio del proceso de acuerdo con la presente invención como espesante en composiciones líquidas, preferentemente composiciones líquidas no acuosas.
- 45 Los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta, tal como se producen de acuerdo con la presente invención, son particularmente apropiados para el espesado de composiciones líquidas que comprenden al menos un poliéster insaturado. Se confirmó también que los aditivos producidos de este modo son no solo aptos para proporcionar una viscosidad superior a las formulaciones basadas en poliéster insaturado, sino también preferentemente para otros sistemas no acuosos como disolventes orgánicos, incluyendo disolventes orgánicos insaturados como por ejemplo,

estireno, composiciones orgánicas líquidas exentas de poliéster insaturado, tales como por ejemplo, materiales de revestimiento basados en poliéster no-insaturado, adhesivos y sellantes, así como también aceites organofílicos y/o fluidos de perforación de gas o compuestos para moldeo termoplástico y composites termoplásticos reforzados y similares. Por tanto, además de sus propiedades superiores en las composiciones que contienen poliéster insaturado líquido espesante, los adhesivos tal como los producidos de acuerdo con la presente invención, proporcionan un excelente efecto espesante a otras formulaciones orgánicas líquidas, también. El uso como espesante o más específicamente como agente tixotrópico en dichas formulaciones líquidas también es objeto de la presente invención.

Descripción detallada

10 Fabricación de Aditivos de Reología de Organoarcilla Mineral Mixta de acuerdo con el Proceso de la Invención

Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un proceso de fabricación del aditivo de organoarcilla mineral mixta de la presente invención, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil-amonio cuaternario, caracterizándose el proceso por:

i. formar una suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita

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

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

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

20 v. opcionalmente separar mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil-amonio cuaternario producida de este modo a partir del medio acuoso,

en el que

la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita se forma por medio de

(i.1) dispersión de una fracción de una o más arcillas de hormita seleccionadas entre el grupo de sepiolitas y paligorsquitas en un medio acuoso para formar una dispersión,

25 y

la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita se forma por medio de

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

y

30 por que el peso del contenido de arcilla de hormita excede el peso del contenido de arcilla de esmectita en la suspensión (c) de arcilla combinada: y

someter las dispersiones formadas en (i.1) y (ii.1) a cizalladura de fluido de alta velocidad en un dispositivo de disolución y/o dispositivo de homogeneización antes de llevar a cabo la etapa iii.

y/o tras haber llevado a cabo la etapa iii;

35 y

en el que la fracción de una o más arcillas de hormita empleadas en la formación de la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita tiene una amplitud integral B definida de acuerdo con la fórmula (I)

$$B = (\text{área neta de reflexión}) / (\text{altura neta de reflexión}) \quad (I)$$

40 de reflexión con índices de Miller (110) menores que 0,800 unidades de barrido, expresado como 2-Theta, en un patrón de rayos-X en forma de polvo registrado en una muestra glicolada orientada de la fracción de arcilla de hormita, preparada por medio de secado al aire de una suspensión acuosa en una cámara de glicolación a vacío durante un mínimo de 12 horas, usando radiación de Cu-K α 1.

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

45 i. formar una suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita

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

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

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

5 v. opcionalmente separar la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil-amonio cuaternario producida de este modo a partir del medio acuoso,

en el que

la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita se forma por medio de

10 (i.1) dispersión de una fracción de una o más arcillas de hormita seleccionadas entre el grupo de sepiolitas y paligorsquitas en un medio acuoso, preferentemente agua para formar una dispersión,

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

(i.3) someter la dispersión formada en (i.1) o (i.2) a cizalladura de fluido de alta velocidad;

la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita se forma por medio de

15 (ii.1) dispersión de una fracción de una o más arcillas de esmectita en un medio acuoso, preferentemente agua para formar una dispersión,

(ii.2) opcionalmente tamizar la dispersión formada en (ii.1) a través de un tamiz de malla 100 y/o centrifugar la dispersión formada en (ii.1) o la dispersión tamizada a través del tamiz de malla 100 (tamiz normalizado de EE.UU. que tiene aberturas de malla metálica de 149 µm) para eliminar partículas gruesas, y

20 (ii.3) someter la dispersión formada en (ii.1) o (ii.2) a cizalladura de fluido de alta velocidad en un dispositivo de disolución y/o dispositivo de homogeneización;

y

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

25 y

por que la fracción de una o más arcillas de hormita empleadas en la formación de la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita tiene una amplitud integral (B) definida de acuerdo con la fórmula (I)

$$B = (\text{área neta de reflexión}) / (\text{altura neta de reflexión}) \quad (I)$$

30 de reflexión con índices de Miller (110) menores que 0,800 unidades de barrido, expresado como 2-Theta, en un patrón de rayos-X en forma de polvo registrado en una muestra glicolada orientada de la fracción de arcilla de hormita, preparada por medio de secado al aire de una suspensión acuosa en una cámara de glicolación a vacío durante un mínimo de 12 horas, usando radiación de Cu-K_{α1}.

35 En las etapas de dispersión (i.1) y (ii.1) se logra una reducción del tamaño de partículas. Se prefiere de forma particular producir distribuciones de tamaño de partícula tales que al menos un 90% en peso, más preferentemente al menos un 95% en peso de las partículas pasen a través de un tamiz de malla 100, en base al peso total de la arcilla en la suspensión respectiva. De manera apropiada, por ejemplo, esto se puede lograr mediante el uso de un dispositivo de disolución en las etapas de dispersión (i.1) y (ii.1), por ejemplo, un dispositivo de disolución de Cowles. El término "malla", tal y como se usa en la presente memoria, se emplea de acuerdo con el sistema de malla normalizado de EE.UU. De acuerdo con el sistema de malla normalizado de EE.UU., un tamiz de malla 100

40 tiene aberturas de malla de 149 µm.

El uso de un tamiz de malla 100 en las etapas opcionales (i.2) y (ii.2) se comprende como el uso de un "tamiz de malla al menos 100". Por supuesto, resulta posible incluso usar tamices de malla con aberturas de malla más pequeñas que 149 µm. No obstante, un tamiz de malla 100 resulta suficiente para evitar daños de los dispositivos usados para la reducción del tamaño de partícula adicional. Debido a que las partículas que quedan sobre el tamiz

45 normalmente se descartan, el uso de tamices más finos que tamices de malla 100 se puede traducir en pérdidas innecesarias de rendimiento.

Preferentemente, las etapas de dispersión (i.1) y (ii.1) se llevan a cabo como se muestra a continuación. En primer lugar, se prepara un triturado grueso de la respectiva fracción de arcilla de materia prima, que se puede lograr por medio de trituración, pulverización o machacado convencional. Las partículas del triturado grueso, preferentemente,

aunque no necesariamente, tienen tamaños de partículas menores que 5 mm, más preferentemente menores que 4 mm, tal como, por ejemplo, de 2 a 3 mm, que se pueden garantizar, si se desea, por medio de tamizado de partículas a través de un tamiz de malla apropiado. Posteriormente, el material de arcilla triturado de forma gruesa se añade preferentemente a un medio acuoso, preferentemente agua, presentando el medio acuoso una temperatura preferida de aproximadamente 45 a aproximadamente 70 °C, incluso más preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 65 °C y lo más preferentemente de aproximadamente 55 a aproximadamente 60 °C para formar una suspensión de arcilla, es decir, un lodo de arcilla. El contenido de agua, de dicha suspensión está típicamente dentro del intervalo de un 75 a un 98% en peso, más preferentemente de un 85 a un 95% en peso basado en el peso total de la suspensión. Preferentemente, la suspensión resultante se agita a elevada cizalladura por medio de cualquier dispositivo de disolución convencional, tal como, por ejemplo, un dispositivo de disolución con un álabe de Cowles (es decir, un dispositivo de disolución de Cowles). Normalmente, el período de tiempo de agitación a alta cizalladura no es menor que aproximadamente 30 minutos y varía preferentemente de 0,5 a 2 horas. La suspensión resultante contiene partículas de arcilla finas y se puede diluir de forma adicional con agua, preferentemente agua caliente en el intervalo de temperatura anteriormente mencionado, pero se tamiza opcionalmente a través de un tamiz de malla 100. Dicha suspensión diluida adicional tiene un contenido de agua típicamente dentro del intervalo de un 90 a un 99% en peso, más preferentemente de un 92 a un 97% en peso, basado en el peso total de la suspensión.

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 resulta particularmente crítico en esta etapa, es preferible eliminar las partículas gruesas que no pasan a través del tamiz de malla 100 – es decir, llevar a cabo las etapas (i.2) y (ii.2) – antes de someter la arcilla a cualesquiera etapas adicionales de homogeneización, trituración y/o molienda y el tratamiento preceptivo con las sales de alquil-amonio cuaternarias. La realización de las etapas (i.2) y (ii.2) se traduce en dispersiones que no contienen partículas gruesas y que, por tanto, evitan el daño a los dispositivos usados para las reducciones adicionales de tamaño de partícula tales como, por ejemplo, molinos, tal como un molino de Manton-Gaulin. Para facilitar las etapas (i.2) y (ii.2), el tamizado se puede llevar a cabo mediante el uso de un tamiz vibratorio.

En caso de llevar a cabo las etapas (i.2) y (ii.2), las partículas finas producidas de este modo preferentemente tienen distribuciones de tamaño de partícula tales que al menos un 90% en peso, más preferentemente al menos un 95% en peso del peso total de arcilla tratada en el dispositivo de disolución pasa a través del tamiz de malla 100. La arena retenida en el tamiz no debería, preferentemente, exceder un 10% en peso, más preferentemente no debería exceder un 5% en peso, basado en el peso total de la arcilla tratada en el dispositivo de disolución. La arena se descarta y únicamente la fracción de arcilla tamizada en la malla 100 de grano fino se usa para el tratamiento posterior. En la mayoría de los casos, la cantidad de arena es menor que un 5% en peso, en su mayoría incluso menor que un 3% en peso, basado en el peso total de la arcilla tratada en el dispositivo de disolución.

En particular, en el caso de la fracción de arcilla de esmectita, se puede emplear una etapa adicional de centrifugado de la suspensión de arcilla que pasa a través del tamiz de malla 100, como parte de la etapa (ii.2) para reducir incluso más la cantidad de partículas grandes en dicha suspensión mediante la separación y eliminación de las partículas grandes.

La reducción adicional del tamaño de las partículas de arcilla en las suspensiones de arcilla que opcionalmente pasan a través del tamiz de malla 100 y/o se sometieron a cualquier(cualesquiera) de centrifugado opcional, se lleva a cabo en un proceso de cizalladura de fluido de alta velocidad (etapas (i.3) y (ii.3)). Preferentemente, dicha reducción de tamaño adicional se logra sometiendo las suspensiones de arcilla a cizalladura de fluido de alta velocidad, tal como, por ejemplo, se describe en el documento EP 0 220 346 A1.

La cizalladura de fluido de alta velocidad, a la cual se someten las suspensiones de arcilla de hormita y esmectita que pasan a través del tamiz de malla 100, se lleva a cabo preferentemente haciendo pasar las suspensiones aptas para bombeo a través de un molino de dispersión o de coloides, dispositivos que con frecuencia se denominan en la técnica "homogeneizadores". La "aptitud de bombeo" se puede garantizar por medio de dilución adicional de las dispersiones con un medio acuoso, preferentemente el medio acuoso usado en las etapas (i.1) y (ii.1), y lo más preferentemente agua. Los molinos de dispersión y coloides se conocen bien en la técnica, y se comentan sucintamente y se caracterizan en las páginas 842 y 843 de "Chemical Engineers Handbook", editado por R.H. Perry y C.H. Chilton, 5ª edición, 1973, McGraw Hill Book Company (Nueva York). Como se apunta en este trabajo de referencia convencional, este tipo de dispositivo constituye una clase especial de molinos que normalmente se emplean para operaciones de dispersión y coloidales. Dichos molinos operan según un principio de cizalladura de fluido de alta velocidad. Los molinos preferidos para uso en la invención se caracterizan mediante la inclusión o definición de un hueco estrecho a través del cual se mantiene un diferencial de presión y a través del cual, de acuerdo con la invención, se hacen pasar las suspensiones aptas para bombeo.

Preferentemente, la cizalladura de fluido de alta velocidad necesaria en las etapas (i.3) y (ii.3) se lleva a cabo haciendo pasar las suspensiones a velocidades elevadas a través de un hueco estrecho, a través del cual se mantiene un diferencial de presión elevado. Este tipo de acción, por ejemplo, se puede llevar a cabo en un molino de Manton-Gaulin bien conocido, dispositivo que en ocasiones se denomina "homogeneizador de Gaulin" o "molino MG". En la operación básica de dicho dispositivo, se proporciona una bomba de tipo pistón de desplazamiento

positivo recíproco, con un conjunto de válvulas de homogeneización que se fija a la descarga de la bomba. La suspensión no homogeneizada por completo penetra en el área de válvula a presión elevada y baja velocidad. A medida que pasa a través de un orificio estrecho en la válvula, (que es un área de limpieza cerrada entre la válvula y el asiento de válvula), su velocidad aumenta a niveles que se aproximan a la velocidad del sonido. Esto proporciona fuerzas de cizalladura elevadas para la reducción, y en dicho dispositivo, estas fuerzas se pueden implementar de forma adicional a medida que la corriente de alta velocidad impacta contra un anillo de impacto donde su dirección se ve modificada. De interés especial en este sentido, es la patente de Estados Unidos Nº. 3.348.778 de M.I. Chin et al., que divulga el uso de una configuración de tipo Manton-Gaulin para el tratamiento de arcillas de caolín con el fin de mejorar la reología de un sistema de arcilla-agua posteriormente formado a partir de la misma. Para la presente finalidad, la patente resulta de interés en la divulgación de determinadas configuraciones útiles para dicho molino, y detalles adicionales de la construcción del mismo. La patente también comenta el hueco provisto en los molinos del tipo divulgado, y observa de manera apropiada que dicho hueco es únicamente del orden de 25 µm a 125 µm, pero en determinadas condiciones puede ser tan grande como 2,5 mm.

En esos ejemplos en los que se utiliza una configuración de hueco, como en el molino de Manton-Gaulin, dicho diferencial de presión a través del hueco está preferentemente dentro del intervalo de 7.000 kPa a 56.000 kPa, resultando un valor típico de 14.000 a 35.000 kPa. Dependiendo de aspectos específicos del equipo, se pueden usar fácilmente presiones mayores que 56.000 kPa.

Típicamente, dichas suspensiones incluyen más de un 85% en peso de agua, más preferentemente más de un 90% en peso de agua e incluso más preferentemente más de un 92% en peso de agua, tal como de un 92 a un 97 o un 98% en peso de agua, basado en el peso total de la suspensión. No obstante, el contenido de sólidos puede variar y ser del nivel anteriormente indicado, si están presentes los agentes de dispersión apropiados. No obstante, el uso de agentes de dispersión normalmente no resulta preferido. El requisito principal es que la suspensión sea apta para bombeo, de manera que sea susceptible de ser sometida a la cizalladura de fluido de alta velocidad anteriormente mencionada.

Además del paso a través del hueco estrecho, como en el molino de tipo Manton-Gaulin anteriormente mencionado, se puede llevar a cabo también la cizalladura de fluido de alta velocidad, de acuerdo con la invención, mediante el uso de molinos de dispersión y coloidales basados en un estator y un rotor de separación estrecha, en el que se mantiene una rotación de velocidad elevada entre los dos elementos citados. En este caso, la suspensión se somete a la cizalladura de fluido de velocidad elevada haciéndola pasar a través del hueco entre el estator y el rotor. El molino de Greer bien conocido es un ejemplo de este tipo de construcción, y se puede utilizar como un instrumento en la práctica de la invención. En dicho molino de Greer se define un hueco estrecho por medio de un estator estacionario y un rotor que gira dentro del estator que lo rodea en sentido vertical. La suspensión objeto de tratamiento de acuerdo con la invención se hace pasar a través de ese hueco bajo presión.

Instrumentos adicionales útiles para llevar a cabo la cizalladura de fluido de alta velocidad se comentan en la referencia anteriormente mencionada de Perry y Chilton.

El paso de la suspensión de arcilla a través de un hueco presurizado estrecho de acuerdo con las etapas (i.3) y (ii.3) de la invención da lugar a resultados que difieren fundamentalmente del que tiene lugar cuando se usan únicamente álabes convencionales o mezcladores de tipo disco tales como un Mezclador de Waring o un dispositivo de disolución de Cowles. Esto se puede apreciar mediante comparación de los mecanismos de cizalladura ejercidos sobre el fluido en un dispositivo de disolución de alta velocidad de Cowles – que se puede usar en las etapas de dispersión (i.1) y (ii.1) del proceso de la presente invención – con los ejercidos por el molino de Manton-Gaulin – que se puede usar en las etapas (i.3) y (ii.3) del proceso de acuerdo con la presente invención.

En el dispositivo de alta velocidad de Cowles se ejerce cizalladura sobre un fluido mediante acciones de machacado de los álabes (energía mecánica) y mediante el frotamiento que resulta del flujo laminar. De los dos, el mecanismo de frotamiento es el más importante, y la eficacia de la dispersión viene determinada por la configuración de diseño de agitación (vueltas por minuto, tamaño de álabe, tamaño y forma de recipiente). El flujo turbulento giratorio crea una mezcla eficiente, pero de forma mayoritaria, quedan cavidades entremezcladas sin dispersar. Por el contrario, el patrón de flujo laminar puede fallar a la hora de proporcionar una mezcla eficiente, pero la resistencia de las capas, unas sobre otras, desgarran cualesquiera grumos de partículas y se logra una dispersión eficiente. De manera adicional, cuanto más viscoso es el fluido, más eficaz es el desgarrar, y la eficiencia del dispositivo de disolución de Cowles aumenta al aumentar la viscosidad.

Por el contrario, el molino de Manton-Gaulin permite al producto penetrar en una válvula de expansión a presión muy elevada y baja velocidad. A medida que el producto entra en el área de limpieza estrecha entre la válvula y el asiento de válvula, existe un aumento rápido de la velocidad hasta el valor de 300 m/s con la reducción correspondiente de presión que surge del efecto de Bernoulli. Esto permite la formación de burbujas que explotan con la energía excesiva a medida que disminuye la velocidad de producto tras abandonar el área de asiento de válvula. Esto favorece la creación de ondas de choque que inducen la cizalladura mediante colisión; este proceso se conoce como cavitación. Al contrario que el comportamiento del aparato de Cowles, la eficiencia del molino de Manton-Gaulin disminuye al aumentar la viscosidad que surge de la disipación rápida de las ondas de cizalladura.

Se puede apreciar que la tensión de cizalladura en el dispositivo de disolución de Cowles típico es de aproximadamente 2013 dinas/cm² (201,3 N/m²). Esto supone una densidad de fluido de 1,0 g/cm³ y una velocidad de álabe de borde circular de aproximadamente 2000 cm/s para un dispositivo de disolución con un álabe de 4 pulgadas (10,2 cm).

- 5 Aunque el molino de Manton-Gaulin no emplea un flujo laminar como mecanismo de cizalladura, la suposición de un modelo laminar puede proporcionar una unión superior a la tasa de cizalladura y las tensiones de cizalladura encontradas tras la cavitación. Debido a la presión excesiva, se puede producir una cizalladura del orden de magnitud de la tensión laminar.

- 10 Suponiendo esto y una distancia razonable entre la válvula y el asiento de válvula (100 µm) se puede estimar una tasa de cizalladura a partir de las especificaciones del fabricante de aproximadamente $2,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Se puede apreciar que entonces la tensión de cizalladura es de $8,8 \times 10^7 \text{ dinas cm}^{-1}$ (8,8 N/m).

A partir de lo anterior, se puede concluir que existen al menos las diferencias siguientes entre un dispositivo de disolución de Cowles y un dispositivo de Manton-Gaulin:

- 15 1. El molino de Manton-Gaulin opera sobre el principio de cavitación que implica velocidades de partículas extremadamente elevadas y flujo turbulento. El aparato de Cowles opera a bajas tasas de cizalladura con dispersión eficiente que procede del flujo laminar.
2. La eficiencia del dispositivo de dispersión de Cowles aumenta al aumentar la viscosidad; y la del dispositivo de Gaulin disminuye.
- 20 3. Las partículas de arcilla en suspensión experimentan tensiones de cizalladura y tasas de cizalladura mucho mayores en el aparato de Gaulin, aunque éstas no sean susceptibles de cálculo directo.

- 25 El uso de cizalladura de fluido de alta velocidad en la presente invención no solo es importante para proporcionar las ventajas para esmectita (etapa ii.3) que se comentan en las patentes anteriores; sino además en los casos de sepiolita y/o paligorsquita (etapa i.3), dicha cizalladura de fluido de alta velocidad actúa para "eliminar los manojos" del tipo de estructuras "de manojos" que existen en los últimos minerales. La arcilla de hormita existe como estructuras de tipo aguja, de modo que la aguja individual forma un fieltro de aguja. La expresión "eliminación de manojos" en el presente contexto significa individualización de agujas sencillas a partir del fieltro de agujas.

- 30 En la etapa iii. del proceso de acuerdo con la presente invención, se combinan las suspensiones de arcilla tal y como se preparan en las etapas i. y ii. Antes de combinar las suspensiones, se determinan sus contenidos de arcilla mediante secado de 10 g de cada suspensión a 130 °C durante 90 minutos, seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente. Las cantidades de las suspensiones formadas en las etapas i y ii que se combinan en la etapa iii., dependen de la relación deseada de arcilla de hormita y arcilla de esmectita en la suspensión (c) de arcilla combinada resultante. El requisito mínimo es que el contenido de arcilla de hormita exceda el contenido de arcilla de esmectita en la suspensión (c) de arcilla combinada.

- 35 La etapa iv. del proceso de acuerdo con la presente invención, es decir el tratamiento de la suspensión (c) de arcilla combinada con una o más sales de alquil-amonio cuaternario, se lleva a cabo preferentemente a temperaturas que superan la temperatura ambiente. Un intervalo de temperatura preferido es de 40 °C hasta la temperatura de ebullición de la suspensión a presión normalizada, más preferentemente de 40 a 80 °C, incluso más preferentemente de 50 a 70 °C, tal como, por ejemplo, 60 °C.

- 40 Preferentemente, la una o más sales de alquil amonio cuaternario se añaden a la suspensión (c) de arcilla combinada bajo agitación de la suspensión (c) de arcilla combinada, tal como, por ejemplo, agitación de la suspensión.

- 45 La cantidad de la una o más sal(es) de alquil amonio cuaternario en relación a 100 g de arcilla en la suspensión (c) de arcilla combinada, típicamente varía de 5 mmoles a 80 mmoles, preferentemente de 20 a 65 mmoles, y más preferentemente de 30 a 55 mmoles. Cuando se pretende que el aditivo de organoarcilla mineral mixta se use en aplicaciones de alta temperatura, un intervalo más preferido es de 5 a 50 mmoles, incluso más preferentemente de 10 a 35 mmoles de la sal de alquil amonio cuaternario por cada 100 g de arcilla en la suspensión (c) de arcilla combinada. Para muchas aplicaciones tixotrópicas, se usa un intervalo de aproximadamente 25 a 80 mmoles, y preferentemente de 35 a 65 mmoles, de la sal de alquil amonio cuaternario por cada 100 g de la arcilla en la suspensión (c) de arcilla combinada.

- 50 Preferentemente, la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario producida de este modo y formada en la etapa iv. se separa del medio acuoso como se describe en la etapa v. La separación se puede llevar a cabo por medios convencionales que típicamente se usan para separar un material insoluble de la fase líquida circundante, como, por ejemplo, filtración, centrifugación, etc. Del modo más preferido, la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario se filtra, preferentemente sobre un soporte, mediante la aplicación de vacío. Preferentemente, el producto resultante de organoarcilla mineral mixta se seca, del modo más preferido a temperatura elevada, tal como, por ejemplo, a una temperatura dentro del intervalo de 40 a 80 °C, más

preferentemente de 50 a 70 °C, tal como, por ejemplo, 60 °C. Las cantidades residuales típicas y aceptables de humedad presente en la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario están por debajo de un 10% en peso, preferentemente por debajo de un 8% por ciento en peso, incluso más preferentemente por debajo de un 6% en peso, y del modo más preferido por debajo de un 4% en peso, basado en el peso total de la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario y típicamente varían de un 1 o un 2% en peso a un 6% en peso, basado en el peso total de mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario.

Si se desea, por ejemplo, para una mejor manipulación, se puede reducir el tamaño de las partículas sólidas de mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario por medio de trituración, molienda o similares.

La segunda realización del proceso general anterior de fabricación del aditivo de organoarcilla mineral mixta de la presente invención difiere de la primera realización, en que las etapas (i.3) y (ii.3) se omiten y en que la etapa (iii.) va seguida de someter la suspensión (c) de arcilla combinada a cizalladura de fluido de alta velocidad antes del tratamiento de la suspensión (c) de arcilla combinada con una o más sales de alquil amonio cuaternario en la etapa (iv.). Las condiciones de cizalladura de fluido de alta velocidad son las mismas que se han descrito anteriormente.

Todas las etapas de proceso anteriormente mencionadas se pueden transferir a la producción a escala industrial. La producción a escala industrial requiere la adaptación de los dispositivos de procesado usados. Por ejemplo, con fines de secado y molienda, entre otros, los siguientes métodos generales resultan apropiados para su uso en una producción a escala industrial del aditivo de organoarcilla mineral mixta producido de acuerdo con el proceso de la presente invención: molienda en seco, secado instantáneo, secado por lecho fluido, secado a vacío, secado en molino de chorro, secado en tambor y secado en cámara. En alguno de los procesos de secado anteriormente mencionados, se incluye una etapa de molienda integrada, por ejemplo, secado por pulverización. Si se usa un proceso de secado, que no tiene un proceso de molienda integrado, se tiene que llevar a cabo una etapa adicional de molienda, por ejemplo, mediante el uso de un molino de clasificación neumático. Las temperaturas de secado se pueden ajustar de forma individual para lograr el contenido de agua requerido. Normalmente, se usan procedimientos de filtración en prensas filtrantes. La fabricación de la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita y la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente, mientras que el tratamiento de la suspensión (c) de arcilla combinada con una o más sales de alquil-amonio cuaternario se lleva a cabo preferentemente a temperaturas que superan temperatura ambiente. Un intervalo de temperatura preferido es de 40 °C a la temperatura de ebullición de la suspensión a presión normalizada, más preferentemente de 40 a 80 °C, incluso más preferentemente de 50 a 70 °C, tal como, por ejemplo, 60 °C.

Los Aditivos de Reología de Organoarcilla Mineral Mixta Preparados de Acuerdo con el Proceso de la Presente Invención

Aunque las organoarcillas típicas están formadas por un tipo de partículas de arcilla, por ejemplo, bentonita o hectorita, los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta de acuerdo con la presente invención son diferentes. Por diseño, están formados por diversos materiales de arcilla. Están formados por diferentes arcillas con partículas de diferente forma. Normalmente, las arcillas de diferente forma se extraen y purifican por separado. Al menos, en la etapa de conversión hidrófoba de las superficies, se combinan en un recipiente de reacción.

La forma única de estos minerales mixtos contribuye a su rendimiento único. Debido a la mezcla de arcillas con forma de plaqueta, forma de tira y/o forma de tubo, no es posible apilar las partículas de producto en paralelo y de forma tan densa como las organoarcillas convencionales con forma de plaqueta uniformes. Las diversas partículas no están tan próximas unas de otras. Traducido en propiedades de aplicación, esto significa que las partículas de los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta se pueden separar unas de otras de manera más sencilla que las partículas de las organoarcillas convencionales. Esto proporciona una dispersión de manera más rápida y sencilla, incluso de manera más sencilla que las organoarcillas convencionales de fácil dispersión.

Se puede apreciar que la estructura macroscópica de macroescala exhibe una densidad aparente menor, en comparación con las organoarcillas convencionales. Pero en comparación con sílice pirógena, la densidad es mucho más elevada. Incluso para los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta que proporcionan un rendimiento similar a la sílice pirógena, su manipulación resulta más sencilla, debido a su densidad más elevada. Los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta forman menos polvo y requieren menos espacio en bolsas y almacenes.

Además de las propiedades excepcionales anteriormente mencionadas de los aditivos "convencionales" de reología de organoarcilla mineral mixta, los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta producidos mediante el proceso de acuerdo con la presente invención proporcionan un efecto espesante más elevado y, en particular, un efecto tixotrópico más elevado, en comparación con los "convencionales". Esto resulta particularmente cierto para la selección de arcillas de hormita específicas usadas en el proceso de fabricación de acuerdo con la presente invención de los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta. En la presente memoria, las arcillas de hormita usadas son cristalinas, lo cual se ve reflejado por una amplitud integral B baja de la reflexión con índices de Miller (110) de una muestra glicolada orientada de la fracción de arcilla de hormita empleada, como se describe con más detalle a continuación.

También, un objetivo de la presente invención es el aditivo de organoarcilla mineral mixta que comprende o consiste

en la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil-amonio cuaternario.

Arcillas de Hormita tal y como se Usan en el Proceso de Acuerdo con la Presente Invención

Las arcillas de hormita pertenecen al grupo de filosilicatos. La arcilla o arcillas de hormita a usar en la fabricación de los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta de la presente invención son sepiolitas y/o paligorsquitas (también conocidas como atapulgitas).

De las dos arcillas de hormita mencionadas, se prefiere sepiolita para su uso en la invención. Tanto sepiolita como paligorsquita contienen una lámina de composición tetraédrica bidimensional, pero difieren de los otros silicatos en forma de capas en que carecen de láminas octaédricas continuas. Detalles adicionales de las estructuras de estos minerales, incluyendo las distinciones estructurales entre las dos estructuras idealizadas de sepiolita y paligorsquita, se pueden encontrar en "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research", Galán y Singer, Elsevier, 2011.

Ambas arcillas de hormita tienen una estructura idealizada muy similar. En cuanto a naturaleza, las sepiolitas y paligorsquitas difieren de las estructuras idealizadas, pero normalmente se pueden caracterizar de forma sencilla como tales. De acuerdo con bibliografía reciente, no existe diferencia en cuanto a composición entre sepiolitas y paligorsquitas, pero, por el contrario, existen minerales en serie continuos entre las estructuras idealizadas (Galán y Singer, "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research", Elsevier, 2011, páginas 49-51, en particular en la Figura 8 de la página 51).

Las sepiolitas y paligorsquitas empleadas en la presente memoria son materias primas de arcilla que se pueden extraer en el mismo punto de extracción o en diferentes puntos de extracción a lo largo del mundo. Inevitablemente, dicho material contiene algunas impurezas tales como cuarzo o dolomita. Se comprende que los términos "sepiolita" y "paligorsquita", tal y como se emplean en la presente memoria, hacen referencia a materias primas que preferentemente contienen al menos un 90% en peso, más preferentemente al menos un 95% en peso, e incluso más preferentemente al menos un 97% en peso, y de la mejor manera al menos un 99% en peso, de la morfología de arcilla de hormita respectiva en la materia prima. La difracción de rayos-X en forma de polvo de mineralogía es una herramienta típica para detectar impurezas cristalinas en sepiolitas y paligorsquitas mediante la presencia de una reflexión característica de estas impurezas en los patrones de difracción de rayos-X en forma de polvo. Por tanto, se pueden detectar impurezas de cuarzo, cristobalita, calcita, dolomita, etc., de forma sencilla ya que muestran una reflexión característica en los patrones de difracción de rayos-X en forma de polvo a valores de 2-Theta diferentes a las muestras de sepiolitas y paligorsquitas.

Pero los estudios de difracción de rayos-X en forma de polvo no resultan únicamente apropiados para detectar impurezas cristalinas como se ha mencionado anteriormente, sino también un análisis de la forma de las reflexiones proporciona un indicativo de la homogeneidad y cristalinidad de los minerales de arcilla. En general, cabe esperar que cuanto más aguda sea la reflexión dentro del patrón de difracción de rayos-X, más cristalino y puro es el material. Una reflexión amplia puede proceder, por ejemplo, de una reflexión subyacente no resuelta que es el resultado de un mineral que tiene una estructura similar. Además, las protuberancias no resueltas de una reflexión pueden indicar la presencia de minerales de estructura similar y/o intermedios morfológicos o intermedios de génesis.

Sepiolita y paligorsquita muestran por sí mismas una amplia diversidad de diferentes morfológicas dependiendo del país y el lugar de extracción, ya que son minerales naturales con una génesis diferente dependiendo del emplazamiento. Además, pueden diferir en cuanto a cristalinidad de sus estructuras reticulares y/o pueden contener impurezas que, solas o en combinación, tienen como resultado una mala calidad de la arcilla de hormita. Todas estas diferencias dan lugar a una falta de homogeneidad de la arcilla de hormita que se ve reflejada en la forma de la reflexión del patrón de rayos-X en forma de polvo.

La forma de la reflexión se puede describir generalmente por medio de la amplitud y altura de la reflexión. Particularmente apropiado como enfoque analítico es el uso de la denominada amplitud integral B en Clays and Clay Materials, Vol. 47, N.º 6, 742-747. La amplitud integral B define la relación del área neta (en cps (cuentas por segundo) x unidades de barrido) de una reflexión con respecto a la altura neta de la reflexión (en cps) definido de acuerdo con la fórmula (I)

$$B = (\text{área neta de reflexión}) / (\text{altura neta de reflexión}) \quad (I)$$

La amplitud integral B (en unidades de barrido) de una reflexión corresponde a la amplitud de un rectángulo que tiene la misma superficie que la reflexión. La amplitud integral se determina preferentemente usando el software DIFFRAC.SUITE EVA de Bruker Cooperation. Los detalles sobre la computación del área neta y la altura neta se describen a continuación.

Típicamente, la reflexión con índices de Miller (110) a separación basal de 12,1 angstrom de la arcilla de hormita representa la reflexión más intensa con la intensidad más elevada y, por tanto, resulta particularmente apropiada para su uso en el análisis de forma de pico basado en la amplitud integral B.

Para una medición razonable de la amplitud de la (110) reflexión de la arcilla de hormita, esta reflexión se debe

aislar de la presencia potencial de impurezas que muestra reflexiones en la misma región 2-Theta en condiciones ambientales. Se puede lograr una separación satisfactoria por medio de glicolación de la arcilla de hormita. Cuando se somete la arcilla de hormita a un entorno de etilen glicol, cualesquiera impurezas aptas para hinchamiento dentro de la arcilla de hormita expanden su estructura reticular dando como resultado un desplazamiento de las reflexiones hasta una región 2-Theta más elevada.

La amplitud integral de la (110) reflexión de la arcilla de hormita viene determinada sobre la base de un patrón de difracción de rayos-X en forma de polvo registrado sobre una muestra glicolada orientada usando radiación $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406$ angstrom).

Como cuestión principal la amplitud integral B de la (110) reflexión de la arcilla de hormita debería ser tan baja como resulte posible con la restricción natural de que la reflexión ha de estar presente, es decir, la amplitud integral de la reflexión ha de tener, por definición, un valor mayor que 0 unidades de barrido. No obstante, en las arcillas naturales de materia prima, apenas se encuentra un valor próximo a cero, ya que la mayoría de las materias primas contienen impurezas o defectos de cristal que tienen como resultado un ensanchamiento de la reflexión. Los inventores de la presente invención encontraron que la amplitud integral de la (110) reflexión de la fracción de una o más arcillas de hormita tiene que ser menor que 0,800 unidades de barrido. Se prefiere particularmente que la amplitud integral B de la (110) reflexión de la fracción de la una o más arcillas de hormita sea menor que 0,780 unidades de barrido, más preferentemente 0,750 unidades de barrido y lo más preferentemente 0,710 unidades de barrido.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "fracción de una o más arcillas de hormita" es equivalente a la expresión "fracción de arcilla de hormita que contiene o consiste en una o más arcillas de hormita". Esta fracción de una o más arcillas de hormita, por tanto, es distinta de una "fracción de una o más arcillas de esmectita", es decir, "una fracción de arcilla de esmectita que contiene o consiste en una o más arcillas de esmectita".

Se comprende la expresión "una o más arcillas de hormita" en un amplio sentido e induce la posible presencia de diferentes tipos de arcilla de hormita, es decir, la presencia de sepiolita y paligorsquita, 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 paligorsquita o mezclas de las mismas. Lo mismo resulta aplicable a la expresión "una o más arcillas de esmectita".

La expresión "diferentes lotes", tal y como se usa en la presente memoria, engloba la posibilidad de que esos lotes sean de diferentes puntos de extracción o de diferentes lugares de trabajo de extracción dentro de un punto de extracción.

Si los diferentes lotes de arcilla de hormita están presentes en la fracción de arcilla de hormita, lo más preferible es que cada lote de arcilla de hormita presente en la fracción de arcilla de hormita cumpla el requisito explicado para la amplitud integral B de la (110) reflexión de una muestra glicolada del lote. No obstante, también es posible que uno o más lotes de arcilla de hormita presentes en la fracción de arcilla de hormita no cumplan este requisito.

En caso de que diferentes lotes de arcilla de hormita estén presentes en la fracción de una o más arcillas de hormita y uno o más de esos lotes no cumpla el requisito de que la fracción de arcilla de hormita tenga una amplitud integral B de la (110) reflexión de la muestra glicolada del lote menor que 0,800 unidades de barrido, es preferible que el uno o más lotes de arcilla de hormita que cumplen el requisito de la amplitud integral B menor que 0,800 unidades de barrido estén presentes en la fracción de arcilla de hormita con un contenido mínimo de al menos un 25% en peso, más preferentemente al menos un 30% en peso, incluso más preferentemente al menos un 35% en peso, incluso más preferentemente al menos un 40% en peso, incluso más preferentemente al menos un 50% en peso, incluso más preferentemente al menos un 60% en peso, incluso más preferentemente al menos un 75% en peso, y lo más preferentemente al menos un 80% en peso, basado en el peso total de la fracción de arcilla de hormita.

Por ejemplo, si existe la necesidad de un efecto de espesado especialmente bueno en una aplicación específica, no obstante, podría ser necesario únicamente usar lotes de arcilla de hormita dentro del intervalo requerido para la fracción de arcilla de hormita que tengan una amplitud integral B de la (110) reflexión menor que 0,800 unidades de barrido. No obstante, en caso de que no todos los lotes de arcilla de hormita cumplan el requisito expuesto para la fracción de arcilla de hormita completa, con el fin de mejorar de manera adicional la calidad espesante del aditivo, se debería tomar en consideración el uso únicamente de dichos lotes fuera del requisito expuesto para la fracción de arcilla de hormita completa, que estén próximos al requisito de la fracción de arcilla de hormita completa, es decir, aquellos que únicamente se encuentren ligeramente fuera del requisito.

Típicamente, se somete a ensayo la muestra de la(s) fracción(es) de arcilla de hormita a usar en i. formación de una suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita, como se describe en la presente invención. Sobre la base del resultado de ensayo, los materiales de arcilla de hormita que cumplen los requisitos anteriores se usan en el proceso de fabricación de acuerdo con la invención.

Determinación de la amplitud integral B de la (110) reflexión de la fracción de arcilla de hormita

Con el fin de determinar la amplitud integral B de la (110) reflexión de la fracción de arcilla de hormita, en el contexto de la presente invención, se preparan muestras glicoladas orientadas de la fracción de materia prima de arcilla de

hormita. Preferentemente, las muestras glicoladas orientadas de arcilla de hormita de materia prima se preparan a partir de una suspensión acuosa que tiene un contenido en sólidos dentro del intervalo de un 2,0 a un 0,5% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 0,8 a un 1,5% en peso, y lo más preferentemente un contenido en sólidos de un 1% en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa. Preferentemente, la suspensión acuosa se coloca, con el uso de una pipeta, sobre un portaobjetos y se deja secar al aire. Preferentemente, se coloca el portaobjetos de vidrio cubierto por la suspensión secada al aire en una cámara de glicolación (dsecador de vacío relleno en la parte inferior con etilen glicol) a vacío durante un mínimo de 12 horas para garantizar la glicolación completa. Preferentemente, los portaobjetos se retiran de la cámara de glicolación únicamente antes de la medición en el difractómetro. Para la medición, se fija un portaobjetos de vidrio a un recipiente de muestra Bruker sample C79298A3244D85 con "masilla de fontanería" y se nivela con el borde del recipiente.

Preferentemente, los estudios de difracción de rayos-X en forma de polvo sobre las muestras glicoladas orientadas anteriormente mencionadas de la arcilla de hormita se llevan a cabo a temperatura ambiente (22 °C) usando un Difractómetro Avanzado Bruker AXS D8 con una configuración de goniómetro theta-theta equipado con un detector de Bruker LynxEye XE usando radiación Cu-K α_1 ($\lambda = 1,5406$ angstrom) producido a partir de un tubo de rayos-X SIEMENS KFLCU2K (modelo 03346694).

Preferentemente, los datos de intensidad inicial se procesan usando un software DIFFRAC.SUITE EVA de Bruker Corporation. Con el fin de obtener el área neta y la altura neta de la (110) reflexión se llevan a cabo cálculos por ordenador, preferentemente mediante el uso del software DIFFRAC.SUITE EVA de Bruker Corporation. Los cálculos de área por ordenador se llevan a cabo en un intervalo entre dos puntos, denominados "puntos de entrada" (Manual de Usuario DIFFRAC.EVA). Estos puntos se seleccionan manualmente con el ratón sobre la pantalla de ordenador. Los puntos de entrada definen los extremos del cálculo de área por ordenador, que son los ángulos (en °) del punto de barrido que están más próximos al punto de entrada. Se debe mencionar que estos cálculos son cálculos por ordenador estadísticos que suponen que existe un único pico en el intervalo. Proporciona información sobre la posición del máximo de pico y el área neta del pico. Se enfatiza que este cálculo por ordenador no es un ajuste de perfil. Antes de llevar a cabo el análisis de reflexión, se suaviza el patrón usando una función de suavizado de DIFFRAC.SUITE EVA empleando los siguientes parámetros de suavizado max: 1,5, factor de suavizado 0,374, minutos: 0,05. En la siguiente etapa, se escogen los denominados dos "puntos de entrada".

Puede que el valor más elevado dentro del intervalo no sea información pertinente debido a las fluctuaciones de ruido. La posición del máximo de pico se ubica mediante ajuste de una parábola a través de los puntos alrededor del valor más elevado, cuyas alturas netas están por encima de un 75% del máximo neto observado.

La posición del máximo de pico se proporciona en unidades de barrido. El rendimiento de la altura bruta es la intensidad de la parábola de ajuste, en cps. La altura neta es la altura bruta menos la intensidad de fondo, que viene determinada por un fondo lineal entre los extremos izquierdo y derecho. El área inicial y el área neta se someten a cálculo por ordenador con el método trapezoidal implementado por el programa DIFFRAC.SUITE EVA. El área neta se proporciona en cps x unidades de barrido. Una vez que se han sometido a cálculo por ordenador la altura neta y el área neta, se determina la amplitud integral de acuerdo con la fórmula (I), preferentemente la amplitud integral se calcula de manera directa por medio del programa DIFFRAC.SUITE EVA.

Arcillas de Esmeclita tal y como se Usan en el Proceso de Acuerdo con la Presente Invención

Tal y como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "arcillas de esmeclita" hace referencia a la clase general de minerales de arcilla con estructuras reticulares cristalinas en expansión, con la excepción de vermiculita. Esto incluye las esmeclitas dioctaédricas que consisten en montmorillonita, beidelita y nontronita, y a las esmeclitas trioctaédricas, que incluyen saponita, hectorita y sauconita. También se engloban arcillas-esmeclita preparadas de forma sintética, por ejemplo, por medio de procesos hidrotérmicos como se divulga en las patentes de Estados Unidos 3.252.757; 3.586.468; 3.666.407; 3.671.190; 3.844.978; 3.844.979; 3.852.405; y 3.855.147.

Preferentemente, la esmeclita es un mineral de arcilla natural o sintético seleccionado entre el grupo que consiste en hectorita, montmorillonita, bentonita, beidelita, saponita, estevensita y mezclas de las mismas. Se prefieren de forma particular esmeclitas y saponita y hectorita.

Mezcla de Arcilla(s) de Hormita y Arcilla(s) de Esmeclita en Forma de su Suspensión Acuosa

Antes del tratamiento con sales de alquil-amonio cuaternario, la una o más arcilla de hormita y la una o más arcilla de esmeclita se mezclan en forma de suspensiones acuosas en una proporción tal que el peso de la una o más arcilla(s) de hormita supera el peso de la una o más arcilla(s) de esmeclita, basado en el peso total de la arcilla. El peso de la arcilla presente en cada suspensión se puede determinar por medio de secado de una parte de la respectiva suspensión (por ejemplo, 10 ml) a 130 °C durante 90 minutos. El residuo seco es la cantidad de arcilla presente en relación con el peso de la suspensión (por ejemplo, 10 ml) antes del secado.

Lo más preferentemente, no está presente ninguna otra arcilla aparte de las arcillas de hormita y esmeclita en la suspensión de arcilla combinada, a pesar de las impurezas que pudieran estar presentes. Si las impurezas están presentes, su cantidad preferentemente no debería exceder de un 10% en peso, incluso más preferentemente un 5% en peso, incluso mejor un 3% en peso, y lo más preferentemente la cantidad no debería superar un 1% en peso,

basado en el peso total de arcillas en la suspensión de arcilla combinada.

Preferentemente, la cantidad de la una o más arcillas de hormita en la suspensión de arcilla combinada es de más de un 50 a un 95% en peso, incluso más preferentemente de un 60 a un 90% en peso, y lo más preferentemente de un 75 a un 85% en peso, basado en el peso total de las arcillas de la suspensión de arcilla combinada.

- 5 Preferentemente, la cantidad de la una o más arcillas de esmectita en la suspensión de arcilla combinada es de un 5 a un 50% en peso, incluso más preferentemente de un 10 a un 30% en peso, y lo más preferentemente de un 15 a un 25% en peso, basado en el peso total de las arcillas de la suspensión de arcilla combinada.

- 10 Lo más preferentemente, la cantidad de la una o más arcillas de hormita en la suspensión de arcilla combinada es de un 75 a un 85% en peso, aunque la cantidad de la una o más arcillas de esmectita sea de un 15 a un 25% en peso, ambas basadas en el peso total de las arcillas de la suspensión de arcilla combinada.

Los intervalos anteriores en% de altura se aplican, independientemente de si la fracción de arcilla de hormita contiene únicamente 1 tipo de arcilla de hormita, tal como, por ejemplo, sepiolita, o más de un tipo de arcilla de hormita. Preferentemente, la fracción de arcilla de hormita contiene únicamente arcilla de sepiolita.

- 15 Los intervalos anteriores en% de peso se aplican, independientemente de si la fracción de arcilla de esmectita contiene únicamente 1 tipo de arcilla de esmectita, tal como, por ejemplo, saponita o hectorita, o más de un tipo de arcilla de esmectita, como una mezcla de saponita y hectorita. Preferentemente, la fracción de arcilla de esmectita contiene únicamente arcilla de saponita o hectorita.

Las cantidades anteriores se deben entender antes del tratamiento con las sales de alquil-amonio cuaternario.

Sales de Alquil-Amonio Cuaternario tal y como se Usan en el Proceso de Acuerdo con la Presente Invención

- 20 Las sales de alquil-amonio cuaternario empleadas para el tratamiento de las arcillas de las suspensiones de arcilla combinadas preferentemente comprenden sales de alquil-amonio cuaternario que contienen los mismos o diferentes grupos alquilo saturados y/o insaturados, de cadena lineal y/o ramificada, con 1 a 22 átomos de carbono y/o grupos aromáticos con 6 a 14, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente grupos bencilo, de modo que preferentemente el resto de contraión está seleccionado entre el grupo que consiste en halogenuro, tal como cloruro y bromuro, metilsulfato, sulfato, nitrato, hidróxido, acetato, fosfato y mezclas de los mismos, lo más preferentemente cloruro, bromuro y metilsulfato. El "tratamiento" de la mezcla de arcilla con una o más sales de amonio cuaternario engloba reacción química, así como también adsorción física y/o química.

- 30 Las sales de alquil-amonio cuaternario particularmente preferidas se pueden describir por medio de la fórmula general $(\text{alquilo } C_{1-10})_n(\text{alquilo } C_{12-22})_m(\text{bencilo})_pN^+X^-$, en la que $n+m+p=4$ y $n=1, 2$ o 3 , $m=1$ o 2 , $p=0$ o 1 , y X^- = halogenuro, sulfato, nitrato, hidróxido, acetato o fosfato, preferentemente cloruro, bromuro o metilsulfato. De manera especialmente preferida, las sales de alquil-amonio cuaternario son cloruro de dimetildi(alquil C_{14-18})amonio, cloruro de metil bencil di(alquil C_{14-18})amonio, cloruro de dimetil bencil(alquil C_{14-18})amonio y sulfato de (2-etilhexil) (alquil C_{14-18})amonio, siendo cloruro de trimetil (alquil C_{14-18})amonio y las mezclas de dos o más las elecciones preferidas. Preferentemente, el grupo anterior de alquilo C_{14-18} es un grupo de alquilo-sebo hidrogenado.

- 35 Los más preferidos son cloruro de bencil-sebo dihidrogenado-metil amonio y cloruro de dimetil-sebo dihidrogenado amonio y mezclas de los mismos. Si se emplea una mezcla de ambos, incluso resulta más preferido usar cloruro de bencil-sebo dihidrogenado-metil amonio en una cantidad no mayor que un 50% en peso, tal como un 60, 70, 75 u 80% en peso, basado en la cantidad total de cloruro de bencil-sebo dihidrogenado-metil amonio y cloruro de dimetil-sebo dihidrogenado amonio.

- 40 Las arcillas de la suspensión de arcilla combinada típicamente se tratan con 5 a 80 mmoles de la sal de alquil-amonio cuaternario por cada 100 g de la arcilla combinada de la suspensión. Cuando se usa la organoarcilla en aplicaciones de alta temperatura, tal como fluidos de perforación, pero sin limitarse a ellas, un intervalo más preferido es de 5 a 50 mmoles, incluso más óptimo, de 10 a 35 mmoles de la sal de alquil-amonio cuaternario por cada 100 g de la arcilla combinada en la suspensión. Para muchas otras aplicaciones tioxotrópicas, se usa un intervalo de aproximadamente 25 a 80 mmoles, y preferentemente de 35 a 65 mmoles, de la sal de alquil-amonio cuaternario por cada 100 g de la arcilla combinada en la suspensión.

La cantidad usada se puede ajustar a la capacidad de intercambio catiónico de la mezcla de arcilla, es decir, la mezcla que contiene las fracciones de hormita y esmectita, y debería ser preferentemente de al menos un 75% en peso de la capacidad de intercambio catiónico de dicha mezcla de arcilla.

- 50 Usos de Acuerdo con la Presente Invención

Otro objetivo de la presente invención es el uso de al menos uno de los aditivos de organoarcilla mineral mixta obtenidos por medio del proceso de acuerdo con la presente invención como espesante en composiciones líquidas, preferentemente en composiciones líquidas no acuosas que, incluso más preferentemente, comprenden al menos un poliéster insaturado.

Formulación que Contiene Poliéster Insaturado tal y como se Emplea en la Presente Invención

Las formulaciones que contienen poliéster insaturado incorporan por definición al menos un poliéster insaturado. La expresión "poliéster insaturado" se usa de manera coherente con la comprensión de la persona experta en la técnica de poliésteres insaturados (UP) y resinas de poliéster insaturado (resina UP). Por consiguiente, la expresión "resina de poliéster insaturada", en la presente memoria, se debe comprender como una resina de reacción que consiste en poliésteres, donde al menos uno de los componentes que forman el poliéster, es decir, en su mayoría un alcohol multivalente y preferentemente en su mayoría un ácido carboxílico multivalente está etilénicamente insaturado y es apto para polimerización con compuestos polimerizables monoméricos. En otras palabras, es necesario que los "poliésteres insaturados" de la presente invención contengan uno o más dobles enlaces carbono carbono etilénicamente insaturados que sean aptos para reacción con monómeros etilénicamente insaturados. Preferentemente, 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 de al menos un monómero etilénicamente insaturado con los dobles enlaces del poliéster insaturado. Preferentemente, los poliésteres insaturados se mezclan con monómeros etilénicamente insaturados ya que, con frecuencia, los poliésteres insaturados no mezclados son frágiles a temperatura ambiente y difíciles de manipular. Por tanto, siempre que se sintetizan poliésteres insaturados en una planta, preferentemente, se mezclan con un monómero etilénicamente insaturado en estado fundido o líquido. El principio de reticulación subyacente de las formulaciones que contienen poliéster insaturado se puede comprender preferentemente como la reacción de los poliésteres preferentemente lineales e insaturados que contienen dobles enlaces con compuestos monoméricos susceptibles 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 también de la relación usada entre el poliéster insaturado y el monómero etilénicamente insaturado, si el enlace está formado únicamente por una unidad del monómero etilénicamente insaturado o por una cadena de los monómeros. Para información adicional se hace referencia a Kittle, "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", volumen 2, segunda edición, 1998, pp. 473-485.

Es preferible que la cantidad de insaturación olefínica varíe de 10 a 75 grupos olefínicos por cada 100 grupos de éster. Preferentemente, la insaturación olefínica procede del ácido carboxílico, aunque el diol también puede ser insaturado. Los dioles típicos son etilen glicol y propilen glicol. Los ácidos insaturados típicos incluyen ácido maleico, ácido fumárico y ácido ftálico o anhídridos de estos ácidos, como se describe con más detalle a continuación. Dichos poliésteres se forman mediante técnicas de esterificación convencionales. Preferentemente, los poliésteres insaturados, útiles para la preparación de las composiciones de poliéster, tienen pesos moleculares promedio expresado en peso de aproximadamente 400 a 10.000 (determinados por medio de cromatografía de permeabilidad de gel) y preferentemente números de ácido dentro del intervalo de 20 a 45 mg de KOH por gramo de poliéster.

Poliésteres Insaturados para Uso en la Presente Invención

En general, los poliésteres insaturados se pueden sintetizar de acuerdo con la síntesis de resina alquídicas. En particular, la esterificación azeotrópica como variación de la condensación en masa fundida se ha vuelto importante, especialmente para los materiales de partida sensible. Para eliminar el agua, que se forma durante la reacción, se podría usar tolueno y xileno como agentes de retención. Debido a que los monómeros usados son compuestos insaturados, la reacción se tiene que llevar a cabo bajo la exclusión de oxígeno atmosférico, preferentemente en una atmósfera de gas inerte para evitar una polimerización prematura de los compuestos de partida. La temperatura de reacción de la esterificación no debería exceder un intervalo de temperatura de 150 a 200 °C. El transcurso de la polimerización se puede controlar por medio de la determinación del valor de ácido y la medición de viscosidad. Normalmente, el monómero etilénicamente insaturado, que preferentemente es estireno, se mezcla en una masa fundida caliente del poliéster insaturado. Para evitar la polimerización prematura, preferentemente se añaden inhibidores tales como toluidroquinona, hidroquinona o butilcatecol terciario 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 susceptibles de polimerización puedan estar presentes tanto en los componentes de partida, el componente de ácido dicarboxílico, así como también en el componente de diol. Pero, técnicamente, solo son importantes las resinas de poliéster insaturadas en las que el doble enlace carbono-carbono está presente en el ácido dicarboxílico. Preferentemente, se usan ácido maleico y ácido fumárico como ácidos dicarboxílicos en la producción de poliésteres insaturados, en los que preferentemente se usa ácido maleico en forma de anhídrido. A la vista de los motivos de rentabilidad, ácido maleico o anhídrido maleico constituyen el ácido dicarboxílico más favorable. El uso de ácido fumárico, en comparación con el uso de ácidos maleicos, se traduce en productos que tienen una resistencia mecánica elevada y resistencia química. Además, ácido fumárico es más reactivo que ácido maleico. Menos comunes, no obstante, en principio, por ejemplo, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido itacónico también resultan apropiados como ácidos dicarboxílicos insaturados.

Debido al hecho de que los poliésteres insaturados que tienen una elevada cantidad de enlaces dobles carbono-carbono dan como resultado una red altamente reticulada, los productos resultantes tienden a ser frágiles. Por tanto, normalmente no solo se usan ácidos dicarboxílicos insaturados en la síntesis de los poliésteres insaturados, sino también se usan ácidos dicarboxílicos alifático o cicloalifáticos y/o ácidos dicarboxílicos para adaptar las propiedades

del producto reticulado.

Ácido ftálico y sus anhídridos son particularmente apropiados para su uso como ácidos dicarboxílicos aromáticos para producir poliésteres reticulados que tienen buena elasticidad. Además, se prefiere particularmente el uso de ácido isoftálico en la producción de materiales sintéticos duroméricos.

- 5 Como componente de alcohol para la producción de poliésteres insaturados se usan, casi de forma exclusiva, dioles debido al hecho de que los alcoholes funcionales superiores, tales como trioles, conducen a productos altamente reticulados que tienen elevada viscosidad. Por tanto, se prefiere el uso exclusivo de dioles en la producción de poliésteres insaturados.

- 10 Preferentemente, los dioles están seleccionados entre el grupo que consiste en 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, etilen glicol, dietilen glicol, dipropilen glicol, trietilen glicol, neopentil glicol, 2-metil-2-etil-propano-1,3 diol, bisfenol A hidratado y bisfenol oxialquilado.

Monómeros Etilénicamente Insaturados para su Uso con los Poliésteres Insaturados

- 15 La expresión 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 vinílico, grupo alílico, grupo acrilato, grupo metacrilato o en una región no terminal del monómero. Preferentemente, los monómeros etilénicamente insaturados deberían tener una baja presión de vapor, deberían ser capaces de servir como disolvente para el poliéster insaturado y deberían experimentar copolimerización bien con el poliéster insaturado.

- 20 Preferentemente, los monómeros etilénicamente insaturados están seleccionados entre el grupo de estireno, alfa-metilestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, divinil benceno, ftalato de dialilo, trialilcianurato y fosfato de trialilo. Estireno es el monómero etilénicamente insaturado más preferido.

Normalmente, la fracción de monómero etilénicamente insaturado está dentro del intervalo de un 20 a un 50% en peso, preferentemente de un 25 a un 40% en peso, basado en la suma del poliéster insaturado y el monómero etilénicamente insaturado.

- 25 Catalizadores e Iniciadores para su Uso en la Formulación que Contiene Poliéster Insaturado

- Los dos componentes, el monómero etilénicamente insaturado y poliéster insaturado, comienzan a reaccionar mediante la adición de un iniciador de polimerización. Como iniciadores de polimerización para el curado convencional (reticulación) preferentemente se pueden usar, por ejemplo, peróxidos e hidroperóxidos, que resultan apropiados para formar los radicales de partida por medio de su descomposición. Peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumilo y perbenzoato de t-butilo representan ejemplos del amplio intervalo de iniciadores comercialmente disponibles.

- 30 Preferentemente, la descomposición de los peróxidos e hidroperóxidos anteriormente mencionados se logra por medio de la acción catalítica con determinadas sales metálicas. En particular, se pueden usar satisfactoriamente sales de cobalto para acelerar la formación de radicales, debido a su capacidad para modificar la valencia. Se podrían usar aminas, tales como, por ejemplo, metilhexanamina (DMAA), como alternativas a o en combinación con las sales de cobalto. Su efecto se basa en la transferencia de hidrógeno formador de radicales.

- 35 Se ha demostrado que ambos grupos de componentes resultan satisfactorios en la práctica. Mientras que gradualmente se usa amina altamente reactiva por medio del proceso de curado, disminuyendo de este modo su efecto, la sal de cobalto actúa de forma catalíticamente pura con reactividad inicial relativamente baja pero mejor endurecimiento interno. Por tanto, preferentemente, se usan mezclas de dos componentes para garantizar las mejores propiedades de procesado.

Campos de Aplicación Adicionales de los Aditivos de Reología de Organoarcilla Mineral Mixta tal y como se Producen de Acuerdo con la Presente Invención

- 45 Los aditivos de organoarcilla mineral mixta producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención se pueden usar como agente espesante, más particularmente como agente tixotrópico.

- Los aditivos de organoarcilla mineral mixta producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención se usan típicamente en una amplia diversidad de composiciones líquidas orgánicas. En el presente contexto, "una composición" es una formulación que contiene el aditivo de la presente invención y al menos una entidad química adicional. En el presente contexto, "una composición líquida" es una composición que está en estado líquido a la temperatura a la cual se usa y complementada con el aditivo producido de acuerdo con el proceso de la presente invención. Preferentemente, las composiciones líquidas orgánicas son líquidas a temperaturas por debajo de 40 °C, más preferente son líquidas a 25 °C. Una "composición orgánica líquida" es una composición líquida que contiene el aditivo producido de acuerdo con el proceso de la presente invención y al menos una entidad química adicional que pertenece a las entidades orgánicas. Dichas entidades orgánicas pueden ser, por ejemplo, compuestos o polímeros,

o mezclas de los mismos y entre sí. Además de los ingredientes no solubles, tal como, por ejemplo, materiales de relleno y pigmentos que también pueden estar presentes en las composiciones orgánicas líquidas, las entidades orgánicas que difieren del aditivo de la presente invención están preferente presentes en una cantidad de al menos un 50% en peso, más preferentemente en una cantidad de un 60% en peso, y lo más preferentemente en una cantidad de un 70% en peso.

Los ejemplos de composiciones orgánicas líquidas son materiales de revestimiento, sellantes, adhesivos, fluidos de perforación de petróleo, fluidos de perforación de gas, materiales de composite, tales como nanocomposites, y compuestos para moldeo o simplemente una composición orgánica líquida, que contiene además del aditivo de reología únicamente uno o más disolventes orgánicos.

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

Un gran reto de las organoarcillas convencionales son las composiciones que contienen poliéster insaturado tales como, por ejemplo, revestimientos, adhesivos, sellantes, compuestos para moldeo y materiales de composite. En particular, las composiciones de revestimiento de poliéster insaturado que contienen monómeros etilénicamente insaturados proporcionan pocas posibilidades de optimización de la aptitud de dispersión de las organoarcillas convencionales por medio de pregeles poco concentrados.

Además, los sistemas típicos en los que fallan las organoarcillas convencionales son sistemas de alto contenido en sólidos, y en particular sistemas que no contienen disolventes que se evaporan de forma significativa durante el curado de la formulación.

Aunque los efectos de los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención son los más pronunciados en los 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. Al contrario, los efectos espesantes, y más particularmente tixotrópico, logrados con el uso de aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención, por supuesto, también se desarrollan en otros sistemas orgánicos líquidos o simplemente en disolventes orgánicos.

Por tanto, se encuentra que los productos orgánicos producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención muestran propiedades inesperadas y altamente deseables cuando se usan como tixotropo en diversos sistemas de base orgánica además de las composiciones que contienen resina de poliéster insaturada de la presente invención. Por ejemplo, cuando se usan en la gelificación de resina epoxi, se encontró que los aditivos de la invención se pueden agitar y dispersar directamente en una disolución de resina epoxi, y proporcionan propiedades gelificantes altamente satisfactorias. Las resinas epoxi contienen, en promedio, más de un anillo de oxirano por molécula. Se pueden curar con los denominados agentes de endurecimiento (también denominados "agentes de curado") mediante reacción del anillo de oxirano con un grupo funcional del agente de endurecimiento que sea reactivo frente al anillo de oxirano. Las resinas epoxi comúnmente usadas se forman por medio de reacción de fenoles reactivos, alcoholes, ácidos y/o aminas con epiclorhidrina. Del modo más común, el anillo de oxirano está presente en las resinas epoxi en forma de un grupo glicidilo. El número de estas entidades de base reactiva, que forman resinas epoxi por medio de reacción de epiclorhidrina es casi ilimitado, dando como resultado un gran número de resinas técnicamente importantes. Además, los compuestos alifáticos y cicloalifáticos insaturados se pueden someter a epoxidación, por ejemplo, con ácido peracético.

El aditivo producido de acuerdo con el proceso de la presente invención generalmente se usa en composiciones de revestimiento, adhesivo o sellante en una cantidad tal que la composición final tenga una curva de flujo que permita la aplicación, pero evite el drenaje o corrimiento del material en la superficie sobre la cual se aplican las formulaciones de uso inmediato. En general, las composiciones líquidas de la presente invención contienen una cantidad de un 0,1 a un 10% en peso, preferentemente de un 0,1 a un 8% en peso, e incluso más preferentemente de un 0,5 a un 5% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento de uso inmediato.

Además, los aditivos de reología producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención dan lugar a resultados de rendimiento sorprendentes cuando se utilizan en fluidos de perforación a alta temperatura. Mediante el uso de dichos aditivos producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención, se puede proporcionar una composición de fluido de perforación buena desde el punto de vista ambiental de base oleosa, que tiene elevada viscosidad estable y elevada resistencia de gel a temperaturas de utilización de hasta al menos 230 °C. Dicho fluido de perforación engloba un vehículo oleoso biodegradable de baja toxicidad, y como agente que confiere viscosidad, un aditivo producido de acuerdo con el proceso de la presente invención.

Los aditivos producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención se pueden usar también en la preparación de nanocomposites por medio de cualesquiera de los métodos que se explican en las patentes de referencia anteriores, y con una amplia diversidad de polímeros polimerizables tales como poliamidas, resinas epoxi,

poli(resinas de vinilo), poliacrilamidas, etc. Cuando se usan en composites tales como nanocomposites, los aditivos de la presente invención dan lugar a mejoras inesperadas de las propiedades mecánicas y otras propiedades del composite, incluyendo resistencia de tracción, módulo de tracción y módulo de flexión, todos ellos atributos altamente significativos para los plásticos y formuladores similares.

- 5 Ahora se ilustra la invención por medio de ejemplos, que se deben interpretar como ilustrativos y no como limitantes de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

Ejemplos de preparación

- 10 Las siguientes 6 muestras de arcilla de hormita son muestras de sepiolita obtenidas a partir de un punto de extracción en España. Se controló la difracción de rayos-X de las muestras en cuanto a impurezas de carácter doméstico. La existencia de sepiolita, paligorsquita se muestra por medio de un pico principal (110) alrededor de 12,1 angstrom y otros relacionados más pequeños. Se detectó la cantidad de impurezas cristalinas por medio de los picos específicos de material en difracción de rayos-X (XRD). La cantidad de impurezas de dolomita o cuarzo cristalino en todas las muestras es menor que el límite de detección de un 0,2% en peso.

Determinación de la amplitud integral de la (110) reflexión de la fracción de sepiolita empleada

- 15 Preparación de las muestras glicoladas orientadas

Para determinar la amplitud integral B de la (110) reflexión de la fracción de sepiolita empleada, se prepararon muestras glicoladas orientadas.

- 20 Con el fin de preparar muestras glicoladas orientadas, se preparó una suspensión acuosa de la sepiolita. Con el fin de preparar la suspensión acuosa, se colocaron aproximadamente 500 gramos de la muestra, tal y como se extrajo, en un horno Blue M Blower y se secaron a 65 °C hasta obtener un contenido de humedad entre un 7 y un 15%. Se determinó el contenido de humedad sobre 8 a 10 gramos de la muestra, que se pesó en una cazoleta de aluminio pesada previamente. La cazoleta de aluminio que contenía la muestra se colocó en un horno de secado a 110 °C durante 1,5 horas. Posteriormente, se retiró la cazoleta de aluminio del horno y se colocó en un desecador para el enfriamiento.

- 25 Se colocó la muestra en un triturador Chipmunk para triturar la muestra en trozos más pequeños con un tamaño de 3,4" (aproximadamente 19 mm) o menos. Se colocó la muestra triturada en un pulverizador de Bico para pulverizar la muestra a menos de 1/8 de pulgada (3,18 mm) de tamaño de malla (97% de la muestra pasa a través de un tamiz de malla 10 (2,00 mm) y 100% pasa a través de un tamiz de malla 6 (3,35 mm)). Se usó la muestra pulverizada para preparar una suspensión acuosa que tenía un contenido de sólidos de un 3% en peso empleando un mezclador de Waring con un recipiente de vidrio (Fisher scientific). Se diluye la suspensión acuosa preparada colocando 100 g de la misma en un mezclador de Waring con recipiente de vidrio y añadiendo 200 g de agua para preparar una suspensión que tiene un contenido de sólidos de un 1% en peso. Se agitó la mezcla resultante durante 5 minutos con un rendimiento de un 60% controlado por medio de reóstato. Se colocó con precaución la suspensión resultante en un portaobjetos de vidrio con forma de disco de 28 mm de diámetro y 3 mm de espesor, mediante el uso de una pipeta hasta cubrir por completo el portaobjetos. Se permitió el secado al aire de la suspensión sobre el portaobjetos de vidrio durante aproximadamente 24 horas. Se colocó el portaobjetos de vidrio con la suspensión seca en una cámara de glicolación (desecador de vacío relleno en la parte inferior con etilen glicol) bajo vacío completo durante un mínimo de 12 horas para garantizar la glicolación completa de la muestra. Se retiraron los portaobjetos de la cámara antes de la medición sobre el difractómetro. Se fijó el portaobjetos de vidrio a un recipiente de muestra Bruker (C79298aA3244D85) con "masilla de fontanería" y se niveló con el borde del recipiente.

Equipo de medición – difractómetro

- 45 Se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos-X en forma de polvo para determinar la amplitud integral B de la (110) reflexión de las muestras de sepiolita glicoladas orientadas a temperatura ambiente (22 °C). Se recogieron datos de intensidad en un Difractómetro Bruker AXS D8 Advance con configuración de goniómetro theta-theta equipado con un detector Bruker LynxEye XE usando radiación Cu-K α_1 ($\lambda = 1,5406$ angstrom) producida a partir de un tubo de rayos-X SIEMENS KFLCU2K (modelo 03346694). Las condiciones de medición y los parámetros de barrido se resumen en la tabla siguiente:

| Condiciones de medición | Parámetros de barrido |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| Rendija de divergencia: 0,2° | Ángulo de inicio: 0,5° 2-Theta |
| Rendija de iris LynxEye: 3 mm | Ángulo de detención: 11,98° 2-Theta |
| | Tamaño de etapa: 0,05° 2-Theta |
| | Tiempo de exposición: 1 segundo |

Determinación de la Amplitud Integral B

Se procesaron datos de intensidad de partida usando el software DIFFRAC.SUITE EVA a partir de Bruker Corporation. Con el fin de obtener el área neta y la altura neta de la (110) reflexión se llevaron a cabo cálculos por ordenador. Se llevaron a cabo los cálculos por ordenador en un intervalo entre dos puntos, denominados "puntos de entrada" (Manual de usuario DIFFRAC.EVA). Se seleccionaron manualmente estos puntos con el ratón sobre la pantalla del ordenador. Los puntos de entrada definen los extremos del cálculo de área por ordenador, que son los ángulos (en °) del punto de barrido que están más próximos a partir del punto de entrada. Se ha de mencionar que estos cálculos son cálculos por ordenador estadísticos que suponen que existe un pico único en el intervalo. Proporciona información sobre la posición del máximo de pico y el área neta del pico. Se enfatiza que este cálculo por ordenador no es un ajuste de perfil. Llevando a cabo el análisis de reflexión, se suaviza el patrón usando la función de suavizado de DIFFRAC.SUITE EVA usando los siguientes parámetros de suavizado max: 1,5, factor de suavizado 0,374, minutos: 0,05. En la siguiente etapa, se escogen los denominados "dos puntos de entrada".

Puede suceder que el valor más elevado dentro del intervalo no sea una información pertinente debido a las fluctuaciones de ruido. La posición del máximo de pico se localiza mediante el ajuste de una parábola a través de los puntos alrededor del valor más elevado, cuyas alturas netas están por encima de un 75% del máximo neto observado.

La posición del máximo de pico se proporciona en unidades de barrido. El rendimiento de la altura bruta es la intensidad de la parábola de ajuste, en cps. La altura neta es la altura bruta menos la intensidad de fondo, que viene determinada por un fondo lineal entre los extremos izquierdo y derecho. El área de inicio y el área neta se calculan por ordenador con el método trapezoidal implementado en el programa DIFFRAC.SUITE EVA. El área neta se proporciona en cps x unidades de barrido. Una vez que se han sometido la altura neta y el área neta a cálculos por ordenador, se determina la amplitud integral de acuerdo con la fórmula (I):

Preparación de los Espesantes

Preparación 1:

Se somete la arcilla de materia prima de sepiolita a trituración gruesa de aproximadamente 2-3 mm (1/8" de tamaño de malla) (molino: Brown Direct Driven Pulverizer UD32, espesor de espátula 0,05 pulgadas (1,27 mm), Bico Brown International). Se añaden 850 g de la arcilla molida a 7930 g de agua caliente (135 °F, es decir, 57 °C) en un cubo de plástico de lados rectos de 5 galones (18,93 litros) (parte superior: 11,9 pulgadas (30,2 cm); parte inferior: 10,92 pulgadas (27,7 cm); altura total: 13,31 pulgadas (33,8 cm)) bajo agitación suficientemente intensa para dar lugar a un remolino. Se agita la suspensión a la velocidad más alta posible (4100 rpm) para no perder suspensión sobre las paredes del cubo con un álabe de Cowles en un dispositivo de disolución durante 1 hora (Dispositivo de Disolución de Cowles Modelo 1-VJ; 4 pulgadas (10,2 cm) Propulsor de Alta Cizalladura de Cowles BO 4 AOB de Morehouse Cowles), de manera que en los primeros 5 minutos de la hora se mantuvo una espátula de 15 pulgadas (38,1 cm) en el interior del lado del cubo para actuar como deflector, lo cual contribuye a una espesado más rápido de la suspensión. A continuación, tras una etapa de 1 hora, se mezclan otros 8120 g de agua caliente. Esta suspensión de pasa a través de un tamiz de malla 100 para eliminar las partículas gruesas. La suspensión se somete dos veces a paso a través de un dispositivo de homogeneización de Manton-Gaulin a 4500 psi (aproximadamente 310 bar).

Se prepara una suspensión de arcilla de materia prima de sepiolita de la misma forma. Se ajusta la cantidad de agua para dar lugar a una viscosidad óptima apta para procesado. Adicionalmente, tras el tamizado se hace pasar sobre una centrífuga para la eliminación adicional de partículas gruesas. Se hace pasar a través de un molino de Manton-Gaulin una vez.

Se prepara la suspensión mixta que contiene una relación de un 80% de sepiolita y un 20% de saponita en base seca, lo que significa en base de sepiolita seca y saponita seca, respectivamente. Las condiciones generales de secado para muestras de 10 g de cualesquiera superficies 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 dar lugar a un remolino. Se añaden 45 mmoles/100 g de arcilla de una mezcla de un 75% en peso de cloruro de bencil-sebo hidrogenado-metil amonio y un 25% en peso de cloruro de dimetil-sebo hidrogenado amonio, a la mezcla y se tratan durante 30 minutos. Se filtra el material resultante en un embudo de vacío. Se seca la torta filtrante en un horno con soplador a 60 °C para alcanzar un residuo de humedad de aproximadamente 2-6%. A continuación, se muele en un molino de pulverización con un tamiz de 0,2 mm.

Preparación 2:

Esta se hace según se muestra en la preparación 1. En lugar de arcilla de saponita, se usa arcilla de hectorita. Se aumenta la cantidad de amonio cuaternario hasta 49 mmoles/100 g de arcilla.

Ejemplos de aplicación

Composición Líquida para uso en la Presente Invención

ES 2 869 798 T3

Se mezclaron 2,00 partes en peso del espesante de la preparación 1 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 un pregel 1. De la misma manera, se mezclaron 2,00 partes en peso del espesante de la preparación 2, en 14,69 partes en peso de estireno para formar 16,69 partes en peso de un pregel 2. De ese modo, se prepararon las siguientes formulaciones 1 y 2, respectivamente.

| Ingredientes | Formulación 1 [partes en peso] | Formulación 2 [partes en peso] |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Iso-poliéster* | 185,60 | 185,60 |
| Byk A-555* | 0,60 | 0,60 |
| Pregel 1 | 16,69 | - |
| Pregel 2 | - | 16,69 |
| Dimetilacetoacetamida | 0,15 | 0,15 |
| Octotato de cobalto | 0,24 | 0,24 |
| *poliéster basado en ácido ftálico insaturado fluido (63% en peso de poliéster basado en ácido isoftálico en estireno; número de ácido que incluye estireno: 14 mg de KOH/g; viscosidad (Brookfield RV#27, 50 rpm) = 1510 cps). | | |
| **desaireador exento de silicio (de BYK-Chemie GmGH, Wesel, Alemania) | | |

Se añadieron los ingredientes (partes en peso) paso a paso y se mezclaron a 2000 rpm, 5 minutos después de la adición de pregel y 1 minuto después de la adición de cada uno de dimetilacetoacetamida y octoato de cobalto. Tras la mezcla, se colocaron las formulaciones en un baño de agua a 25 °C durante 24 horas. Transcurridas 24 horas, se retiraron las formulaciones del baño de agua para medir las viscosidades de Brookfield.

Mediciones de viscosidad

Se midieron las viscosidades en un reómetro de Brookfield, husillo n.º 3 a 1 rpm. Debido a que las viscosidades de las resinas difieren, se normalizaron todos los valores para hacerlos comparables de manera más fácil, por ejemplo, para la preparación 1 de la formulación de poliéster isoftálico, la viscosidad objetivo aceptable es de 9700 mPas y se ajusta a 1 (viscosidad normalizada). Para la preparación 2 de la formulación de poliéster isoftálico, la viscosidad objetivo aceptable es de 12000 mPas y se ajusta a 1 (viscosidad normalizada). Todas las viscosidades mostradas en las siguientes Tabla 1 y 2, respectivamente, son relaciones con respecto a este ajuste y son fácilmente comparables entre ellas de un vistazo.

No se considera que las viscosidades normalizadas por debajo de 1 sean aceptables en la presente comparación, aunque las viscosidades normalizadas de 1 y por encima se toman como aceptables.

Tabla 1: Viscosidades de la formulación de poliéster isoftálico de la serie de preparación 1

| Serie de Preparación 1 | Viscosidad Normalizada | |
|------------------------------------|------------------------|---|
| Formada a partir de la muestra n.º | Formulación 1 | Amplitud integral de (110) reflexión de arcilla de hormita empleada |
| 5 | 1,07 | 0,774 |
| 7* | 0,99 | 0,808 |
| 12 | 1,20 | 0,788 |
| 14 | 1,48 | 0,720 |
| 17* | 0,85 | 0,893 |
| 19 | 1,20 | 0,709 |

Tabla 2: Viscosidades de la formulación de poliéster isoftálico de la serie de preparación 2

| Serie de Preparación 2 | Viscosidad Normalizada | |
|------------------------------------|------------------------|---|
| Formada a partir de la muestra n.º | Formulación 2 | Amplitud integral de (110) reflexión de arcilla de hormita empleada |
| 5 | 1,00 | 0,774 |
| 7* | 0,80 | 0,808 |
| 12 | 1,13 | 0,788 |
| 14 | 1,07 | 0,720 |
| 17* | 0,85 | 0,893 |
| 19 | 1,57 | 0,709 |
| * Ejemplos Comparativos | | |

Como se puede inferir a partir de los datos de las Tablas 1 y 2, existe una intensa correlación de la eficacia de los aditivos de reología de organoarcilla mineral de la presente invención a la hora de proporcionar un efecto espesante en la composición que contiene poliéster insaturado, dependiendo de la amplitud integral de la (110) reflexión de la fracción de arcilla de hormita que se usa para producir los aditivos de la presente invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Un uso de

al menos un aditivo de reología de organoarcilla mineral mixta, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil-amonio cuaternario preparada por medio de

- 5 i. formación de una suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita
- ii. formación de una suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita
- iii. combinación de la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita con la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita para formar una suspensión (c) de arcilla combinada
- iv. tratamiento de la suspensión (c) de arcilla combinada con una o más sales de alquil-amonio cuaternario
- 10 v. separación de la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario producida de este modo del medio acuoso,

en el que

la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita se forma por medio de

- 15 (i.1) dispersión de una fracción de una o más arcillas de hormita seleccionadas entre el grupo de sepiolitas y paligorsquitas en un medio acuoso para formar una dispersión,

y

la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita se forma por medio de

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

y

- 20 por que el peso del contenido de arcilla de hormita excede el peso del contenido de arcilla de esmectita en la suspensión (c) de arcilla combinada: y

someter las dispersiones formadas en (i.1) y (ii.1) a cizalladura de fluido de alta velocidad en un dispositivo de disolución y/o dispositivo de homogeneización antes de llevar a cabo la etapa iii.

y/o tras haber llevado a cabo la etapa iii; y

- 25 en el que la fracción de una o más arcillas de hormita empleadas en la formación de la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita tiene una amplitud integral B definida de acuerdo con la fórmula (I)

$$B = (\text{área neta de reflexión}) / (\text{altura neta de reflexión}) \quad (I)$$

- 30 de la reflexión con índices de Miller (110) menores que 0,800 unidades de barrido, expresado como 2-Theta, en un patrón de rayos-X en forma de polvo registrado en una muestra glicolada orientada de la fracción de arcilla de hormita, preparada por medio de secado al aire de una suspensión acuosa en una cámara de glicolación a vacío durante un mínimo de 12 horas, usando radiación de Cu-K α 1,

en una composición líquida que comprende al menos un poliéster insaturado.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, la composición líquida además comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado.

- 35 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, el al menos un monómero etilénicamente insaturado está seleccionado entre el grupo de estireno, alfa-metilestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, divinil benceno, ftalato de dialilo, trialilcianurato y fosfato de trialilo y mezclas de los mismos.

4. Un proceso de producción de un aditivo de reología de organoarcilla mineral mixta, que comprende o consiste en una mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario, caracterizándose el proceso por

- 40 i. formación de una suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita
- ii. formación de una suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita
- iii. combinación de la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita con la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita para formar una suspensión (c) de arcilla combinada

iv. tratamiento de la suspensión (c) de arcilla combinada con una o más sales de alquil-amonio cuaternario, y

v. separación opcional de la mezcla de arcilla mineral tratada con sal de alquil amonio cuaternario producida de este modo del medio acuoso,

y en el que

5 la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita se forma por medio de

(i.1) dispersión de una fracción de una o más arcillas de hormita seleccionadas entre el grupo de sepiolitas y paligorsquitas en un medio acuoso para formar una dispersión,

y

la suspensión (b) acuosa de arcilla de esmectita se forma por medio de

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

y

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

15 someter las dispersiones formadas en (i.1) y (ii.1) a cizalladura de fluido de alta velocidad en un dispositivo de disolución y/o dispositivo de homogeneización antes de llevar a cabo la etapa iii. y/o tras haber llevado a cabo la etapa iii;

y

en el que la fracción de una o más arcillas de hormita empleada en la formación de la suspensión (a) acuosa de arcilla de hormita tiene una amplitud integral B definida de acuerdo con la fórmula (I)

20
$$B = (\text{área neta de reflexión}) / (\text{altura neta de reflexión}) \quad (I)$$

de la reflexión con índices de Miller (110) menores que 0,800 unidades de barrido, expresado como 2-Theta, en un patrón de rayos-X en forma de polvo registrado en una muestra glicolada orientada de la fracción de arcilla de hormita, preparada por medio de secado al aire de una suspensión acuosa en una cámara de glicolación a vacío durante un mínimo de 12 horas, usando radiación de Cu-K α 1.

25 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el peso de la fracción de una o más arcillas de hormita (i) basado en el peso total de las arcillas en la suspensión de arcilla combinada es de un 60 a un 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 de esmectita (ii), basado en el peso total de las arcillas de la suspensión de arcilla combinada, es de un 5 a un 40% en peso.

30 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que la una o más arcillas de esmectita están seleccionadas entre el 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 de esmectita está seleccionada entre el grupo que consiste en hectoritas, saponitas y mezclas de las mismas.

35 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la sal de alquil-amonio cuaternario contiene los mismos o diferentes grupos de alquilo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 22 átomos de carbono y el resto de contraión está seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro, bromuro, metilsulfato, nitrato, hidróxido, acetato, fosfato y mezclas de los mismos.

40 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la sal de alquil-amonio cuaternario está seleccionada entre el grupo que consiste en cloruro de dimetildi(alquil C₁₄₋₁₈)amonio, cloruro de metil bencil di(alquil C₁₄₋₁₈)amonio, cloruro de dimetil bencil alquil C₁₄₋₁₈ amonio, metilsulfato de dimetil alquil C₁₄₋₁₈ 2-etilhexil amonio y mezclas de los mismos.

45 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 mmoles de sal de alquil-amonio cuaternario por cada 100 g de arcilla de la suspensión de arcilla combinada.

12.-El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en el que tras la etapa (i.1) la suspensión acuosa (a) y después de la etapa (ii.1), la suspensión acuosa (b) se tamizan a través de un tamiz de malla de al menos 100 (malla normalizada de Estados Unidos que tiene unas aberturas de malla de 149 μ m) para eliminar las

partículas gruesas.

- 5 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 cizalladura de fluido de alta velocidad haciendo pasar la suspensión respectiva o una mezcla de las suspensiones a través de un hueco estrecho, a través del cual se mantiene un diferencial de presión.
14. Un uso de los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta obtenidos por medio del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 13 como agente espesante.
15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que los aditivos de reología de organoarcilla mineral mixta se usan como agentes espesantes en una composición líquida.
- 10 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 está seleccionada entre el grupo que consiste en materiales de revestimiento, sellantes, adhesivos, fluidos de perforación de petróleo, fluidos de perforación de gas, materiales de composite, compuestos para moldeo y composiciones orgánicas líquidas que contienen, además del aditivo de reología de organoarcilla mineral mixta, solo uno o más disolventes orgánicos.
- 15 18. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 15 a 17, en el que el aditivo de reología de organoarcilla mineral mixta está presente en una cantidad de un 0,1 a un 10% en peso, basado en el peso total de la composición líquida.