

(11) Número de Publicação: **PT 2379649 E**

(51) Classificação Internacional:

C09C 1/02 (2013.01) **C09C 1/36** (2013.01)
C09C 1/40 (2013.01) **C09C 1/42** (2013.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2010.01.11**

(30) Prioridade(s): **2009.01.16 EP 09150759**
2009.02.06 US 207004 P

(43) Data de publicação do pedido: **2011.10.26**

(45) Data e BPI da concessão: **2013.11.13**
016/2014

(73) Titular(es):

OMYA INTERNATIONAL AG
BASLERSTRASSE 42 4665 OFTRINGEN CH

(72) Inventor(es):

PHILIPP HUNZIKER CH
PATRICK A.C. GANE CH

(74) Mandatário:

NUNO MIGUEL OLIVEIRA LOURENÇO PT
RUA CASTILHO, Nº 50 - 9º 1269-163 LISBOA

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA PREPARAR PARTÍCULAS PIGMENTADAS AUTOLIGANTES IMPLEMENTANDO COPOLÍMEROS EM PENTE ACRÍLICOS COM GRUPOS IDROFÓBICOS COMO AGENTES ACOPLANTES, PARTÍCULAS PIGMENTADAS AUTOLIGANTES E SEUS USOS**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO RELACIONA-SE COM UM PROCESSO PARA PREPARAR PARTÍCULAS PIGMENTADAS AUTOLIGANTES COMPREENDENDO PELO MENOS UM PASSO A) DE TRITURAÇÃO DE UM OU MAIS LIGANTES E UM OU MAIS MATERIAIS MINERAIS NUM AMBIENTE AQUOSO PARA OBTER UMA SUSPENSÃO, CARACTERIZADA POR, ANTES DO E/OU DURANTE O PASSO A), UM COPOLÍMERO SER ADICIONADO NA FORMA DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA, RESULTANDO O REFERIDO COPOLÍMERO DA POLIMERIZAÇÃO DE: 2.1) PELO MENOS UM MONÓMERO ANIÓNICO QUE É UM ALCENO; 2.2) PELO MENOS UM MONÓMERO OXIALQUILADO QUE É UM ALCENO, EM QUE O GRUPO OXIALQUILO TEM UM GRUPO ALQUILO, ARILO, ALQUIL ARILO OU ARIL ALQUILO HIDROFÓBICO TERMINAL TENDO 10 A 32 ÁTOMOS DE CARBONO; 2.3) OPCIONALMENTE, PELO MENOS UM OUTRO MONÓMERO QUE É UM ÉSTER ACRÍLICO, SENDO UM ÉSTER ACRÍLICO PREFERENCIAL ACRILATO DE ETILO, E/OU UMA AMIDA INSATURADA, SENDO UMA AMIDA INSATURADA PREFERENCIAL ACRILAMIDA, BEM COMO COM OS PRODUTOS OBTIDOS POR ESTE PROCESSO, E USOS DESTES PRODUTOS.

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR PARTÍCULAS PIGMENTADAS AUTOLIGANTES IMPLEMENTANDO COPOLÍMEROS EM PENTE ACRÍLICOS COM GRUPOS HIDROFÓBICOS COMO AGENTES ACOPLANTES, PARTÍCULAS PIGMENTADAS AUTOLIGANTES E SEUS USOS"

A presente invenção relaciona-se com um processo para preparar partículas pigmentadas autoligantes compreendendo pelo menos um passo a) de trituração de um ou mais ligantes e um ou mais materiais minerais num ambiente aquoso para obter uma suspensão, caracterizada por, antes do e/ou durante o passo a), um copolímero ser adicionado na forma de uma solução aquosa, resultando o referido copolímero da polimerização de: 2.1) pelo menos um monómero aniónico que é um alceno; 2.2) pelo menos um monómero oxialquilado que é um alceno, em que o grupo oxialquilo tem um grupo alquilo, arilo, alquil arilo ou aril alquilo hidrofóbico terminal tendo 10 a 32 átomos de carbono; 2.3) opcionalmente, pelo menos um outro monómero que é um éster acrílico, sendo um éster acrílico preferencial acrilato de etilo, e/ou uma amida insaturada, sendo uma amida insaturada preferencial acrilamida, bem como com os produtos obtidos por este processo, e usos destes produtos.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA PREPARAR PARTÍCULAS PIGMENTADAS AUTOLIGANTES IMPLEMENTANDO COPOLÍMEROS EM PENTE ACRÍLICOS COM GRUPOS HIDROFÓBICOS COMO AGENTES ACOPLANTES, PARTÍCULAS PIGMENTADAS AUTOLIGANTES E SEUS USOS"

Descrição

Ligantes e materiais minerais estão entre os principais constituintes de cores de revestimento de papel. Os primeiros, geralmente à base de latex e na forma de suspensões ou dispersões aquosas, proporcionam as necessárias adesão e coesão entre os elementos formando o revestimento de papel. Os últimos, comumente carbonato de cálcio, podem proporcionar melhorias na qualidade do papel, notavelmente em relação às suas propriedades óticas.

O conceito de partículas pigmentadas autoligantes é conhecido na indústria: refere-se a partículas distintas, sólidas, formadas por material mineral e ligante que estão intimamente ligados um ao outro. As forças de coesão internas são tais de modo a proporcionar as partículas pigmentadas autoligantes com excelente estabilidade mecânica. Tais partículas podem ser diretamente implementadas numa variedade de aplicações.

A implementação de partículas pigmentadas autoligantes evita as dificuldades logísticas do manuseamento de materiais minerais e ligantes separadamente, e evita adicionalmente as interações físicas e químicas não desejadas desenvolvidas em misturas comparáveis de minerais e ligantes. Tais questões são notavelmente referidas em "*Physical and Chemical Modifications in latex binders and their effects on the coating colour rheology*" (Advanced

Coating Fundamentals Symposium, San Diego, CA, EUA, 4-5 maio, 2001, pp 108-123), que sublinha os efeitos negativos da implementação de misturas de carbonato de cálcio e ligantes de látex de estireno-butadieno.

As partículas pigmentadas autoligantes são preparadas por um processo implementando pelo menos um passo de trituração de materiais minerais na presença de ligante, onde a trituração se refere a uma operação levando a uma redução no tamanho das partículas; os materiais minerais nas partículas pigmentadas autoligantes têm um diâmetro mais pequeno do que o material mineral inicial usado para as produzir. Tais partículas pigmentadas autoligantes e variações nelas são descritas num número de documentos, incluindo WO 2006 008657, WO 2006 128814, WO 2008 139292 e WO 2008 139286, bem como a técnica prévia discutida neles.

Tem sido geralmente observado que o uso de um "agente acoplante", tal como um etileno-ácido acrílico Poligen™ WE 4, adicionalmente ao material mineral e ligante durante o processo de produção de partículas pigmentadas autoligantes, proporciona caráter autoligante melhorado nas partículas pigmentadas formadas. De facto, pensa-se que tais agentes acoplantes facilitam o desenvolvimento de uma forte adesão dos ligantes, incluindo ligantes de origem natural tais como amido, proteínas tais como caseína, celulose e derivados celulósicos tais como celulose de etilhidroxietilo (EHEC) e/ou carboximetilcelulose (CMC), e ligantes sintéticos tais como ligantes de acetato de polivinilo (PVA), acrílico, éster acrílico, acrilonitrilo, estireno ou estireno-acrílico, na superfície de carbonato. Tais ligantes podem estar na forma de uma solução, uma

suspensão ou uma emulsão, tal como emulsões acrílicas Hycar™ fabricadas pela Lubricol™.

WO 2006 008657 descreveu um processo de cotrituração de materiais inorgânicos na presença de ligante num ambiente aquoso. O caráter autoligante é avaliado com base num teste de esmagamento, realizado em comprimidos formados pelo material cotriturado. Dos seis exemplos proporcionados, quatro destes (exemplos 1, 3, 5 e 6) implementam um ligante bem como Poligen™ WE 4 (comercializado pela BASF™). Somente os exemplos 5 e 6 levam a conteúdos de sólidos finais da suspensão de partículas pigmentadas autoligantes maiores do que 50% por peso; para obter uma viscosidade de suspensão trabalhável nestes sólidos, é necessário adicionar um agente molhante e um agente dispersante.

WO 2006 128814 refere-se ao impacto de tais partículas pigmentadas autoligantes (chamadas "híbrido polímero-pigmento") nas propriedades do papel no qual elas são aplicadas. Notavelmente é observada uma melhoria das propriedades óticas, tais como opacidade. Este documento descreve a formação de tais partículas pigmentadas autoligantes por trituração de carbonato de cálcio, num ambiente aquoso, com um ligante de estireno-acrilato bem como Poligen™ WE 4. No entanto, nenhuma das suspensões de partículas pigmentadas autoligantes obtidas resultantes tem um conteúdo de sólidos maior do que 30% por peso.

FR 2 913 420 A bem como a técnica prévia citada nela relacionam-se com agentes de trituração para o uso na trituração a seco do carbonato de cálcio. É o objetivo de FR 2 913 420 A proporcionar um agente de trituração não levando a uma elevada quantidade de compostos orgânicos

voláteis (VOC) como é o caso com agentes de auxílio da trituração à base de glicol, bem como de um carbonato de cálcio, que pode ser usado numa composição com uma base de ligante hidráulico tal como cimento, betão ou morteiro com um grau de dispersão muito mais elevado comparado com um carbonato de cálcio que é triturado a seco com um dietileno glicol. Isto é alcançado por trituração a seco do carbonato na presença de um agente de auxílio da trituração, que é um copolímero, consistindo em pelo menos um monómero aniónico escolhido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico e suas combinações, e em pelo menos um monómero não iónico contendo um grupo alcoxi ou hidroxi polialquilenoglicol. Não é feita nenhuma menção no entanto ao proporcionar de partículas pigmentadas autoligantes ou à sua melhoria.

EP 1 997 838 A bem como a técnica prévia citada nela descrevem composições de enchimento e/ou pigmento aquosas contendo copolímeros de monómeros contendo insaturação etilénica e uma função carboxílica, monómero etilenicamente insaturado oxialquilado terminado por uma cadeia gorda hidrofóbica tendo pelo menos 26 átomos de carbono, opcionalmente monómeros com insaturação etilénica e com nenhuma função de carboxilo, e opcionalmente monómeros tendo pelo menos duas insaturações etilénicas.

A partir de WO 2008/044118 A bem como a partir da técnica prévia citada nela sabe-se como usar um agente que retardan a penetração de um revestimento no interior de uma folha num método de fabrico de uma folha de papel, uma dispersão e/ou uma suspensão aquosa de matéria mineral, caracterizado por conter pelo menos um copolímero solúvel em água consistindo em a) pelo menos um monómero aniónico contendo insaturação etilénica, b) e pelo menos um monómero

etilenicamente insaturado oxialquilado terminado por uma cadeia hidrofóbica.

Finalmente, WO 2008 139292 e WO 2008 139286 descrevem um processo implementando um passo de trituração de um material pigmentado na presença de ligante, seguido pela adição de uma emulsão inversa especificada; exemplos implementando Poligen™ WE 4 adicionalmente ao ligante são triturados com carbonato de cálcio com conteúdo de sólidos de 20%. A concentração desta suspensão leva a uma suspensão com conteúdo de sólidos de 40%.

A melhoria do processo de produção de partículas pigmentadas autoligantes permanece de interesse à pessoa perita, e no seu esforço contínuo de fazer tal, o Requerente desenvolveu um processo para produzir partículas pigmentadas autoligantes compreendendo os seguintes passos:

a) pelo menos um passo de trituração de pelo menos um ligante e pelo menos um material mineral num ambiente aquoso para obter uma suspensão;

b) opcionalmente, pelo menos um passo de concentração da suspensão obtida após o passo a), opcionalmente na presença de pelo menos um auxiliar da dispersão;

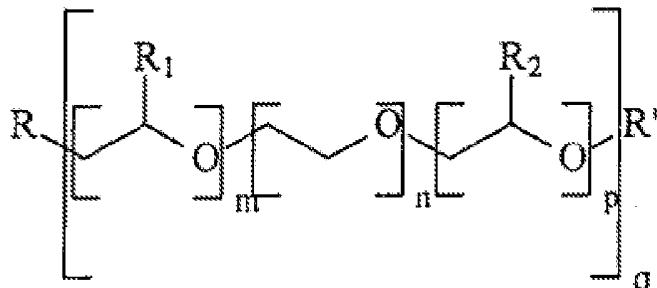
c) opcionalmente, secagem da suspensão obtida após o passo a) ou b);

caracterizado por

- antes do e/ou durante o passo a), um copolímero ser adicionado na forma de uma solução aquosa, resultando o referido copolímero da polimerização de:

2.1) pelo menos um monómero aniónico que é um alceno;

2.2) pelo menos um monómero oxialquilado que é um alceno, em que o grupo oxialquilo tem um grupo alquilo, arilo, alquil arilo ou aril alquilo hidrofóbico terminal tendo 10 a 32 átomos de carbono; 2.3) opcionalmente, pelo menos um outro monómero que é um éster acrílico, sendo um éster acrílico preferencial acrilato de etilo, e/ou uma amida insaturada, sendo uma amida insaturada preferencial acrilamida, em que o referido monómero oxialquilado é um monómero da Fórmula (I):



Fórmula (I)

em que:

- m, n, p e q são números inteiros tendo um valor menor do que 150, e pelo menos um de m, n, e p tem um valor maior do que 0, q tem um valor maior do que ou igual a 1, preferencialmente tal que $15 \leq (m+n+p)q < 150$, mais preferencialmente tal que $20 \leq (m+n+p)q < 60$, e ainda mais preferencialmente tal que $25 \leq (m+n+p)q < 50$;
- R representa um radical tendo um grupo alceno polimerizável,
- R₁ e R₂ são o mesmo ou diferentes, e representam hidrogénio ou grupos alquilo,

- R' representa uma cadeia de hidrocarbonetos de alquilo, arilo, alquil arilo ou aril alquilo tendo 10 a 32 átomos de carbono.

Para o propósito do presente Pedido, um monómero aniónico é um monómero que, quando introduzido num ambiente aquoso na forma de um monómero ou como um monómero polimerizado num polímero, sofre uma dissociação para se tornar aniónico.

A implementação do processo inventivo com o seu agente acoplante selecionado não só permite à pessoa perita obter diretamente uma suspensão com elevado conteúdo de sólidos, mas o conteúdo orgânico total (TOC) da fase aquosa da suspensão é similar ou diminuído quando preparada pelo processo da invenção, em relação a processos da técnica prévia.

Para ser completo, o Requerente gostaria de notar que WO 2004/041882, WO 2004/0410883, pedido de patente Francês não publicado com o número de requerimento 0701591, pedido de patente Europeu não publicado com o número de requerimento 07024440.5 e pedido de patente Europeu não publicado com o número de requerimento 08014443.9, embora mencionando copolímeros similares como implementado aqui, não pretendem resolver o problema técnico da presente invenção nem implementam os copolímeros especificados no processo da presente invenção.

Sem desejar estar limitado por qualquer teoria, o Requerente acredita que quanto menor o valor de TOC da fase aquosa da suspensão, maiores as forças adesivas dentro das partículas pigmentadas autoligantes suspensas nela. Os baixos valores de TOC sugerem que somente pequenas

quantidades de ligante, tensioativos (servindo para estabilizar este ligante) e agente acoplante permanecem presentes na fase aquosa. O resultado é que a água de processo pode ser reusada com relativa facilidade, o que representa outra vantagem da presente invenção.

Numa forma de realização que não implementa o passo b) de concentração ou o passo c) de secagem, o processo da invenção pode levar diretamente a uma suspensão com elevados sólidos de partículas pigmentadas autoligantes. De facto, o processo da invenção torna possível evitar um passo de concentração obrigatório.

Para o propósito da presente invenção, concentração refere-se a um passo que aumenta o conteúdo de sólidos de uma suspensão. Um tal passo pode, por exemplo, implementar uma filtração, centrifugação ou qualquer outro meio de concentração mecânica.

Numa forma de realização preferencial, o processo da invenção implementa o copolímero acima tal que os referidos monómeros estão presentes no referido copolímero nas seguintes % por peso em relação ao peso do copolímero total:

- 2.1) de 5 a 95%, preferencialmente de 50 a 95% e mais preferencialmente de 70 a 95% por peso do(s) referido(s) monómero(s) aniónico(s);
- 2.2) de 5 a 95%, preferencialmente de 5 a 50% e mais preferencialmente de 5 a 30% por peso do(s) referido(s) monómero(s) oxialquilado(s);
- 2.3) de 0 a 30%, e preferencialmente de 0 a 20% por peso do(s) referido(s) outro(s) monómero(s).

Noutra forma de realização preferencial, o referido monómero aniónico é selecionado de entre ácido acrílico, ácido metacrílico e suas misturas.

É preferencial que na Fórmula (I) do referido monómero oxialquilado, R' seja uma cadeia de hidrocarbonetos ramificada tendo 10 a 24 átomos de carbono, resultando preferencialmente da condensação de álcoois lineares de acordo com a reação de Guerbet, sendo R' mais preferencialmente selecionado de entre 2-hexil-1-decanilo, 2-octil-1-dodecanilo e suas misturas.

Alternativamente, R' pode ser um fenol de polistirilo, e preferencialmente selecionado de entre distirilfenol, tristirilfenol e suas misturas.

O radical R é preferencialmente selecionado de entre (a) radicais de hidrocarboneto tais como radicais vinilo e/ou radicais alilo, (b) radicais formando ésteres de oxialquilo tais como radicais de: ácido acrílico e/ou ácido metacrílico e/ou ácido maleico, (c) radicais formando N-oxialquiluretanos, tais como radicais de: acriluretano e/ou metacriluretano e/ou α - α' dimetil-isopropenil-benziluretano e/ou aliluretano, (d) radicais formando éteres de oxialquilo tais como radicais formando éteres de oxialquil vinilo e/ou radicais formando éteres de oxialquil alilo e/ou radicais formando oxialquiluretano, (e) radicais formando amidas de oxialquilo, (f) radicais formando imidas de oxialquilo, e (g) suas misturas, e mais preferencialmente R é um radical formando um éster metacrílico de oxialquilo.

Noutra forma de realização do processo da presente invenção, o referido copolímero possui uma % molar de neutralização de quaisquer grupos funcionais ácidos por um ou mais agente(s) neutralizante(s) de 0 a 50 %, preferencialmente de 0 a 35 %, e mais preferencialmente de 0 a 20 %. Agentes de neutralização preferenciais incluem hidróxidos de sódio, potássio, lítio ou suas misturas.

No caso onde o passo b) é implementado, o referido agente dispersante em qualquer passo b) pode ser um homo ou copolímero de ácido acrílico.

No caso onde o passo b) é implementado, o referido agente dispersante é preferencialmente implementado numa quantidade de 0,01 a 2 % por peso, em relação ao peso seco de material mineral.

Durante o passo a), é preferencial que o conteúdo de sólidos da suspensão sendo triturada seja de 1 a 80 %, e preferencialmente de 15 a 60 % por peso seco em relação ao peso total da referida suspensão.

O material mineral triturado no passo a) é preferencialmente selecionado de entre óxidos de metal tais como dióxido de titânio e/ou trióxido de alumínio, hidróxidos de metal tais como triidróxido de alumínio, sulfitos, silicatos tais como talco e/ou argila de caulina e/ou mica, carbonatos tais como carbonato de cálcio e/ou dolomite, gesso, branco de cetim e suas misturas.

O ligante do passo a) é preferencialmente selecionado de entre (a) ligantes de origem natural tais como amido, proteínas tais como caseína, celulose e derivados

celulósicos tais como celulose de etilhidroxietilo (EHEC) e/ou carboximetil-celulose (CMC), e (b) ligantes sintéticos, tais como acetato de polivinilo (PVA), ligantes acrílicos tais como ligantes de éster acrílico e/ou ligantes de acrilonitrilo e/ou ligantes de estireno-acrílico, ligantes de estireno, ligantes de estireno-butadieno e ligantes de butadieno, e (c) suas misturas.

Durante o passo a), pode ser vantajoso empregar uma proporção em peso de material mineral:ligante contido na suspensão de entre 99:1 e 1:99, e preferencialmente de entre 70:30 e 30:70.

Além do mais, é geralmente preferencial que o referido copolímero seja implementado numa quantidade correspondendo a 0,1 a 2 %, preferencialmente 0,1 a 0,5 %, mais preferencialmente 0,1 a 0,3 % por peso seco em relação ao peso seco de material mineral.

Noutra forma de realização preferencial, durante qualquer passo b) de 0,01 a 2 % por peso, em relação ao peso seco de material mineral, de pelo menos um agente dispersante é adicionado.

Outro objetivo da presente invenção reside em partículas pigmentadas autoligantes obtidas pelo processo da invenção descrito aqui acima e seus usos em plásticos e tintas. Tais partículas pigmentadas podem também encontrar usos na indústria do papel.

Exemplos

Em cada um dos seguintes exemplos, a trituração foi realizada num triturador Dyno-Mill™ possuindo um cilindro

fixo e um elemento rotativo, usando esférulas de trituração à base de zircónio tendo um diâmetro de esférula inicial de entre 0,6 e 1 mm. Na câmara de trituração de 1400 cm³, o volume total ocupado pelas esférulas de trituração foi 100 cm³; o seu peso total foi 2700 g. A velocidade periférica do triturador foi 10 m/s. A suspensão de pigmentos foi reciclada a uma taxa de 40 litros/hora. Um crivo de separação de 200 µm estava localizado na saída do Dyno-Mill™ de modo a separar a suspensão das esférulas de trituração. A temperatura entre cada um dos ensaios de trituração foi mantida a aproximadamente 30°C.

Para cada um dos testes em baixo, as concentrações de polímero são dadas em % por peso seco em relação ao peso seco de material mineral. A não ser que indicado de outro modo, todos os polímeros implementados no processo da invenção são parcialmente neutralizados tal que 10 mole % dos seus locais carboxílicos sejam neutralizados por iões de sódio. A neutralização parcial do polímero teve lugar por adição de hidróxido de sódio no momento da adição de dispersante, de modo a regular o pH para entre 8,5 a 10.

Método de medição de TOC

As medições de TOC foram feitas usando um Analisador de Carbono Orgânico Total TOC-VCSH, comercializado por SHIMADZU™, equipado com um injetor de amostras ASI-V e usando software TOC-Control V (SHIMADZU™).

A calibração do instrumento foi realizada usando duas soluções.

A primeira solução continha 1000 ppm de carbono total e foi preparada por introdução de 2,125 g de hidrogenoftalato de

potássio (previamente seco a 110°C e arrefecido num dessecador) num frasco de 1 litro e adição posterior de água até à marca de 1 litro.

A segunda solução continha 1000 ppm de carbono inorgânico, e foi preparada por introdução de 4,41 g de carbonato de sódio (previamente seco a 280°C e arrefecido num dessecador) e 3,5 g de hidrogenocarbonato de sódio num frasco de 1 litro e adição posterior de água até à marca de 1 litro.

As curvas de calibração para 1 a 100 ppm de carbono total foram preparadas usando o procedimento TC-100-23082006.cal, e as curvas para 0 a 50 ppm de carbono inorgânico foram preparadas usando o procedimento IC50-23082006.cal.

Para cada um dos testes em baixo, foram obtidas amostras de filtrado para as medições de TOC pro filtração das suspensões aquosas após trituração como descrito em baixo. A quantidade de Carbono Orgânico Total (TOC) foi depois determinada usando o procedimento TOC-280820006.mand.

Exemplo 1

Este exemplo representa um processo para preparar uma suspensão aquosa de partículas pigmentadas autoligantes envolvendo um passo de trituração de carbonato de cálcio, um ligante e um agente acoplante, bem como um passo de concentração seguido por um passo de dispersão, a não ser que indicado de outro modo.

Em cada um dos seguintes testes, o agente acoplante listado bem como 9,5 % por peso de um ligante de estireno-acrilato (comercializado pela BASF™ sob o nome comercial Acronal™ S

728) foram adicionados a uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural (mármore Norueguês) tendo um conteúdo de sólidos de 17 % por peso seco.

Após trituração, as frações por peso de partículas em suspensão tendo um diâmetro menor do que 1 e menor do que 2 μm ($\% < 1 \mu\text{m}$ e $\% < 2 \mu\text{m}$, respectivamente) foram determinadas usando instrumentação Sedigraph™ 5100 comercializada pela MICROMERITICS™.

Cada suspensão foi depois concentrada por filtração numa prensa de filtro Büchner™ para obter um bolo de filtração. A quantidade de Carbono Orgânico Total na água recolhida (filtrado) foi determinada de acordo com o método descrito aqui acima.

Os bolos de filtração obtidos foram subsequentemente dispersos usando o(s) agente(s) dispersante(s) listado(s) de modo a obter uma suspensão tendo um conteúdo de sólidos de aproximadamente 50 % por peso.

As viscosidades de Brookfield™ das suspensões obtidas a 25°C sob 10 e 100 rpm foram determinadas ao momento $t = 0$ ($\mu_{10 \ t=0}$, $\mu_{100 \ t=0}$), $t = 8$ dias (medidas antes de agitação, $\mu_{10 \ t=8 \ AVAG}$, $\mu_{100 \ t=8 \ AVAG}$, bem como após agitação, $\mu_{10 \ t=8 \ APAG}$, $\mu_{100 \ t=8 \ APAG}$) usando número de fuso 3.

Teste n° 1

Este teste representa a técnica prévia e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de Poligen™ WE 4, referido doravante como agente acoplante nº 1 (AG1),

- como dispersante:

- 0,6 % por peso seco de um copolímero consistindo em (por peso) ácido acrílico a 13 %, acrilato de butilo a 15 %, ácido metacrílico a 31 % e estireno a 40 %, referenciado AD1,
- 0,1 % por peso seco de um copolímero consistindo em (por peso) anidrido maleico a 45 % e ácido acrílico a 55 %, referenciado AD2.

Teste n° 2

Este teste representa a técnica prévia e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de Poligen™ WE 4, referenciado AG1, e 0,2 % por peso seco de um homopolímero de ácido acrílico tendo um peso molecular de 5500 g/mol e em que 70 mole % dos grupos ácidos estão neutralizados por iões sódio e 30 mole % estão neutralizados por iões magnésio, referenciado AG2,
- como dispersante: 0,6 % por peso seco de AD1, e 0,1 % por peso seco de AD2.

O valor de TOC foi igual a 1217 ppm, um valor demasiado elevado. Por esta razão, não foram feitos testes adicionais usando o material obtido a partir deste ensaio.

Teste n° 3

Este teste representa um exemplo comparativo e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um homopolímero de ácido acrílico tendo um peso molecular de 11000 g/mol, referido doravante como agente acoplante nº 2 e referenciado AG3

O valor de TOC foi demasiado elevado (maior do que 12000 ppm). Portanto, não foram implementados passos adicionais para concentrar e dispersar o produto resultante.

Teste n° 4

Este teste representa um exemplo comparativo e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de copolímero AD1 (também referenciado AG4).

O valor de TOC foi igual a 688 ppm, um valor demasiado elevado.

Teste n° 5

Este teste representa um exemplo comparativo e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um copolímero consistindo em (por peso) ácido acrílico a 14 %, ácido metacrílico a 5 % e metacrilato de polietileno glicol e metoxi a 81 % tendo um peso molecular de 2000 g/mol, referido doravante como agente acoplante nº 5 e referenciado AG5,
- como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1, e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2.

O valor de TOC foi demasiado elevado (451 ppm), embora mais baixo do que aquele obtido nos Testes 2, 3 e 4.

Teste n° 6

Este teste representa um exemplo comparativo e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um copolímero hidrossolúvel consistindo em (por peso) ácido

acrílico a 85 % e 15,0 % por peso de um monómero da Fórmula (I) na qual R representa um éster metacrílico, R' representa uma cadeia de alquilo linear tendo 8 átomos de carbono, m = p = 0, q = 1, n = 25, referido doravante como agente acoplante nº 6, referenciado AG6,
 - e como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1 e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2.

O valor de TOC foi à volta de 300 ppm, o que permanece elevado embora não tão elevado como medido nos testes prévios. Valores de viscosidade demasiado elevados foram encontrados aquando da dispersão do bolo de filtração (ver Tabela 1).

Teste nº 7

Este teste representa a invenção e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um copolímero hidrossolúvel consistindo em (por peso) ácido acrílico a 60,0 %, ácido metacrílico a 1,0 %, acrilato de etilo a 15 % e 24,0 % por peso de um monómero da Fórmula (I) na qual R representa um éster metacrílico, R' representa 2-hexil-1-decanilo, m = p = 0, q = 1, n = 25, referido doravante como agente acoplante nº 7 e referenciado AG7,
 - e como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1 e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2.

Teste nº 8

Este teste representa a invenção e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um copolímero hidrossolúvel consistindo em (por peso) ácido

acrílico a 85 %, e 15,0 % por peso de um monómero da Fórmula (I) na qual R representa um éster metacrílico, R' representa 2-hexil-1-dodecanilo, m = p = 0, q = 1, n = 25, referido doravante como agente acoplante nº 8 e referenciado AG8,

- e como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1 e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2.

Teste nº 9

Este teste representa a invenção e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um copolímero hidrossolúvel consistindo em (por peso) ácido acrílico a 85 %, e 15,0 % por peso de um monómero da Fórmula (I) na qual R representa um éster metacrílico, R' representa uma cadeia de alquilo linear tendo 22 átomos de carbono, m = p = 0, q = 1, n = 25, referido doravante como agente acoplante nº 9 e referenciado AG9,

- e como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1 e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2.

Teste nº 10

Este teste representa a invenção e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um copolímero hidrossolúvel consistindo em (por peso) ácido acrílico a 85 %, e 15,0 % por peso de um monómero da Fórmula (I) na qual R representa um éster metacrílico, R' representa uma cadeia de alquilo ramificada tendo 32 átomos de carbono, m = p = 0, q = 1, n = 25, referido doravante como agente acoplante nº 10 e referenciado AG10,

- e como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1 e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2.

Teste nº 11

Este teste representa a invenção e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um copolímero hidrossolúvel consistindo em (por peso) ácido acrílico a 85 %, e 15,0 % por peso de um monómero da Fórmula (I) na qual R representa um nonilfenol, m = p = 0, q = 1, n = 25, referido doravante como agente acoplante nº 11 e referenciado AG11,
- e como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1 e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2.

Teste nº 12

Este teste representa a invenção e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de um copolímero hidrossolúvel consistindo em (por peso) ácido acrílico a 85 %, e 15,0 % por peso de um monómero da Fórmula (I) na qual R representa uma cadeia de alquilo linear tendo 12 átomos de carbono, m = p = 0, q = 1, n = 23, referido doravante como agente acoplante nº 12 e referenciado AG12,
- e como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1 e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2.

Tabela 1

Teste nº		1	2	3	4	5	6
Invenção (IN)							
Técnica Prévias (TP)							
Comparação (CO)		TP	TP	CO	CO	CO	CO
Agente acoplante (%)	dose natural (%)	AG1 0,5	AG1- AG2 0,5- 0,2	AG3 0,5	AG4 (=AD1) 0,5	AG5 0,5	AG6 0,5
%							
% < 2 µm		96	97,7	96,1	96	95,3	
% < 1 µm		76,3	73	74,6	73,5	73,9	
TOC (ppm)		142	1217	12672	688	451	305
Sólidos (%)							
Agente dispersante (%)	dose natural (%)	AD1- AD2 0,6- 0,1	- -	-	-	- -	AD1- AD2 0,6- 0,1
µ 10 t=0		630	-	-	-	- -	3500
µ 100 t=0		190	-	-	-	- -	720
µ 10 t=8 AVAG		1960	-	-	-	- -	7350
µ 100 t=8 AVAG		530	-	-	-	- -	2520
µ 10 t=8 APAG		840	-	-	-	- -	8950
µ 100 t=8 APAG		220	-	-	-	- -	1200

Tabela 1 (continuação)

Teste nº		7	8	9	10	11	12
Invenção (IN)							
Técnica Prévia (TP)							
Comparação (CO)		IN	IN	IN	IN	IN	IN
Agente acoplante (%)	dose natural (%)	AG7 0,5	AG8 0,5	AG9 0,5	AG10 0,5	AG11 0,5	AG12 0,5
% < 2 µm		97,1	96,2	97,4	97,1	96,8	97,3
% < 1 µm		76,3	76,5	75,8	74,6	73,8	73,6
TOC (ppm)		140	98	70	116	124	111
Agente dispersante (%)	dose natural (%)	AD1- AD2 0,6- 0,1	AD1- AD2 0,6- 0,1	AD1- AD2 0,6- 0,1	AD1- AD2 0,6- 0,1	AD1- AD2 0,6- 0,1	AD1- AD2 0,6- 0,1
Sólidos (%)		47,3	50,5	50,5	50,3	52,6	48,6
µ 10 t=0		410	950	700	820	1200	600
µ 100 t=0		410	235	170	200	280	150
µ 10 t=8 AVAG		4220	1240	530	970	1180	1290
µ 100 t=8 AVAG		650	290	210	220	400	300
µ 10 t=8 APAG		3450	500	410	400	1310	640
µ 100 t=8 APAG		450	122	100	100	260	140

Os resultados acima demonstram que somente o processo da invenção, implementando os agentes acoplantes selecionados, leva a baixos valores de TOC (menores do que 200 ppm), bem como a suspensões aquosas de partículas pigmentadas autoligantes estáveis ao longo do tempo.

Exemplo 2

Este exemplo representa um processo para preparar uma suspensão aquosa de partículas pigmentadas autoligantes envolvendo um passo de trituração de carbonato de cálcio,

um ligante e um agente acoplante, bem como um passo de concentração seguido por um passo de dispersão, a não ser quer indicado de outro modo.

Foi implementado o mesmo protocolo como no Exemplo 1, exceto que a dispersão foi realizada para alcançar um conteúdo de sólidos de 68 % por peso seco.

Teste n° 13

Este teste representa a invenção e implementa:

- como agente acoplante: 0,5 % por peso seco de copolímero AG7,
- e como dispersante: 0,6 % por peso seco de copolímero AD1 e 0,1 % por peso seco de copolímero AD2,

Os resultados obtidos (Tabela 2) mostram que o processo da invenção, implementando os agentes acoplantes selecionados, leva a baixos valores de TOC (menores do que 200 ppm), bem como a suspensões aquosas de partículas pigmentadas autoligantes estáveis ao longo do tempo.

Tabela 2

Teste n°	13
Agente acoplante (%)	AG13 (=AG7) 0,5
% < 2 µm	
% < 1 µm	
TOC (ppm)	141
Sólidos (%)	68,8

μ 10 $t=0$	10
μ 100 $t=0$	39
μ 10 $t=8$ AVAG	10
μ 100 $t=8$ AVAG	32
μ 10 $t=8$ APAG	20
μ 100 $t=8$ APAG	50

Exemplo 3

Este exemplo representa um processo para preparar uma suspensão aquosa de partículas pigmentadas autoligantes envolvendo um passo de trituração de carbonato de cálcio, um ligante e um agente acoplante, sem qualquer passo de dispersão subsequente.

Foi implementado o mesmo protocolo como no Exemplo 1, exceto que a trituração é realizada a um conteúdo de sólidos de 70 % por peso seco. Neste caso, uma fração da suspensão foi filtrada após a trituração e a medição de TOC feita na água recolhida.

As medições da viscosidade de Brookfield foram feitas diretamente na suspensão obtida após trituração.

Teste n° 14

Este teste representa a invenção e implementa como agente acoplante 0,5 % por peso seco de copolímero AG7.

Os resultados obtidos (Tabela 3) mostram que o processo de acordo com a invenção, implementando os agentes acoplantes selecionados, leva a baixos valores de TOC (menores do que 200 ppm), bem como a suspensões aquosas de tais pigmentos estáveis ao longo do tempo. Além do mais, este agente acoplante permitiu que a trituração tivesse lugar a um elevado conteúdo de sólidos (70 % por peso seco).

Tabela 3

Teste nº	14
Agente acoplante (%)	AG14 (=AG7) 0,5
% < 2 μm	97,7
% < 1 μm	70,0
TOC (ppm)	
Sólidos (%)	70
μ 10 $t=0$	1250
μ 100 $t=0$	350
μ 10 $t=8$ AVAG	1390
μ 100 $t=8$ AVAG	520
μ 10 $t=8$ APAG	1420
μ 100 $t=8$ APAG	610

Exemplo 4

Este exemplo representa um processo para preparar uma suspensão aquosa de partículas pigmentadas autoligantes envolvendo um passo de trituração de carbonato de cálcio, um ligante e um agente acoplante, bem como um passo de concentração seguido por um passo de dispersão, a não ser quer indicado de outro modo.

Em cada um dos seguintes testes, o agente acoplante listado bem como 9 % por peso de um ligante de estireno-acrilato (comercializado pela BASF™ sob o nome comercial Acronal™ S 728) foram adicionados a uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio natural (mármore Norueguês) tendo um conteúdo de sólidos de 20 % por peso seco.

Após trituração, as frações em peso de partículas em suspensão tendo um diâmetro menor do que 1 e menor do que 2 μm ($\% < 1 \mu\text{m}$ e $\% < 2 \mu\text{m}$, respetivamente) foram determinadas usando instrumentação Sedigraph™ 5100 comercializada pela MICROMERITICS™.

Cada suspensão foi depois concentrada por filtração numa prensa de filtro Büchner™ para obter um bolo de filtração.

Os bolos de filtração obtidos foram subsequentemente dispersos usando o(s) agente(s) dispersante(s) listado(s) de modo a obter uma suspensão tendo um conteúdo de sólidos de aproximadamente 57 a 65 % por peso.

As viscosidades de Brookfield™ das suspensões obtidas a 25°C sob 10 e 100 rpm foram determinadas ao momento $t = 0$ ($\mu_{100 \ t=0}$) usando número de fuso 2 se a viscosidade estivesse entre 80 e 200 mPa.s, e fuso 3 se a viscosidade estivesse entre 200 e 800 mPa.s.

Teste n° 15-18

Este teste representa a invenção e implementa:

- como agente acoplante: na quantidade, em % de peso seco, de um copolímero hidrossolúvel indicado na Tabela aqui em baixo, e consistindo em (por peso) ácido acrílico a 60,0 %, ácido metacrílico a 1,0 %, acrilato de etilo a 15 % e 24,0 % por peso de um monómero da Fórmula (I) na qual R representa um éster metacrílico, R' representa 2-hexil-1-decanilo, m = p = 0, q = 1, n = 25, referido doravante como agente acoplante n° 7 e referenciado AG7,
- como dispersante:
 - 0,5 % por peso seco de um copolímero consistindo em (por peso) ácido acrílico a 13 %, acrilato de butilo a

15 %, ácido metacrílico a 31 % e estireno a 40 %, referenciado AD1,

0,1 % por peso seco de um copolímero consistindo em (por peso) anidrido maleico a 45 % e ácido acrílico a 55 %, referenciado AD2.

Tabela 4

Teste nº		15	16	17	18
Invenção (IN)		IN	IN	IN	IN
Agente acoplante (%)	dose natural (%)	AG7 0,1	AG7 0,2	AG7 0,4	AG7 1,0
% < 2 µm		96	96	96	96
% < 1 µm		75	75	75	77
Agente dispersante	dose natural (%)	AD1-AD2 0,5-0,1	AD1-AD2 0,5-0,1	AD1-AD2 0,5-0,1	AD1-AD2 0,5-0,1
Sólidos (%)		58	57	62	65
µ 100 t=0		120	100	140	170

Lisboa, 16 de Janeiro de 2014

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar partículas pigmentadas autoligantes compreendendo os seguintes passos:

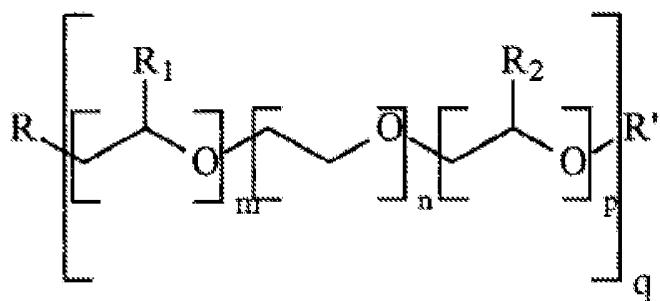
- a) pelo menos um passo de trituração de um ou mais ligantes e um ou mais materiais minerais num ambiente aquoso para obter uma suspensão;
- b) opcionalmente, pelo menos um passo de concentração da suspensão obtida após o passo a), opcionalmente na presença de um ou mais auxiliares da dispersão;
- c) opcionalmente, secagem da suspensão obtida após o passo a) ou b);

caracterizado por:

antes do e/ou durante o passo a), um copolímero ser adicionado na forma de uma solução aquosa, resultando o referido copolímero da polimerização de:

- 2.1) pelo menos um monómero aniónico que é um alceno;
- 2.2) pelo menos um monómero oxialquilado que é um alceno, em que o grupo oxialquilo tem um grupo alquilo, arilo, alquil arilo ou aril alquilo hidrofóbico terminal tendo 10 a 32 átomos de carbono;
- 2.3) opcionalmente, pelo menos um outro monómero que é um éster acrílico, sendo um éster acrílico preferencial acrilato de etilo, e/ou uma amida insaturada, sendo uma amida insaturada preferencial acrilamida,

em que o referido monómero oxialquilado é um monómero da Fórmula (I):



Fórmula (I)

em que:

- m, n, p e q são números inteiros tendo um valor menor do que 150, e pelo menos um de m, n, e p tem um valor maior do que 0, q tem um valor maior do que ou igual a 1, preferencialmente tal que $15 \leq (m+n+p)q < 150$, mais preferencialmente tal que $20 \leq (m+n+p)q < 60$, e ainda mais preferencialmente tal que $25 \leq (m+n+p)q < 50$,
- R representa um radical tendo um grupo alceno polimerizável,
- R₁ e R₂ são o mesmo ou diferentes, e representam hidrogénio ou grupos alquilo,
- R' representa uma cadeia de hidrocarbonetos de alquilo, arilo, alquil arilo ou aril alquilo tendo 10 a 32 átomos de carbono.

2. O processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** os referidos monómeros estarem presentes no referido copolímero na seguinte % por peso em relação ao peso de copolímero total:

- 2.1) de 5 a 95%, preferencialmente de 50 a 95% e mais preferencialmente de 70 a 95% por peso do(s) referido(s) monómero(s) aniónico(s);
- 2.2) de 5 a 95%, preferencialmente de 5 a 50% e mais preferencialmente de 5 a 30% por peso do(s) referido(s) monómero(s) oxialquilado(s);
- 2.3) de 0 a 30%, e preferencialmente de 0 a 20% por peso do(s) referido(s) outro(s) monómero(s).
- 3.** O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2,
caracterizado por o referido monómero aniónico ser selecionado de entre ácido acrílico, ácido metacrílico e suas misturas.
- 4.** O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes,
caracterizado por R' ser uma cadeia de hidrocarbonetos ramificada tendo 10 a 24 átomos de carbono, resultando preferencialmente da condensação de álcoois lineares de acordo com a reação de Guerbet, onde o referido R' é preferencialmente selecionado de entre 2-hexil-1-decanilo, 2-octil-1-dodecanilo e suas misturas.
- 5.** Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes,
caracterizado por R' ser um fenol de polistirilo, e preferencialmente selecionado de entre distirilfenol, tristirilfenol e suas misturas.
- 6.** Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes,

caracterizado por o radical R ser selecionado de entre (a) radicais de hidrocarboneto tais como radicais vinilo e/ou radicais alilo, (b) radicais formando ésteres de oxialquilo tais como radicais de: ácido acrílico e/ou ácido metacrílico e/ou ácido maleico, (c) radicais formando N-oxialquiluretanos, tais como radicais de: acriluretano e/ou metacriluretano e/ou α-α' dimetil-isopropenil-benziluretano e/ou aliluretano, (d) radicais formando éteres de oxialquilo tais como radicais formando éteres de oxialquil vinilo e/ou radicais formando éteres de oxialquil alilo e/ou radicais formando oxialquiluretano, (e) radicais formando amidas de oxialquilo, (f) radicais formando imidas de oxialquilo, e (g) suas misturas, e mais preferencialmente R é um radical formando um éster metacrílico de oxialquilo.

7. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6,

caracterizado por o referido copolímero possuir uma % molar de neutralização de quaisquer grupos funcionais ácidos por um ou mais agente(s) neutralizante(s) de 0 a 50 %, preferencialmente de 0 a 35 %, e mais preferencialmente de 0 a 20 %.

8. O processo de acordo com a reivindicação 7,

caracterizado por o referido agente de neutralização ser selecionado de entre hidróxidos de sódio, potássio, lítio ou suas misturas.

9. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 8,

caracterizado por o referido agente dispersante em qualquer passo b) ser um homo ou copolímero de ácido acrílico.

10. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 9,

caracterizado por o conteúdo de sólidos da suspensão triturada durante o passo a) ser de 1 a 80 %, e preferencialmente de 15 a 60 % por peso seco em relação ao peso total da referida suspensão.

11. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 10,

caracterizado por o referido material mineral ser selecionado de entre óxidos de metal tais como dióxido de titânio e/ou trióxido de alumínio, hidróxidos de metal tais como triidróxido de alumínio, sulfitos, silicatos tais como talco e/ou argila de caulina e/ou mica, carbonatos tais como carbonato de cálcio e/ou dolomite, gesso, branco de cetim e suas misturas.

12. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 11,

caracterizado por o referido ligante ser selecionado de entre (a) ligantes de origem natural tais como amido, proteínas tais como caseína, celulose e derivados celulósicos tais como celulose de etilhidroxietilo (EHEC) e/ou carboximetil-celulose (CMC), e (b) ligantes sintéticos, tais como acetato de polivinilo (PVA), ligantes acrílicos tais como ligantes de éster acrílico e/ou ligantes de acrilonitrilo e/ou ligantes de estireno-acrílico, ligantes de estireno, ligantes de

estireno-butadieno e ligantes de butadieno, e (c) suas misturas.

13. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 12,
caracterizado por durante o passo a) a proporção em peso de material mineral:ligante contido na suspensão estar entre 99:1 e 1:99, e preferencialmente estar entre 70:30 e 30:70.
14. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 13,
caracterizado por o referido copolímero ser implementado numa quantidade correspondendo a 0,1 a 2 %, preferencialmente 0,1 a 0,5 %, mais preferencialmente 0,1 a 0,3 % por peso seco em relação ao peso seco de material mineral.
15. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 14,
caracterizado por durante qualquer passo b) de 0,01 a 2 % por peso, em relação ao peso seco de material mineral, de pelo menos um agente dispersante ser adicionado.
16. Partículas pigmentadas autoligantes,
caracterizadas por elas serem obtidas pelo processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 15.
17. Uso das partículas pigmentadas da reivindicação 16 em aplicações de plástico ou tinta.