

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 700**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07729888 .3**

96 Fecha de presentación: **05.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2029675**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Compuestos de micropartículas inorgánicas y/u orgánicas y nanopartículas de carbonato de calcio**

30 Prioridad:
09.06.2006 DE 102006026965

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2012

73 Titular/es:
**OMYA DEVELOPMENT AG
BASLERSTRASSE 42
4665 OFTRINGEN, CH**

72 Inventor/es:
**BURI, Matthias;
GANE, Patrick A.C. y
BLUM, René Vinzenz**

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 381 700 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

Compuestos de micropartículas inorgánicas y/u orgánicas y nanopartículas de carbonato de calcio.

5 La presente invención se refiere a compuestos, que comprenden pigmentos y/o sustancias de carga inorgánicos y/u orgánicos en forma de micropartículas cuya superficie está recubierta, con la ayuda de aglutinantes, al menos parcialmente con partículas finamente divididas de carbonato de calcio de orden nanométrico, un método para la producción de dichos compuestos, suspensiones acuosas de los mismos y su uso en la fabricación de papel o en el campo de la producción de pinturas y plásticos, así como al uso de los aglutinantes de la invención para el recubrimiento de micropartículas con nanopartículas de carbonato de calcio.

10 Se conocen pigmentos y/o sustancias de carga basados en partículas de carbonato de calcio de orden nanométrico (las denominadas nanopartículas) y las mismas se utilizan en numerosas aplicaciones que incluyen aplicaciones en papel, pintura y plástico. También se conocen pigmentos y/o sustancias de carga orgánicos y/o inorgánicos de orden micrométrico (las denominadas micropartículas), tales como esferas huecas o partículas macizas basadas en poliestireno, y partículas minerales inorgánicas, tales como pigmentos y/o sustancias de carga basados en talco o mica, y los mismos se utilizan en aplicaciones idénticas o similares.

15 Se utilizan mezclas de nanopartículas y micropartículas de diferentes composiciones químicas, dado que las mismas tienen ciertas propiedades diferentes, cuya combinación es ventajosa para comunicar al producto final, por ejemplo, papel, las propiedades deseadas. Mezclas de dichas sustancias se usan, por ejemplo, como pigmentos o sustancias de carga en la fabricación de papel, aunque en especial en el acabado del papel tal como en el recubrimiento, por ejemplo, para mejorar la calidad del papel con respecto a la opacidad, la blancura y el brillo del mismo o la capacidad de impresión y las propiedades de impresión. Se sabe que las propiedades de dichas micropartículas y nanopartículas con respecto a su retención en la fabricación del papel y la contención ("holdout") del recubrimiento en el acabado del mismo, por ejemplo, el recubrimiento del papel, pueden combinarse ventajosamente. Aquellos expertos en la materia entienden que la contención (*holdout*) del recubrimiento se refiere a si el recubrimiento se mantiene en la superficie del papel o penetra entre parcial y completamente en la superficie del mismo, o si una parte, por ejemplo, el aglutinante y/o un pigmento o una fracción parcial de un pigmento, se segrega del conjunto y penetra en la superficie del papel. Este es un problema con el cual están familiarizados aquellos expertos en la materia, en especial en el recubrimiento de un sustrato absorbente usando colorantes de recubrimiento con un bajo contenido de sólidos.

20 Cuando se usan mezclas de dichas micropartículas y nanopartículas en dichas aplicaciones, lamentablemente con frecuencia se produce una separación no deseada de componentes, denominada "segregación", y la misma está asociada a una distribución irregular del recubrimiento con respecto al espesor del mismo sobre la superficie de debajo, el recubrimiento previo subyacente o la superficie del papel, lo cual puede derivar por lo tanto en, por ejemplo, una impresión irregular sobre el papel. El término "segregación" se refiere al proceso de separación de diferentes elementos en un campo de observación con una tendencia a una distribución espacial de los elementos de acuerdo con ciertas propiedades.

25 La segregación de las mezclas de pigmentos y/o sustancias de carga da como resultado diferencias en el volumen de poros en el recubrimiento, por ejemplo, en el acabado del papel por recubrimiento, debido a que las nanopartículas libres se segregan de las micropartículas y de ese modo o bien pueden ocupar los poros del papel y/o el recubrimiento o bien pueden "flotar" ahí, es decir, por ejemplo agruparse principalmente en el área superior del recubrimiento, lo cual es de importancia en particular cuando, en la impresión subsiguiente, el recubrimiento debería absorber un cierto volumen de líquido, tal como agua, aceite y/o disolventes orgánicos de la pintura de impresión.

30 En el estado de la técnica se conocen varias de estas mezclas, su producción y su uso.

35 Una técnica ampliamente usada para la producción de dichas mezclas de pigmentos o sustancias de carga se describe por ejemplo en los documentos DE 33 12 778 A1 y DE 43 12 463 C1, y la misma consiste en la mezcla y la trituración conjunta de una sustancia de carga mineral, tal como carbonato de calcio natural, con una sustancia de carga mineral tal como talco.

40 No obstante, dichas mezclas, en las condiciones de la fabricación del papel o del recubrimiento, por lo general se ven sometidas a segregación, debido a que con frecuencia las uniones entre los componentes de la mezcla no resisten estas condiciones. Se sabe que al aplicar el recubrimiento con la cuchilla raspadora a 1.500 m/min pueden producirse velocidades de cizalladura superiores a 10^6 s^{-1} .

45 Por ello, se han desarrollado métodos adicionales para producir dichos compuestos, que se basan en la reticulación entre las partículas de pigmentos y/o sustancias de carga, en donde se forman numerosas cavidades internas que deberían mejorar las propiedades físicas, y en especial las propiedades ópticas de los pigmentos y/o sustancias de carga.

Así, en el documento WO 92/08755 se describe un método para la formación de compuestos de pigmentos porosos agregados químicamente, en donde se prepara una suspensión acuosa de partículas minerales tales como carbonato de calcio, y a la misma se le adiciona un polímero o copolímero que contiene grupos de ácido carboxílico para provocar su floculación. A la suspensión se le adicionan iones de calcio en exceso, para inducir la precipitación de la sal de calcio del polímero en los flóculos minerales y así producir agregados de las partículas minerales, que están unidos mediante la sal de calcio y presentan una estructura porosa, escamosa. Los iones de calcio en exceso se hacen reaccionar con dióxido de carbono y se precipitan como carbonato de calcio sobre la sal de calcio polimérica. Sin embargo, debido a que los iones de calcio se adicionan en forma de compuestos químicos alcalinos tales como hidróxido de calcio, los mismos forman intermedios alcalinos que pueden tener efectos negativos, por ejemplo cuando se usan ciertos dispersantes. Además la precipitación adicional de carbonato de calcio modifica la estructura de la estructura original de nanopartículas/micropartículas y lleva necesariamente a la introducción de otro pigmento, a saber el carbonato de calcio precipitado formado por neutralización. Los agregados floculados pueden ser problemáticos en general en aplicaciones con el papel, debido a que provocan una dispersión de luz difusa en la superficie lo cual conduce a una pérdida del brillo del papel. Además, el volumen de poros del compuesto que debe lograrse originalmente se ve afectado y modificado en primer lugar por la floculación y en segundo lugar por el carbonato de calcio precipitado así formado.

El documento US 5.449.402 describe partículas de pigmento modificadas funcionalmente que se producen al mezclar pigmentos floculados, tales como carbonato de calcio, con una sustancia reguladora que presenta una carga opuesta a la carga del pigmento floculado. Preferentemente, el pigmento floculado es una suspensión acuosa de partículas de la torta de filtración. Las sustancias reguladoras preferidas incluyen aglutinantes de látex dispersables o insolubles en agua, aglutinantes poliméricos orgánicos y/o inorgánicos solubles en agua o solubles en sustancias alcalinas, y partículas orgánicas no filmógenas que se unen electrostáticamente a las partículas de pigmentos cuando se mezclan con ellas.

Los documentos US 5.454.864, US 5.344.487 y EP 0 573 150 también describen compuestos de pigmentos cuya producción se basa en fuerzas de atracción electrostática entre las partículas de vehículo y las partículas de recubrimiento. Sin embargo, el uso de dichos compuestos puede resultar problemático en las aplicaciones respectivas debido a las interacciones con otros componentes cargados.

Otro método para mejorar la blancura según el documento WO 97/32934 consiste en recubrir las partículas de pigmento con otras partículas de pigmento, tales como partículas finamente divididas de carbonato de calcio precipitado que inicialmente están presentes en forma de aglomerados, pero sin utilizar un aglutinante, lo cual puede conducir a los problemas que se mencionaron antes, tales como la floculación. La estabilidad de estos compuestos se basa esencialmente en las fuerzas de atracción, tales como las fuerzas de van der Waals, que sólo pueden desarrollarse al cumplirse ciertas condiciones muy específicas. Por ejemplo, debe mantenerse exactamente un pH definido, para obtener el mejor potencial zeta posible, que es diferente para cada combinación de sustancias. En cuanto las condiciones se desvían con respecto a las óptimas, predominan las fuerzas de repulsión y los componentes se ven sometidos a segregación.

El documento WO 99/52984 se refiere a composiciones de compuestos de sustancias de carga coestructuradas o coadsorbidas, que contienen al menos dos tipos diferentes de sustancias de carga o pigmentos minerales u orgánicos, por ejemplo de carbonato de calcio, talco o poliestireno, y a su uso. Los diferentes tipos de pigmentos o sustancias de carga presentan áreas hidrófilas y/u organófilas, que permiten que se produzca una unión a través de aglutinantes especiales. Los aglutinantes, que deben presentar una afinidad para los componentes hidrófilos así como para los componentes organófilos, para manifestar su función de unión, se seleccionan de polímeros y/o copolímeros especiales. El diámetro de las partículas de los pigmentos y/o sustancias de carga usados, en este caso no tiene impacto alguno en la medida en que no se menciona explícitamente ningún diámetro y/o todos los diámetros de partículas mencionados en los ejemplos en el mejor de los casos son inferiores a 1 μm . En consecuencia, no se tratan las ventajas de sustancias de carga o pigmentos y por lo tanto los problemas asociados a los mismos en el caso de segregación.

El documento WO 03/078734 da a conocer una composición para el tratamiento de superficies, en particular para el recubrimiento de papel, que contiene una fracción de nanopartículas, por ejemplo de carbonato de calcio precipitado, y una fracción de vehículo que comprende partículas de pigmento a modo de plaquetas, incluyendo talco o partículas de pigmentos plásticos y al menos un aglutinante. Sin embargo, las nanopartículas no recubren el vehículo. Mediante una disposición dirigida de las micropartículas a modo de plaquetas en la superficie del papel, los poros se cierran y las nanopartículas ya no pueden penetrar. Se describe cómo migran las micropartículas a modo de plaquetas hacia la superficie del papel debido a la segregación, y cierran así los poros entre las fibras, evitando de ese modo que las nanopartículas puedan penetrar en la superficie. De este modo, la segregación dirigida de nanopartículas y micropartículas se constituye en un objetivo. Las micropartículas se segregan de las nanopartículas y se sitúan en la parte inferior del recubrimiento mientras que las nanopartículas están en la parte superior del recubrimiento. El aglutinante, preferentemente un aglutinante de látex polimérico, provoca que se forme la unión entre partículas individuales y las dos fracciones de partículas en la parte superior e inferior del recubrimiento cuando este último se seca en el papel. En ese momento ya ha tenido lugar la segregación deseada.

5 El documento US 2005/0287313 se refiere al área de los soportes de impresión fundibles basados en un sustrato y una capa absorbadora de tinta sobre el sustrato. La capa que absorbe tinta comprende una pluralidad de esferas huecas, por ejemplo esferas huecas de poliestireno, que esencialmente presentan el mismo diámetro, el cual puede ser de 0,3 a 10 μm . La capa además incluye aglutinantes tales como alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona y similares, con el fin de unir entre sí las esferas huecas. Las esferas huecas también pueden sustituirse parcialmente con partículas inorgánicas microporosas y/o mesoporosas, tales como carbonato de calcio o talco así como partículas poliméricas que no estén huecas y pueden tener un diámetro de 0,2 a 5 μm . El documento US 2005/0287313 describe por tanto una mezcla de micropartículas que están presentes simultáneamente y son mantenidas juntas mediante fijación en un aglutinante personalizado para los requisitos del proceso de fusión. Es un tipo de baño de decapado que puede constar de ciertos polímeros y copolímeros catiónicos que contienen grupos amino y se suministra para garantizar una mejor interacción química entre una tinta basada en colorantes y la capa absorbadora de tinta. No tiene ningún impacto con respecto a la unión de los diferentes componentes dentro de la capa. No se menciona el problema de la segregación.

15 El documento WO 2006/016036 se refiere, entre otros puntos, a un método para la trituración de materiales minerales en agua en presencia de aglutinantes, y a las suspensiones resultantes así como al uso de las mismas en formulaciones de recubrimiento. En la descripción y las reivindicaciones se menciona una gran cantidad de materiales, tales como talco, que pueden triturarse en presencia de aglutinantes. Sin embargo, los ejemplos usan únicamente carbonatos de calcio. En ninguno de los ejemplos se da a conocer la trituración de, por ejemplo, dos materiales químicamente diferentes en presencia de un aglutinante. Además, no se menciona el hecho de la formación de nanopartículas o la producción de nanomicrocompuestos a través de este método de trituración. El aglutinante no se utiliza para producir un compuesto, sino como medio auxiliar de trituración para lograr una trituración más fina, aunque el diámetro medio de las suspensiones del pigmento puede ser de hasta 30 μm . Los aglutinantes usados para la trituración se pueden basar en estireno-acrilato o estireno-butadieno, es decir, son aglutinantes, tales como los usados en el recubrimiento de papeles o como aglutinantes en la pintura para paredes, con los cuales están muy familiarizados aquellos expertos en la materia. De ese modo, el método descrito en el documento WO 2006/016036 incluye obligatoriamente una etapa de trituración que genera partículas esencialmente de orden micrométrico y no describe un aglutinante que permite la formación de un compuesto esencialmente resistente a la segregación.

30 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar compuestos de pigmentos y/o sustancias de carga así como suspensiones acuosas de los mismos, que presentarán muy buenas propiedades ópticas, por ejemplo con respecto a la opacidad, la blancura y el brillo, o propiedades de impresión, aunque al mismo tiempo sin quedar sometidos a ninguna o esencialmente ninguna segregación en las condiciones de procesado a las que se ven expuestos.

35 No obstante, este objetivo no se amplía al campo del papel térmico, su fabricación y procesado, en la medida en la que se refiere a compuestos de micropartículas orgánicas y componentes de nanopartículas inorgánicas para métodos de fabricación de papel y de acabado.

40 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la producción de dichos compuestos, el uso de estos compuestos de acuerdo con la invención en la fabricación de papel y el acabado, por ejemplo el recubrimiento, pero no en la producción y procesado de papel térmico si el mismo implica compuestos de micropartículas orgánicas y componentes de nanopartículas inorgánicas. Además, es un objetivo de la presente invención el uso de los compuestos de la invención en la producción de pinturas o plásticos, en sustancias selladoras, y el uso de ciertos aglutinantes en el recubrimiento de micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga con nanopartículas de carbonato de calcio.

45 Las características definidas en las reivindicaciones independientes se usan para lograr estos objetivos.

A partir de las reivindicaciones secundarias y de la siguiente descripción se obtienen realizaciones ventajosas de la presente invención.

50 El objetivo de la invención se logra mediante un compuesto, que comprende partículas de pigmentos y/o sustancias de carga inorgánicas y/u orgánicas que están recubiertas al menos parcialmente con una composición de carbonato de calcio, y un aglutinante.

55 El aglutinante consta de un copolímero que comprende como monómeros uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas.

60 El aglutinante de la invención presenta, en combinación con las micropartículas y las composiciones de nanopartículas de carbonato de calcio, propiedades como aglutinante especialmente buenas. Una gran parte de la composición usada de nanopartículas de carbonato de calcio se une permanentemente a la superficie de la micropartícula, lo cual permite en el uso del compuesto una estructura abierta y por lo tanto permite una reducción de la densidad de compactación y/o un aumento del volumen de los poros, entre otros aspectos.

Según esta invención, el diámetro equivalente esférico de las partículas de pigmento y/o sustancia de carga es principalmente de orden micrométrico, mientras que el diámetro equivalente esférico de las partículas de carbonato de calcio es principalmente de orden nanométrico.

5 Una partícula de orden nanométrico se define en el ámbito de esta invención como una partícula con un diámetro equivalente esférico inferior o igual a 200 nm.

10 Una micropartícula se define conforme a esta invención como una partícula con un diámetro equivalente esférico mayor que 0,2 μm hasta de orden micrométrico, por ejemplo aproximadamente de 0,3 a 100 μm , en particular de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 μm .

15 El denominado diámetro equivalente esférico es una medida del tamaño de una partícula de forma irregular. Se calcula a partir de una comparación de una propiedad de la partícula irregular con una propiedad de una partícula de forma regular. Según la propiedad elegida para la comparación, se distingue entre diferentes diámetros equivalentes. En el presente caso, el diámetro equivalente se considera con respecto a las propiedades de sedimentación de las partículas investigadas.

20 La sedimentación y por lo tanto el diámetro equivalente de las partículas, así como su distribución, se determinan para la presente invención usando el método de sedimentación, es decir, un análisis de sedimentación en un campo gravimétrico, mediante la utilización del Sedigraph 5100 de la empresa Microtronics, EE.UU. Aquellos expertos en la materia están familiarizados con este método y este aparato los cuales se utilizan en todo el mundo para la determinación del grado de finura de sustancias de carga y pigmentos. Su medición se realiza en una solución acuosa del 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersan utilizando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

25 En una realización preferida, las micropartículas de pigmento y/o las micropartículas de sustancia de carga son partículas inorgánicas, por ejemplo talco, mica o mezclas de los mismos. El carbonato de calcio no es apropiado como micropartículas de acuerdo con la presente invención. Las calidades de talco adecuadas son distribuidas por ejemplo por MONDO Minerals. También puede usarse mica, tal como la disponible por ejemplo en Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH, Austria.

30 Las partículas de pigmento y/o de sustancia de carga presentan preferentemente una estructura esencialmente esférica, en particular, una estructura esférica hueca, semiesférica hueca o a modo de plaquetas, donde se entiende que estructura "semiesférica" se refiere a cualquier estructura obtenida a partir de una esfera hueca que presenta una superficie que no está cerrada. Los micropigmentos y/o microsustancias de carga a modo de plaquetas y semiesféricas huecos han demostrado resultar especialmente ventajosos gracias a que presentan una buena contención (*holdout*) debido a su forma. En este caso se entiende que las partículas a modo de plaquetas son partículas en las que la relación de la longitud con respecto a la anchura y/o altura es > 1 .

40 Los pigmentos y/o sustancias de carga de micropartículas inorgánicas son preferentemente de tipo plaqueta.

45 Sin embargo, las partículas de pigmento y/o sustancia de carga de la invención también pueden ser partículas orgánicas, por ejemplo basadas en polietileno, polipropileno, polietilentereftalato, poliestireno o mezclas de los mismos. Los pigmentos y/o sustancias de carga orgánicos que pueden usarse en la presente invención incluyen aquellos distribuidos por Rohm & Haas, por ejemplo con el nombre comercial Ropaque, por ejemplo, Ropaque HP-1055 ó Ropaque AF-1353. La ventaja de micropartículas orgánicas en el compuesto se deriva, entre otros aspectos, de las diferentes propiedades físicas, tales como densidad, conductividad y color de materiales orgánicos, en comparación con sustancias minerales inorgánicas.

50 En una realización preferida, las partículas de pigmento y/o las partículas sustancia de carga orgánicas presentan una estructura esencialmente esférica, preferentemente una estructura esférica hueca o semiesférica hueca. En el caso de partículas esféricas huecas, estas también pueden contener líquidos, por ejemplo agua, que puede eliminarse de las esferas huecas en cualesquiera etapas físicas adicionales tales como un secado, durante y/o después de su uso en la presente invención. La ventaja de las esferas huecas radica, entre otros aspectos, en la menor densidad relativa en comparación con esferas llenas. Por lo tanto, cualquier objeto, tal como papel o plástico, producido a partir de las mismas también será más ligero, lo cual por ejemplo puede ser ventajoso para el transporte. Gracias a la esfera hueca cerrada o la semiesfera hueca abierta, el resultado es una mayor cantidad de difusión de luz, lo cual además conduce a una mayor opacidad, entre otros aspectos. Además, la esfera hueca cerrada, por ejemplo llena de aire, tiene un efecto de aislamiento térmico. Ello puede ser ventajoso para su uso en pinturas para paredes interiores y exteriores y en recubrimientos en edificios.

60 En una realización preferida, el diámetro equivalente de las partículas de pigmento y/o sustancia de carga se sitúa esencialmente en un intervalo de más de 0,2 a aproximadamente 100 μm , por ejemplo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 100 μm , preferentemente en un intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 75 μm , más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 50 μm , incluso más preferentemente en

un intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 25 μm , con la mayor preferencia en un intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 15 μm , en particular en un intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 12 μm .

5 El diámetro equivalente de las partículas de pigmento y/o sustancia de carga orgánicas se sitúa preferentemente en un intervalo de más de 0,2 a 25 μm , más preferentemente en un intervalo de 0,3 a aproximadamente 10 μm , por ejemplo en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 μm , 0,25 a 1,5 μm o aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,1 μm , en particular de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,0 μm .

10 Son especialmente ventajosas en la presente invención las partículas de pigmento y/o sustancia de carga orgánicas basadas en poliestireno, por ejemplo en forma de esferas huecas de poliestireno que presentan un diámetro equivalente esférico de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 μm , de forma preferente aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,5 μm , de forma especialmente preferente aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1 μm , por ejemplo aproximadamente 1 μm ó de 0,25 a 1,5 μm .

15 También son ventajosas las partículas de pigmento y/o sustancia de carga inorgánicas basadas en talco, donde aproximadamente de 95 a 98% en peso, por ejemplo un 96% en peso de las partículas de talco tienen un diámetro equivalente esférico de < 10 μm , aproximadamente de 79 a 82% en peso, por ejemplo 80% en peso tienen un diámetro equivalente esférico de > 5 μm y aproximadamente de 43 a 46% en peso, por ejemplo 45% en peso tienen un diámetro equivalente esférico inferior a 2 μm .

Las nanopartículas de carbonato de calcio utilizadas para el recubrimiento pueden ser carbonato de calcio precipitado sintético (PCC) que por ejemplo puede presentar una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica.

25 Se prefiere especialmente el uso de nanopartículas de carbonato de calcio natural trituradas (carbonato de calcio molido, GCC), por ejemplo en forma de mármol, piedra caliza y/o creta, que contienen al menos 95% en peso, preferentemente más de 98% en peso de carbonato de calcio. Los pigmentos y/o sustancias de carga conocidos con una gran fracción de orden nanométrico son distribuidos por ejemplo por OMYA.

30 En una realización especial, aproximadamente del 90 % al 100 %, preferentemente del 92 % al 99 %, más preferentemente del 94 % al 98 %, de forma especialmente preferente del 96 % al 98 %, por ejemplo el $97 \pm 0,5$ % de las partículas de carbonato de calcio, basándose en el número N de las partículas de carbonato de calcio, presentan un diámetro equivalente esférico inferior a 200 nm, preferentemente inferior a 150 nm, todavía más preferentemente inferior a 100 nm. Preferentemente, el diámetro se sitúa en un intervalo de 20 a 200 nm, de 50 a 180 nm o de 70 a 150 nm.

35 La distribución de tamaños de las partículas se midió con el método de sedimentación según se ha descrito previamente, utilizando un aparato Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, EE.UU., y se imprimió como una curva de suma de resultados usando un trazador de gráficos X-Y, donde el eje X indica el diámetro de las partículas como el diámetro equivalente esférico correspondiente y el eje Y indica el contenido de partículas correspondiente en porcentaje en peso (véase por ejemplo Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, Congreso XVII FATIPEC, Lugano, 23 a 28 de septiembre de 1984).

El porcentaje del recuento de partículas N% correspondiente a las nanopartículas se calculó a partir de los resultados de medición obtenidos mediante la utilización del siguiente método:

45 Los valores se toman de la curva del Sedigraph. De la diferencia entre 0 y 0,2 μm resulta el valor de 0,1 μm (100 nm), de la diferencia entre 0,2 y 0,4 μm resulta el valor de 0,3 μm (300 nm), etcétera. La suma de diferencias se normaliza a 100 mg y a partir de ahí se calculan las cantidades de cada intervalo. En el cálculo, se supone que las partículas son esféricas y tienen un diámetro d del valor medio del intervalo de diferencias. Esto se usa para calcular el volumen V de una partícula

$$V = 0,5236 d^3$$

55 y a continuación el peso W de una partícula (dividido por la densidad específica; para CaCO_3 , esto se corresponde con 2,7 g/cm^3)

$$W = V/2,7$$

60 Dividiendo el peso de las partículas, puede calcularse el número de partículas a partir del peso de la fracción respectiva y a continuación el mismo se puede usar para calcular la distribución porcentual en N%.

En caso de que el carbonato de calcio que se va a usar no presente todavía la finura, es decir, tamaño de partículas, deseada o requerida, el mismo se puede triturar en una o más etapas de trituración en húmedo o en seco,

preferentemente varias etapas de trituración, por ejemplo, dos etapas en seco y/o en húmedo, preferentemente etapas de trituración acuosas, para obtener el correspondiente diámetro equivalente esférico.

5 La trituración puede realizarse en cualquiera de los equipos de trituración conocidos con los cuales están familiarizados aquellos expertos en la materia para la trituración del carbonato de calcio. Son especialmente adecuados para la trituración en seco los molinos de bolas convencionales; para la trituración en húmedo son adecuados los molinos con placas a chorro así como los molinos de atrición, y también son muy adecuadas las combinaciones de dichos molinos o combinaciones de uno o más de estos molinos con clasificadores ciclónicos y tamices. Especialmente, para la trituración en húmedo son adecuados los molinos de atrición convencionales, tales como los distribuidos por la empresa Dynamill.

10 En el caso de la trituración en seco, preferentemente se utilizan molinos de bolas, y como medios de trituración se usan preferentemente perlas de hierro y/o de porcelana con un diámetro de 0,5 a 10 cm, usándose de forma especialmente preferente *cy/pebs* de hierro con un diámetro de 2,5 cm.

15 Para la trituración en húmedo se prefieren bolas de trituración realizadas, por ejemplo, con silicato de circonio, dióxido de circonio y/o baddeleyita con un diámetro de 0,2 a 5 mm, preferentemente de 0,2 a 2 mm, aunque también de 0,5 a 5 mm, por ejemplo, de 0,5 a 2 mm. También puede utilizarse arena de cuarzo con un diámetro esférico equivalente de 0,1 a 2 mm.

20 Sin embargo, preferentemente, las partículas de carbonato de calcio de orden nanométrico, se producen mediante trituración en húmedo y/o se llevan al diámetro equivalente deseado, en particular cuando el material es carbonato de calcio natural.

25 Pueden realizarse sucesivamente etapas de trituración tanto en seco como en húmedo, aunque en ese caso la última etapa de trituración preferentemente es una trituración en húmedo.

30 El carbonato de calcio natural triturado puede dispersarse y/o triturarse, por ejemplo en forma de una suspensión acuosa en presencia de uno o más medios auxiliares de trituración y/o dispersantes, preferentemente con un contenido de sólidos mayor que 10% en peso, por ejemplo de 15 a 30% en peso, preferentemente mayor que 30% en peso, más preferentemente superior a 50% en peso, por ejemplo con un contenido de sólidos de 65 a 68% en peso, de forma especialmente preferente superior a 70% en peso, por ejemplo con un contenido de sólidos de 72 a 80% en peso.

35 Sin medios auxiliares de trituración y/o dispersantes, el carbonato de calcio preferentemente puede dispersarse y/o triturarse con un contenido de sólidos de hasta 30% en peso, por ejemplo de 15 a 30% en peso. Con un contenido de sólidos superior al 30% en peso, puede ser mejor que se realice la dispersión y/o la trituración en presencia de medios auxiliares de trituración y/o dispersantes.

40 En concentraciones menores que o iguales al 30% en peso, también es posible una trituración en húmedo incluso sin aditivos químicos. Dichos productos, así como suspensiones de carbonato de calcio con bajo contenido de sólidos por ejemplo menor que o igual al 60% en peso, pueden preferentemente concentrarse a través de medios físicos, por ejemplo, mediante filtrado a presión y/o centrifugado y/o térmicamente y usando uno o más dispersantes. Son de especial preferencia, las combinaciones de etapas de concentración mecánicas y térmicas. La concentración final después de las etapas de concentración es preferentemente mayor que el 60% en peso de contenido de sólidos, de forma especialmente preferente entre 65% en peso y 78% en peso, por ejemplo el $72 \pm 2\%$ en peso.

45 Como medios auxiliares de trituración y/o dispersantes pueden por ejemplo utilizarse medios auxiliares de trituración y/o dispersantes aniónicos, preferentemente seleccionados del grupo que comprende homo- o copolímeros de sales de ácido policarboxílico basadas por ejemplo en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, o mezclas de los mismos. Son de especial preferencia los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico tales como los disponibles en BASF, Ludwigshafen, Allied Colloids, Gran Bretaña o COATEX, Francia. El peso molecular Mw de dichos productos se sitúa preferentemente en el intervalo de 200 a 15.000; se prefiere especialmente un Mw de 3.000 a 7.000. Sin embargo, el peso molecular Mw de dichos productos también se sitúa preferentemente en el intervalo de 2.000 a 150.000 g/mol; se prefiere especialmente un Mw de 15.000 a 50.000 g/mol, por ejemplo de 35.000 a 45.000 g/mol. El peso molecular de los medios auxiliares de trituración y/o dispersantes se selecciona de modo tal que actúan como agentes separadores en lugar de aglutinantes. Los polímeros y/o copolímeros se pueden neutralizar con cationes monovalentes o polivalentes o pueden presentar grupos ácidos libres. Los cationes monovalentes adecuados incluyen, por ejemplo sodio, litio, potasio y/o amonio. Los cationes polivalentes adecuados incluyen por ejemplo, cationes divalentes tales como calcio, magnesio, estroncio o cationes trivalentes tales como aluminio. Son de especial preferencia sodio y magnesio. También pueden usarse ventajosamente, o bien solos o bien combinados con otros, medios auxiliares de trituración y/o dispersantes tales como polifosfatos de sodio o citrato de sodio.

Especialmente en la trituración en seco, los agentes de trituración y/o dispersantes también pueden seleccionarse del grupo que comprende glicoles, poliglicoles, ejemplo polietilenglicoles, copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido

- de propileno-óxido de etileno o alcanolaminas, por ejemplo, trietanolamina y triisopropanolamina o una mezcla de los mismos.
- 5 Los dispersantes y/o medios auxiliares de trituración también pueden utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso a 5%, basándose en el peso total en seco del compuesto, por ejemplo, en la trituración en seco en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 0,5% en peso, preferentemente 0,1 a 0,3% en peso. Se usan de forma especialmente preferente en una cantidad de 0,2 a 1 mg/m² del área superficial de las nanopartículas, por ejemplo en una cantidad de 0,3 a 0,7 mg/m² del área superficial de las nanopartículas.
- 10 En la trituración en húmedo los dispersantes y/o medios auxiliares de trituración se presentan ventajosamente en una cantidad de aproximadamente 0,05 a 2,0% en peso, preferentemente en una cantidad de 0,3 a 1,5% en peso, por ejemplo 1% en peso, aunque también en una cantidad de aproximadamente 0,85 a 0,95% en peso.
- 15 Los medios auxiliares de trituración y/o dispersantes ayudan a la trituración de las partículas de carbonato de calcio hasta el orden nanométrico mediante la reducción de la viscosidad de la suspensión y aumentando así la movilidad y la longitud de recorrido libre de las partículas a triturar y de las perlas de trituración. Esto también es especialmente ventajoso para la posterior formación del compuesto.
- 20 La viscosidad de la suspensión en la trituración en húmedo se sitúa preferentemente en menos de 2.500 mPa·s, más preferentemente en menos de 1.500 mPa·s, en particular menos de 1.000 mPa·s, mejor aún menos de 500 mPa·s y de forma especialmente preferente en el intervalo de 50 a 250 mPa·s, medida en un viscosímetro Brookfield convencional, por ejemplo, de tipo EV-2+ con disco giratorio 3 y 100 r.p.m..
- 25 También es posible utilizar durante la trituración y/o la dispersión, además de los medios auxiliares de trituración y/o dispersantes, otros aditivos monoméricos o poliméricos, por ejemplo, copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) o sales de los mismos de forma individual o en combinación. La relación de monómeros de ácido acrílico en el copolímero con monómeros de etileno es preferentemente de 1:4 a 1:50, de forma especialmente preferente de 1:4 a 1:10 y especialmente 1:5. Los EAAs preferidos y/o sus sales son aquellos que, en la forma no neutralizada, tienen una viscosidad en fusión de 3.000 a 25.000 mPa·s, de 15.000 a 100.000 mPa·s y de 50.000 a 400.000 mPa·s respectivamente a 200, 170 y 140°C, preferentemente de 3.000 a 7.000 mPa·s, de 15.000 a 20.000 mPa·s y de 50.000 a 100.000 mPa·s respectivamente a 200, 170 y 140°C y, en particular tienen una viscosidad en fusión de 15.000 a 25.000 mPa·s, de 50.000 a 100.000 mPa·s y de 300.000 a 400.000 mPa·s respectivamente a 200, 170 y 140°C.
- 30 Se prefiere especialmente un copolímero de EAA que presenta una viscosidad en fusión de 24.300 mPa·s a 200 °C, 88.300 mPa·s a 170 °C y 367.000 mPa·s a 140°C.
- 35 Los EAAs disponibles comercialmente que resultan muy apropiados y preferentemente tienen un contenido de ácido acrílico de 20% molar son distribuidos, por ejemplo por BASF, Alemania, y Dow, EE.UU.
- 40 El uso de copolímeros de EAA o de sus sales da como resultado además una hidrofobización de parcial a completa de los poros del sustrato, por ejemplo el papel recubierto y/o los poros del propio compuesto, de modo que se reduce, se controla y/o se evita la humectación de los poros abiertos del papel y/o el recubrimiento y/o el compuesto.
- 45 Si se utilizan las sales de EAA, las mismas se neutralizan de forma parcial o total por ejemplo con aminas, preferentemente seleccionadas del grupo que comprende 2-amino-2-metil-1 propanol, 3-amino-1-propanol, 2-[bis(2-hidroxiethyl)amino]etanol, y/o iones de metal alcalino tales como potasio, litio y/o sodio o mezclas de los mismos, preferentemente sodio. Se neutralizan, por ejemplo por lo menos el 70% molar o por lo menos el 95% molar de los grupos de ácido carboxílico.
- 50 Los EAAs y sus sales pueden usarse en una cantidad de 0,01% en peso a 10%, basándose en el peso total en seco del compuesto, preferentemente de 0,01% en peso a 5% en peso, más preferentemente de 0,05 a 5% en peso, de 0,1% en peso a 2% en peso, por ejemplo en una cantidad de 1,0% en peso.
- 55 El compuesto según la invención contiene preferentemente, basándose en el peso total en seco del compuesto, de 5 a 95% en peso, más preferentemente de 20 a 80% en peso, todavía más preferentemente de 25 a 75% en peso de partículas de pigmento y/o partículas de sustancia de carga. El compuesto de la invención contiene preferentemente, basándose en el peso total en seco del compuesto, de 95 a 5% en peso, preferentemente de 80 a 20% en peso, más preferentemente de 75 a 25% en peso de partículas de carbonato de calcio.
- 60 Las partículas de pigmento y/o partículas de sustancia de carga y las nanopartículas de carbonato de calcio se usan preferentemente, basándose en el peso en seco, en una relación de 1:20 a 20:1, especialmente en una relación de 1:4 a 4:1, más preferentemente en una relación de 1:3 a 3:1 ó 1:2 a 2:1, o también en una relación de 1:1. De forma muy especialmente preferente, la relación de peso de las partículas de pigmento y/o sustancia de carga inorgánicas y/u orgánicas con respecto a las nanopartículas de carbonato de calcio es de 3:1 ó 1:3.

- El aglutinante utilizado en el compuesto de acuerdo con la invención consta de un copolímero, que comprende como monómeros uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas.
- 5 El mismo facilita la adherencia de las nanopartículas a la superficie de las micropartículas.
- Se utilizan como monómeros de ácidos dicarboxílicos preferentemente ácidos dicarboxílicos C₂ – C₁₀, preferentemente ácidos dicarboxílicos C₃ - C₉, ácidos dicarboxílicos C₄ – C₈, ácidos dicarboxílicos C₅ – C₇, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, especialmente ácido adípico.
- 10 Como segundo monómero del polímero de aglutinante son especialmente adecuadas las diaminas y triaminas de cadena lineal y ramificada, sustituidas o no sustituidas, especialmente N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina. Las dialcanolaminas y trialcanolaminas que se prefieren para ser usadas incluyen por ejemplo dietanolamina, N-alquil-dialcanolaminas, tales como N-metil- y N-etildietanolamina, y trietanolamina
- 15 Para el control y la regulación del peso molecular, es decir la longitud de las cadenas, durante la policondensación pueden usarse una o más aminas monovalentes, tales como monoalcanolaminas. Preferentemente se utiliza monoetanolamina.
- 20 En una realización preferida dentro del alcance de la presente invención se utiliza como aglutinante un copolímero que además está reticulado con epíclorhidrina.
- En una realización especialmente preferida de la presente invención se utiliza como aglutinante un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorhidrina.
- 25 El aglutinante también puede contener otros medios auxiliares para la copolimerización u otros medios auxiliares y aditivos convencionales, por ejemplo isocianatos.
- 30 Basándose en el peso total en seco del compuesto, el aglutinante está presente ventajosamente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, de forma preferente aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5% en peso, de forma especialmente preferente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso.
- Otro aspecto de la presente invención es un método para fabricar el compuesto de la invención, en el que se proporcionan y se mezclan las micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga, la composición de nanopartículas de carbonato de calcio y el aglutinante. En este caso, el aglutinante se adiciona o bien a las partículas de pigmento y/o sustancia de carga o bien a la composición de carbonato de calcio y la mezcla resultante se combina con el segundo componente respectivo y se homogeneiza.
- 35 En un aspecto alternativo, se mezclan primero partículas de pigmento y/o partículas de sustancia de carga con la composición de carbonato de calcio, y la mezcla de reacción resultante se combina con el aglutinante y se homogeneiza.
- 40 Sin embargo, también puede proporcionarse en primer lugar una solución o suspensión acuosa del aglutinante, a la que primero se adicionan las micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga y a continuación se adiciona la composición de nanopartículas de carbonato de calcio, o primero se adiciona la composición de nanopartículas de carbonato de calcio y a continuación se adicionan las micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga, y a seguidamente se procede a la homogeneización.
- 45 En principio, tanto las micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga como también la composición de nanopartículas de carbonato de calcio pueden usarse o bien en seco o bien como suspensión acuosa. No obstante, en el caso de que las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga y la composición de nanopartículas de carbonato de calcio se utilicen en seco, debe usarse suficiente agua primero para que se produzca una suspensión acuosa.
- 50 Por lo general, la composición de nanopartículas de carbonato de calcio se proporciona en forma de suspensión acuosa, mientras que las micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga pueden usarse en forma sólida o en forma de suspensión acuosa. Con frecuencia las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga preferentemente se utilizan en forma sólida y las micropartículas orgánicas de pigmento y/o sustancia de carga se usan con frecuencia preferentemente como suspensión acuosa.
- 55 El término “sólido” tal como se usa en el presente caso no debe interpretarse necesariamente de manera que signifique “seco”. El término “sólido” debería usarse para describir solamente la consistencia de la sustancia utilizada, que puede tener un contenido considerable de humedad. Sin embargo, por ejemplo, una mezcla de 80% en peso de
- 60

micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga inorgánicas con 20% en peso de agua puede presentar una consistencia sólida.

5 El aglutinante preferentemente se proporciona en forma de suspensión acuosa, de forma especialmente preferente como solución.

10 Con el fin de garantizar una mejor dispersión, puede adicionarse a cada una de las suspensiones o mezclas además uno o más dispersantes, por ejemplo en forma de un polvo o una solución acuosa. El dispersante(s) puede adicionarse por ejemplo después de la adición del aglutinante, a la mezcla de reacción resultante o antes de la adición del aglutinante a las partículas de pigmento y/o sustancia de carga o antes de la adición de la composición de carbonato de calcio al componente al cual se adiciona posteriormente el aglutinante o el componente que está mezclado.

15 Los dispersantes ventajosos incluyen por ejemplo sales de ácido poliacrílico, tales como la sal de sodio, polifosfato de sodio o copolímeros de poliácroléina/acrilato.

20 No obstante, también pueden adicionarse además dispersantes poliméricos catiónicos y/o anfóteros, por ejemplo cloruro de polidialildimetilamonio (PoliDADMAC) o copolímeros de ácido acrílico con monómeros catiónicos o mezclas de dichos dispersantes. Dichos productos se describen por ejemplo en el documento DE 40 18 162 y están disponibles por ejemplo en la empresa Stockhausen GmbH, Krefeld, bajo la denominación Prästol.

Estos dispersantes pueden añadirse adicionalmente al aglutinante en una cantidad de 0,01% en peso a 1% en peso, basándose en el peso total en seco del compuesto, preferentemente en una cantidad de 0,1% en peso a 0,5% en peso, por ejemplo 0,25% en peso. Los mismos ayudan a la adsorción del aglutinante.

25 La mezcla y la homogeneización de la suspensión de las partículas de pigmento y/o sustancia de carga y/o la composición de carbonato de calcio, incluyendo la mezcla y la agitación del aglutinante, pueden realizarse por ejemplo con un agitador de tipo Pendraulik, con un disco dentado de 3,5 cm diámetro como agitador, preferentemente a temperatura ambiente.

30 Asimismo es posible mezclar y homogeneizar las suspensiones, en particular, cuando las partículas de pigmento y/o sustancia de carga en primera instancia se combinan con el aglutinante usando un mezclador de reja. Los mezcladores de reja funcionan según el principio del lecho fluidificado producido mecánicamente. Las paletas de la reja rotan cerca de la pared interna de un tambor horizontal cilíndrico y trasladan los componentes de la mezcla fuera del lecho del producto hacia el espacio abierto de mezcla. El lecho fluidificado producido mecánicamente garantiza un efecto de mezcla intenso, incluso con lotes grandes en un periodo de tiempo muy breve. Cuando se trabaja en seco, se utilizan picadoras y/o dispersadores para dispersar grumos. El equipamiento usado está disponible en la empresa Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Alemania.

40 En el caso de que la suspensión de la composición de carbonato de calcio no se adicione hasta que las partículas de pigmento y/o sustancia de carga ya hayan recibido un tratamiento previo con el aglutinante, esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante un aparato de mezcla tubular, por ejemplo, al bombear la suspensión con la ayuda de una bomba centrífuga a través del aparato de mezcla tubular y al introducir continuamente la suspensión de partículas de pigmento y/o sustancia de carga sometidas a tratamiento previo, en el aparato de mezcla tubular, a través de un tubo de admisión. Un aparato de mezcla tubular de este tipo está disponible por ejemplo en Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania.

50 La mezcla se realiza a una temperatura ambiente de aproximadamente 20°C a 25°C. No es necesario contrarrestar el calentamiento durante el proceso de producción, por ejemplo a causa de la fricción durante el proceso de dispersión. Por ejemplo, la temperatura durante el proceso puede ser habitualmente de 20°C a 90°C, preferentemente entre 20°C y 70°C.

También puede usarse una combinación de varios sistemas de mezcla.

55 Los compuestos obtenidos mediante el proceso de producción de la invención pueden secarse de modo que el compuesto se obtenga en forma de un sólido, pero también se pueden procesar como una suspensión y como una suspensión acuosa renovada del compuesto secado, de modo que constituyen un aspecto de la presente invención no sólo el compuesto de la invención en sí sino también una suspensión acuosa del mismo.

60 El contenido de agua de las suspensiones de compuesto obtenidas de acuerdo con el proceso de producción de la invención puede reducirse, por ejemplo térmicamente, por ejemplo, con un secador por atomización o microondas o en un horno o mecánicamente, por ejemplo, por filtración de modo que el compuesto se obtiene como un sólido seco o húmedo, por ejemplo en forma de una torta de filtración. Con el fin de obtener un compuesto secado, el mismo se seca por ejemplo en un horno a 105°C hasta lograr un peso constante.

Otros aspectos de la presente invención constituyen las posibilidades de uso del compuesto, ya sea en estado sólido, húmedo o seco, o como suspensión acuosa.

5 De ese modo, uno de los usos principales del compuesto o de una suspensión del mismo es su uso como sustancia de carga o pigmento, por ejemplo en papel y/o como pigmento de recubrimiento, aunque no en la producción o procesado de papel térmico, si el compuesto contiene micropartículas orgánicas.

10 El compuesto se puede usar como sustancia de carga o pigmento en la fabricación de papel o en el acabado del mismo, por ejemplo en el recubrimiento del papel, aunque no papel térmico cuando el compuesto contiene micropartículas orgánicas.

15 En la fabricación de papel se utiliza el compuesto preferentemente en cantidades de 0,5 a 50% en peso, preferentemente de 1 a 30%, en peso basándose en el peso total del papel. En el acabado del papel, por ejemplo en el recubrimiento del papel, se usan preferentemente cantidades del compuesto de la invención de 0,5 a 100 g/m², preferentemente de 2 a 50 g/m², de forma especialmente preferente de 5 a 25 g/m² por cada cara del papel.

20 El compuesto también puede usarse en sistemas recubiertos de múltiples capas, por ejemplo en el recubrimiento previo y/o el recubrimiento intermedio y/o el recubrimiento superior y/o el recubrimiento sencillo. Si el compuesto es un recubrimiento previo y/o un recubrimiento intermedio, en el mismo se puede realizar otra aplicación de recubrimiento usando pigmentos convencionales con los cuales están familiarizados aquellos expertos en la materia. El compuesto puede usarse para papel recubierto por una o ambas caras, en cuyo caso uno o más de los recubrimientos de una o ambas caras contendrá el compuesto.

25 El papel que está recubierto por una o ambas caras o que carece de recubrimiento puede ser papel calandrado así como papel sin calandrar.

30 A través de una elección dirigida del compuesto con respecto a su composición y su tamaño, el volumen de poros del papel y/o el recubrimiento también puede variarse mediante cobertura o no cobertura por parte de las partículas del compuesto, por ejemplo, puede aumentarse y controlarse, en cuyo caso dicho uso de los compuestos de la invención, en caso de que contengan micropartículas orgánicas, no se amplía al campo de los papeles térmicos, su producción o procesado.

35 El compuesto según la invención también puede usarse junto con otros pigmentos y/o sustancias de carga convencionales, si uso no se refiere al campo del papel térmico, su producción o procesado si el compuesto contiene micropartículas orgánicas.

Por lo tanto, la materia objeto de la presente invención incluye sustancias de carga o pigmentos que comprenden un compuesto de la invención o una suspensión del mismo.

40 Otro aspecto de la presente invención es el uso en la producción de pinturas o plásticos, por ejemplo para aumentar la opacidad de pinturas o plásticos. En este caso, en particular los compuestos que comprenden micropartículas orgánicas esféricas huecas pueden inducir un aumento del aislamiento térmico.

45 De modo similar, los compuestos de la invención, debido a su estructura, también pueden usarse para la reducción del "sheen". El término "sheen" se entiende referido a un brillo que se produce al observar una superficie con un ángulo muy plano; con frecuencia esto produce un efecto muy irritante en el observador. Para reducir el "sheen" es necesaria una dispersión muy diversa, la cual puede ser aportada por los compuestos de la invención.

50 Los compuestos de la invención también pueden usarse como sustancias selladoras, por ejemplo como espesantes o agentes de control de viscosidad.

55 Debido a la estructura a modo de plaquetas de las micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga inorgánicas, tales como talco y/o mica, y a las propiedades de superficie del carbonato de calcio, el compuesto de la invención posibilita por ejemplo el uso de un "carbonato de calcio de tipo plaquetas".

60 Debido a la estructura de esfera hueca de las micropartículas de pigmento y/o sustancias de carga orgánicas, tales como perlas huecas de poliestireno, y a las propiedades de superficie del carbonato de calcio, el compuesto de la invención también permite, por ejemplo el uso de un "carbonato de calcio ligero" en plásticos y pinturas, lo cual por ejemplo puede resultar ventajoso en la ingeniería aeronáutica.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del compuesto de la invención o de una suspensión del mismo como medios auxiliares de filtración, ya sea solo como una capa filtrante o dentro o sobre un material de vehículo natural y/o sintético, tal como fibras de algodón, fibras de celulosa y fibras de poliamida. Debido a la estructura porosa y

la baja segregación de los compuestos, esto da como resultado una transferencia óptima de líquidos con, al mismo tiempo, un buen poder de retención de la materia en partículas suspendida.

5 Así, la presente invención también se refiere a unos medios auxiliares de filtración que comprenden un compuesto de la invención o una suspensión del mismo.

10 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un colorante de recubrimiento que comprende un compuesto de la invención, aunque no para su uso en la producción o el procesado de papel térmico si el compuesto contiene micropartículas orgánicas.

15 Preferentemente un colorante de recubrimiento de este tipo presenta un contenido de sólidos de 25 a 75% en peso de sólidos, más preferentemente de 30 a 60% en peso de sólidos, de forma especialmente preferente de 30 a 40% en peso de sólidos. La cantidad de compuesto basada en el contenido total de sólidos del colorante de recubrimiento puede ser de 3 a 97% en peso, preferentemente entre 10 y 90% en peso. De forma especialmente preferente es del $85 \pm 10\%$ en peso.

20 En vista de las excelentes propiedades de unión de los aglutinantes de la invención en los compuestos de la misma, en particular con respecto a la sorprendentemente buena unión de las nanopartículas del carbonato de calcio en la superficie de las micropartículas, finalmente otro aspecto de la presente invención implica el uso de un copolímero que comprende como monómeros uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas para el recubrimiento al menos parcial de partículas de pigmento y/o sustancia de carga con una composición que comprende nanopartículas de carbonato de calcio tales como las descritas anteriormente. Se prefiere especialmente el uso de un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-

25 etanodiamina y epíclorhidrina como aglutinante. Las figuras descritas a continuación y los ejemplos y experimentos sirven para ilustrar la presente invención y no deberían limitarla en modo alguno.

30 Descripción de las figuras:

Las figuras que se describen a continuación son micrografías electrónicas de barrido (SEM) de las diversas mezclas del estado de la técnica y de los compuestos de acuerdo con la invención. Las mezclas y los compuestos de la invención se ajustaron a una concentración de 20% en peso en agua usando un *ultraturrax*. Unas pocas gotas (aproximadamente 100 mg) se diluyeron en 250 ml de agua destilada y se filtraron a través de un filtro de membrana de poros de 0,2 μm . A las preparaciones que se obtuvieron de ese modo en el filtro de membrana se les aplicó un bombardeo iónico de oro y se evaluaron en la SEM con diversas ampliaciones.

40 La figura 1 muestra una SEM de una preparación de una mezcla de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas orgánicas sin aglutinante.

La figura 2 muestra la SEM de otra preparación de una mezcla de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas orgánicas sin aglutinante.

45 La figura 3 muestra la SEM de una preparación de una mezcla de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas inorgánicas sin aglutinante.

La figura 4 muestra la SEM de una preparación de una mezcla de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas inorgánicas sin aglutinante.

50 La figura 5 muestra la SEM de una preparación de un compuesto según la invención de micropartículas orgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y un aglutinante.

La figura 6 muestra la SEM de una preparación de otro compuesto según la invención de micropartículas orgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y un aglutinante.

55 La figura 7 muestra la SEM de una preparación de otro compuesto según la invención de micropartículas orgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y un aglutinante.

60 La figura 8 muestra la SEM de una preparación de otro compuesto según la invención de micropartículas inorgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y un aglutinante.

La figura 9 muestra la SEM de una preparación de otro compuesto según la invención de micropartículas inorgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y un aglutinante.

La figura 10 muestra la SEM de una preparación de otro compuesto según la invención de micropartículas inorgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y un aglutinante.

5 La figura 11 muestra la SEM de una preparación de otro compuesto según la invención de micropartículas orgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y un aglutinante.

Ejemplos:

Producción y descripción de nanopartículas que pueden usarse de acuerdo con la presente invención

10

En adelante se describe la producción de composiciones de nanopartículas de carbonato de calcio adecuadas para los compuestos de la invención.

15

La composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1 se trituró continuamente usando mármol noruego pretriturado en un molino de bolas convencional, en un proceso en seco, para obtener un diámetro equivalente esférico de 45 μm mediante trituración en húmedo en un molino de bolas de atrición, vertical, de 160 litros, en dos pasadas utilizando un total de 0,85% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un Mw de aproximadamente 6.000 g/mol, basándose en el peso total en seco del compuesto como dispersante/medios auxiliares de trituración, con un contenido de sólidos de 72% en peso para obtener la siguiente distribución de tamaños:

20

Diámetro (nm)	Número (N) de partículas en N%	% en peso
< 200	97,4	23,6
200 a 400	2,0	22,4
400 a 600	0,4	18,7
600 a 800	0,1	14
800 a 1.000	> 0,1	9,3

La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de la trituración en húmedo fue de 285 mPa·s.

25

Las perlas de trituración que se usaron, realizadas con silicato de circonio y baddeleyita, tenían un tamaño de 0,5 a 2 mm.

30

La composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2 se trituró de forma continua mediante el uso de mármol noruego pretriturado en seco en un molino de bolas convencional a un diámetro equivalente esférico de 45 μm , mediante trituración en húmedo en un molino de bolas de atrición vertical de 160 litros, en dos pasadas utilizando un total de 0,85% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un Mw de aproximadamente 6.000 g/mol, basándose en el peso total en seco del compuesto como dispersante/medios auxiliares de trituración, y 1% en peso de sal sódica de copolímero de polietileno-ácido poliacrílico (de Primacor 5880 I, DOW, neutralizado a 95°C con una cantidad equivalente de NaOH, basándose en los grupos de ácido carboxílico) sobre la base del peso total en seco del compuesto, con un contenido de sólidos de 72% en peso para obtener la siguiente distribución de tamaños:

35

Diámetro (nm)	Número (N) de partículas en N%	% en peso
< 200	96,5	26,1
200 a 400	2,7	20
400 a 600	0,5	17,8
600 a 800	0,1	13,3
800 a 1.000	< 0,1	8,9

La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de la producción fue 450 mPa·s.

40

Las perlas de trituración que se usaron, realizadas con silicato de circonio y baddeleyita tenían un tamaño de 0,5 a 2 mm.

45

La composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 se trituró de forma continua mediante el uso de mármol noruego con un diámetro equivalente esférico de 45 μm , mediante trituración en húmedo en un molino de bolas de atrición vertical de 1.500 litros, en dos pasadas utilizando un total de 0,95% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un Mw de aproximadamente 6.000 g/mol, basándose en el peso total en seco del compuesto como dispersante/medios auxiliares de trituración, con un contenido de sólidos de 75% en peso para obtener la siguiente distribución de tamaños:

Diámetro (nm)	Número (N) de partículas en N%	% en peso
< 200	97,4	34,3
200 a 400	2,0	19,2
400 a 600	0,4	17,9
600 a 800	0,1	11,7
800 a 1.000	> 0,1	6,5

La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de la producción fue 285 mPa·s.

- 5 Las perlas de trituración que se usaron, realizadas con silicato de circonio y baddeleyita tenían un tamaño de 0,5 a 2 mm.

10 La composición de nanopartículas de carbonato de calcio 4 se obtuvo de forma continua mediante el uso de piedra caliza del sur de Francia de la Provenza, con un diámetro equivalente esférico de 45 µm mediante trituración en húmedo en un molino horizontal con agitador (Dynamill, contenido de 1,4 litros) utilizando un total de 0,45% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un Mw de aproximadamente 6.000 g/mol, basándose en el peso total en seco de la piedra caliza como dispersante/medios auxiliares de trituración, con un contenido de sólidos de 65% en peso para obtener la siguiente distribución de tamaños:

Diámetro (nm)	Número (N) de partículas en N%	% en peso
< 200	97,1	17,4
200 a 400	2,2	10,5
400 a 600	0,5	10,9
600 a 800	0,2	9,4
800 a 1.000	0,1	8,5

15 La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de la producción fue de 285 mPa·s.

20 Las perlas de trituración que se usaron, realizadas con silicato de circonio y baddeleyita tenían un tamaño de 0,5 a 2 mm.

A continuación la suspensión se secó con un secador por atomización (proveedor: NIRO Co.) a una temperatura de partida de 105°C. El contenido de humedad después del secado fue < 0,3% en peso de agua.

Descripción de micropartículas que pueden usarse de acuerdo con la invención

25 **Micropartículas orgánicas 1:** suspensión Ropaque HP-1055 (Rohm &Haas):

Tamaño de las partículas: relativamente uniforme 1,0 µm
El tamaño de las partículas se determinó mediante SEM.

30 Contenido de sólidos: 27% en peso (determinado a 120°C, 2 h en un horno)

Micropartículas orgánicas 2: dispersión de polietileno

35 Tamaño de las partículas: aproximadamente 0,25 a 1,5 µm
El tamaño de las partículas se estimó visualmente mediante SEM.

Contenido de sólidos: 25,1% en peso (determinado a 120°C, 2 h en un horno)

40 **Micropartículas inorgánicas 1:** suspensión Finntalc C 10 (MONDO Minerals, Finlandia):

Tamaño de las partículas: 95% en peso < 10 µm
80% en peso < 5 µm
45% en peso < 2 µm

45 El tamaño de las partículas se determinó mediante el método de sedimentación utilizando un Sedigraph 5100, Micrometrics, EE.UU.

Contenido de sólidos: 61,5% en peso. (determinado a 120°C, 2 h en un horno)

50 **Micropartículas inorgánicas 2:** polvo Finntalc P 05, MONDO Minerals, Finlandia

Tamaño de las partículas: 96% en peso < 10 µm
79% en peso < 5 µm
43% en peso < 2 µm

El tamaño de las partículas se determinó mediante el método de sedimentación utilizando un Sedigraph 5100, Micrometrics, EE.UU.

Contenido de humedad: < 0,5% en peso de agua (determinado a 120°C, 2 horas en un horno)

Descripción de aglutinantes que pueden usarse según la presente invención

Aglutinante 1

15 ± 0,5% en peso de solución acuosa de un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorhidrina con las siguientes características:

- contenido total de cloro: aproximadamente 1,5% en peso
- contenido orgánico de cloro: < 0,5% en peso
- Mw > 1.000 g/mol
- viscosidad Brookfield de la solución acuosa: 80 mPa·s ± 30 mPa·s (Brookfield tipo EV-2+, disco giratorio 3, 100 r.p.m.)
- pH 3,0

Dichos productos pueden producirse mediante síntesis en dos etapas según la manera conocida por aquellos expertos en la técnica de la síntesis orgánica. La producción se realiza por ejemplo produciendo un producto intermedio que consiste en el producto de reacción de dietilentiaramina, mono-etanolamina y ácido adípico en agua destilada. En una segunda reacción, el intermedio resultante se hace reaccionar con epíclorhidrina mediante la utilización de ácido sulfúrico y sorbato de potasio como catalizador para obtener el producto final, diluyéndose con agua a un contenido de sólidos de 12 a 20% en peso y el pH se ajusta con más ácido sulfúrico a un pH 3. Dichos copolímeros son comercializados por la empresa Lanxess, Alemania, y la empresa Mare, Italia, por ejemplo, como Nadavin, por ejemplo, Nadavin DHN (al 15%).

Aglutinante 2

60 ± 0,5% en peso de solución acuosa activa de un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina con las siguientes características:

- viscosidad Brookfield de la solución acuosa 60% en peso: 1.300 mPa·s ± 100 mPa·s (Brookfield tipo EV-2+, disco giratorio 3, 100 r.p.m.)
- Índice de acidez: 12 mg KOH/g sólido
- número de color según Gardner: 4
- pH 8,9

Dichos productos pueden producirse mediante un proceso de síntesis de una etapa según la manera conocida por aquellos expertos en la técnica de la síntesis orgánica. La producción para esta invención se realiza mediante la reacción de 300,0 g de dietanoltriaramina, 18,7 g de monoetanolamina y 446,9 g de ácido adípico en 439,4 g de agua destilada. La monoetanolamina se adiciona por partes lentamente a la dietanoltriaramina. Durante esta adición, se mantiene la temperatura en 110°C a 120°C. Si concluye la reacción exotérmica, la mezcla de la reacción se calienta lentamente a entre 160°C y 170°C, teniendo en cuenta la temperatura del vapor de máx. 103°C. A esta temperatura, la mezcla se cuece hasta un índice de acidez de aproximadamente 20 mg KOH/g. A continuación se enfría a 130°C y se adiciona agua destilada cuidadosamente en pequeñas porciones hasta que el contenido de sólidos es del 60% en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Experimento comparativo 1: Mezcla de micropartículas orgánicas 1 y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

Se mezclaron 473,3 g de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 con 438,2 g de la suspensión de micropartículas orgánicas 1 en un dispositivo de agitación Pendraulik con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro como agitador y una velocidad de agitación de 7.500 r.p.m. con una temperatura inicial de 22°C durante 15 min bajo agitación. La temperatura final después de la mezcla fue de 45 °C.

La mezcla resultante presentaba las siguientes características:

- Viscosidad Brookfield medida después de 5 min/60 min/120 min: 77/79/81 mPa·s
- pH 8,23
- Contenido de sólidos: 52,22% en peso

5

La figura 1 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio se segregan de las micropartículas orgánicas. Sólo una pequeña porción del 75% en peso de las nanopartículas de carbonato de calcio puede observarse en la SEM.

10

Se realizó un ensayo de filtrado con el fin de ilustrar la tendencia de segregación, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nanopartículas/micropartículas y la filtración de la suspensión utilizando un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2 µm (presión: aproximadamente 25 mbar, bomba de succión de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Cuando se produce la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia pasan a través de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

15

Tiempo de filtración: > 24 horas. Después de 10 horas todavía quedaban 90 ml de suspensión para filtrar.

El tiempo de filtración muestra claramente la segregación de nanopartículas y micropartículas.

20

Experimento comparativo 2: Mezcla de micropartículas orgánicas 2 y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

25

Se mezclaron bajo agitación 900 g, sobre la base de la materia seca de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3, con 100 g, sobre la base de la materia seca de la suspensión de las micropartículas orgánicas 2 en el agitador Pendraulik con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro como agitador y a una velocidad de agitación de 7.500 r.p.m., con una temperatura inicial de 22°C durante 15 min. La temperatura final después de la mezcla fue de 40 °C.

30

La mezcla resultante presentaba un contenido de sólidos de 62,5% en peso.

La figura 2 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio se segregan de las micropartículas orgánicas. Sólo una pequeña porción del 90% en peso de nanopartículas de carbonato de calcio puede observarse en la SEM.

35

Experimento comparativo 3: Mezcla de micropartículas inorgánicas 2 y carbonato de calcio triturados conjuntamente:

Se realizó la trituración de una mezcla de

40

- 47,0% en peso de mármol noruego triturado en seco en un molino de bolas convencional, a un diámetro medio de partículas esféricas de 45 µm
- 23,3% en peso de micropartículas 2
- 28,9% en peso de agua
- 0,4% en peso de solución de poliacrilato de sodio como medios auxiliares de trituración
- 0,4% en peso de solución de copolímero de (ácido acrílico/butilacrilato) neutralizada con potasio, como dispersante mediante trituración en húmedo en un molino horizontal de bolas con agitador de la empresa Dynomill con capacidad de 2 litros, a la siguiente distribución granulométrica:

45

- Tamaño de las partículas: 99% en peso < 10 µm
- 76% en peso < 2 µm
- 51% en peso < 1 µm
- 12% en peso < 0,2 µm

50

El tamaño de las partículas se determinó mediante el método de sedimentación utilizando un Sedigraph 5100 de Micrometrics, EE.UU.

55

- Viscosidad Brookfield medida después de 5 min/60 min/120 min: 182 / 194 / 210 mPa·s
- pH: 9,4
- Contenido de sólidos: 69,8% en peso

60

La figura 3 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio se segregan de las micropartículas inorgánicas.

Se realizó un ensayo de filtrado, con el fin de ilustrar la tendencia de segregación, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla triturada conjuntamente y la filtración de la

suspensión a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2µm (presión: aproximadamente 25 mbar, bomba de succión de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Cuando se produce la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia pasan a través de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

5

Tiempo de filtración: > 24 horas. Después de 12 horas todavía quedaban 50 ml de suspensión para filtrar.

El tiempo de filtración muestra claramente la segregación de nanopartículas y micropartículas.

10 **Experimento comparativo 4: Mezcla de micropartículas inorgánicas y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1:**

15 Se mezclaron 753,4 g de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1 con 882,0 g de la suspensión de las micropartículas inorgánicas 1 en el agitador Pendraulik con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro como agitador y una velocidad de agitación de 7.500 r.p.m. con una temperatura inicial de 22 °C durante 15 min. bajo agitación. La temperatura final después de la mezcla fue de 48 °C.

La mezcla resultante presentaba las siguientes características:

- 20 - Viscosidad Brookfield medida después de 5 min/60 min/120 min: 142 / 138 / 138 mPa·s
 - pH 8,28
 - Contenido de sólidos: 66,5% en peso

25 La figura 4 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio se segregan de las micropartículas inorgánicas. En la SEM puede observarse sólo una pequeña porción del 50% en peso de las nanopartículas de carbonato de calcio.

30 Se realizó un ensayo de filtrado para ilustrar la tendencia de segregación, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nanopartículas/micropartículas y la filtración de la suspensión a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2µm (presión: aproximadamente 25 mbar, bomba de succión de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Cuando se produce la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia pasan a través de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

35 Tiempo de filtración: > 24 horas. Después de 10 h todavía quedaban 70 ml de suspensión para filtrar.

El tiempo de filtración muestra claramente la segregación de nanopartículas y micropartículas.

Ejemplos según la invención

40 **Ejemplo 2: compuestos de micropartículas orgánicas, composiciones de nanopartículas de carbonato de calcio y aglutinante 1**

45 **Experimento 5: Compuesto de 25% en peso de micropartículas orgánicas 1 y 75% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:**

50 Se colocaron 2.100 g de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 en el Pendraulik y se adicionan a la misma bajo agitación 1.944,4 g de la suspensión de micropartículas orgánicas 1 durante 2 min.. El contenido de sólidos se diluyó con agua a una concentración de 50% en peso; a esta mezcla se adicionaron bajo agitación 272,7 g de aglutinante 1 como solución acuosa con un contenido de sólidos de 15,4% en peso durante otros 2 min y se diluyeron con agua a un contenido de sólidos de 35% en peso. La mezcla de reacción resultante se sometió a cizalladura durante 15 minutos, con lo cual después de la mitad del tiempo de cizalladura, el pH se ajustó a 9 con NaOH 10% en peso y se dispersó con 0,525% en peso, basándose en el contenido total de sólidos de una solución acuosa activa 42% en peso de una sal de sodio de ácido poliácrico (Mw: aproximadamente 4.000 g/mol; pH 8,5). El agitador Pendraulik estaba equipado con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro y la velocidad de agitación fue de 7.500 r.p.m. La temperatura de partida fue de 21°C y la temperatura final después del tiempo de cizalladura de 15 minutos fue de 38 °C.

55 La suspensión resultante del compuesto presentaba las siguientes características:

- 60 - viscosidad Brookfield medida después de 5 min/60 min/120 min: 610 / 580 / 583 mPa·s
 - pH 9,04
 - contenido de sólidos: 35,1% en peso

La figura 5 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio no se segregan de las micropartículas orgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas orgánicas. Resulta sencillo ver que el volumen de los poros en el Ejemplo 2, Experimento 5 ha aumentado significativamente en comparación con el Ejemplo 1, Experimento

1.

Se realizó un ensayo de filtración, para ilustrar la tendencia de segregación, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nanopartículas/micropartículas y la filtración de la suspensión a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2µm (presión: aproximadamente 25 mbar, bomba de succión de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Cuando se produce la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia pasan a través de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

10 Tiempo de filtración: 1,5 horas.

El tiempo de filtración muestra claramente que se redujo significativamente la segregación de nanopartículas y micropartículas. Prácticamente no se formó ninguna torta de filtración secundaria de nanopartículas de carbonato de calcio sobre el filtro de membrana, que bloquea los poros. El tiempo de filtración, debido a la estructura abierta del compuesto, fue muy breve en comparación con el experimento 1 del ejemplo 1.

Experimento 6: Compuesto de 50% en peso de micropartículas orgánicas 1 y 50% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

20 Se colocaron 1.457 g de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 en un agitador Pendraulik y se adicionan a la misma bajo agitación 4.047 g de la suspensión de micropartículas orgánicas 1. El contenido de sólidos se diluyó con agua a una concentración de 40% en peso. A esta mezcla se adicionaron 283,8 g de aglutinante 1 como solución acuosa con un contenido de sólidos de 15,4% en peso y se diluyó con agua destilada a 30% en peso. La mezcla de reacción se agitó durante 15 min, tras lo cual el pH se ajustó a 9 con NaOH 10% en peso en el inicio del tiempo de agitación y la mezcla se dispersó con 0,3% en peso, basándose en el contenido total de sólidos de una solución acuosa activa 42% en peso de una sal de sodio de ácido poliácrico (Mw: aproximadamente 4.000 g/mol; pH 8,5) basándose en el sólido total. El agitador Pendraulik estaba equipado con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro como agitador. La velocidad de agitación fue de 7.500 r.p.m.. Al comienzo la temperatura fue de 22°C. Durante la agitación de 15 minutos, la temperatura de la suspensión aumentó a una temperatura final de 42 °C.

30 La suspensión resultante del compuesto presentaba las siguientes características:
 - viscosidad Brookfield medida después de 5 min/60 min/120 min: 459 / 574 / 616 mPa·s
 - pH 9,03
 - contenido de sólidos: 28,9% en peso

35 La figura 6 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio no se segregan de las micropartículas orgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas orgánicas. Resulta sencillo ver que el volumen de los poros en el Ejemplo 2, Experimento 6 ha aumentado significativamente en comparación con el del Ejemplo 1, Experimento 1.

40 **Experimento 7: Compuesto de 9% en peso de micropartículas orgánicas 1 y 91% en peso de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 4:**

45 a) Etapa 1: Producción de un intermedio de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 4 con aglutinante 1

Se colocaron 2.500 g de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 4 en un mezclador de reja de 1 litro, marca Lödige, Alemania, y en 10 minutos se adicionaron 324,7 g de solución acuosa del aglutinante 1 con el mezclador en funcionamiento, y a continuación se homogeneizaron durante otros 10 minutos. El contenido de sólidos del intermedio fue, después de la adición del aglutinante 1, del 90,2% en peso y la mezcla presentó una consistencia pulverulenta sólida.

b) Etapa 2: Producción del compuesto del intermedio de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas orgánicas 1

55 Se colocaron 111 g de la suspensión de micropartículas 1 en el agitador Pendraulik y se adicionaron 332,6 g del intermedio de las nanopartículas de carbonato de calcio de la etapa a) y los mismos se diluyeron con agua a una concentración de 46% en peso y así se coestructuraron los componentes.

60 La suspensión resultante del compuesto presentaba las siguientes características:
 - viscosidad Brookfield 2 horas después de la producción: 795 mPa·s
 - pH 7,6
 - contenido de sólidos: 46,7% en peso

En comparación con la mezcla, con el compuesto según la invención se observó en la micrografía electrónica de barrido

una buena cobertura de superficie de las micropartículas por parte de las nanopartículas de carbonato de calcio.

Experimento 8: Compuesto de 10% en peso de micropartículas orgánicas 2 y 90% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

5 Se colocaron 1.800 g, sobre la base de la materia seca de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 en el mezclador Pendraulik y se adicionaron a los mismos, bajo agitación, 200 g, sobre la base de la materia seca de la suspensión de las micropartículas orgánicas 2, durante un periodo de 2 min. El contenido de sólidos se diluyó con agua a una concentración de 50% en peso. A esta mezcla se adicionó bajo agitación un 5,0 % en peso, basándose en el contenido total de sólidos de nanopartículas y micropartículas, del aglutinante 1 como solución acuosa con un contenido de sólidos de 15,4% en peso, durante otros 2 min, y a continuación la mezcla se diluyó con agua a un contenido de sólidos de 40% en peso. La mezcla de reacción resultante se sometió a cizalladura durante 15 minutos, el pH se ajustó a 9 con NaOH 10% después de la mitad del tiempo de cizalladura y la mezcla se dispersó con 1% en peso, basándose en el contenido total de sólidos de una solución acuosa activa 40% en peso de una sal de sodio de ácido poliacrílico (Mw: aproximadamente 4.000 g/mol, pH 8,5). El agitador Pendraulik estaba equipado con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro y la velocidad de agitación fue de 7.500 r.p.m.. La temperatura de partida fue de 23°C y la temperatura final después del tiempo de cizalladura de 15 min fue de 42 °C.

La suspensión resultante del compuesto presentaba las siguientes características:

- pH 9,0
- contenido de sólidos: 40,9% en peso

La figura 7 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio no se segregan de las micropartículas orgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas orgánicas.

Ejemplo 3: compuestos de micropartículas inorgánicas, composición de nanopartículas de carbonato de calcio y aglutinante 1

Experimento 9: Compuesto de 50% en peso de micropartículas inorgánicas 2 y 50% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1:

a) Etapa 1: Preparación de un intermedio de micropartículas 2 con aglutinante 1

35 Se colocaron 400 kg de micropartículas inorgánicas 2 en un mezclador de reja, modelo FKM 2000 D, Lödige, Alemania, y en 10 minutos se adicionaron 53,3 kg de solución acuosa del aglutinante 1 con el mezclador en funcionamiento y a continuación los mismos se homogeneizaron durante otros 10 minutos. El contenido de sólidos del intermedio después de la adición del aglutinante 1 fue de 88% en peso y presentó una consistencia sólida pulverulenta.

b) Etapa 2: Preparación del compuesto de intermedio y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1

40 Se mezclaron 522,6 kg de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1 y 388 kg de agua para un contenido de sólidos de 41,63% en peso en un recipiente de 2 m³. A continuación, se adicionaron 8,9 kg de una solución acuosa activa 42% en peso, de una sal de sodio de ácido poliacrílico (Mw: aproximadamente 4.000 g/mol, pH 8,5) y 3 kg de NaOH 10% en peso. La suspensión se bombeó con la ayuda de una bomba centrífuga a través de un aparato de mezcla tubular y se introdujeron de modo continuo 427,5 kg del producto intermedio de la etapa 1 con un contenido de sólidos de 88% en peso a través de un tubo de admisión en el lateral, en el aparato de mezcla tubular, durante un periodo de 2 minutos y el intermedio se puso en contacto con la suspensión. A continuación, la suspensión resultante se hizo circular nuevamente durante 8 minutos.

50 Seguidamente, el material se tamizó directamente hacia un recipiente utilizando un tamiz de 104 µm.

La suspensión resultante del compuesto presentaba las siguientes características:

55 5 días después de la producción: viscosidad Brookfield medida tras 5 min/60 min/120 min: 76/75/77 mPa·s
pH 8,65
contenido de sólidos: 58,6% en peso

60 La figura 8 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio no se segregan de las micropartículas inorgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas inorgánicas. Puede observarse fácilmente que el volumen de los poros en el Ejemplo 3, Experimento 9 ha aumentado significativamente en comparación con el del Ejemplo 1, Experimento 4.

Se realizó un ensayo de filtración, para ilustrar la tendencia de segregación, mediante la preparación de 200 ml de la suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nanopartículas/micropartículas y la filtración de

la suspensión a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2 μm (presión: aproximadamente 25 mbar, bomba de succión de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Cuando se produce la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia pasan a través de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

5

Tiempo de filtración: 6,0 horas.

El tiempo de filtración muestra claramente que se redujo considerablemente la segregación de nanopartículas y micropartículas. Prácticamente no se formó ninguna torta de filtración secundaria de nanopartículas de carbonato de calcio sobre el filtro de membrana, que bloquea los poros. El tiempo de filtración, debido a la estructura abierta del compuesto, es muy breve en comparación con el experimento 4 del ejemplo 1.

10

Experimento 10: Compuesto de 50% en peso de micropartículas inorgánicas 2 y 50% en peso de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2:

15

a) Etapa 1: Preparación de un intermedio de micropartículas 2 con aglutinante 1

20

Se colocaron 400 kg de micropartículas inorgánicas 2 en un mezclador de reja, modelo FKM 2000 D, Lödige, Alemania, y en 10 minutos se adicionaron 53,3 kg de solución acuosa del aglutinante 1 con el mezclador en funcionamiento, y los mismos se homogeneizan durante otros 10 minutos. El contenido de sólidos del intermedio después de la adición del aglutinante 1 fue de 88% en peso.

b) Etapa 2: Preparación del compuesto de intermedio y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2

25

Se mezclaron 518,3 kg de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2 y 348 kg de agua en un recipiente de 2 m³. A continuación se adicionaron bajo agitación 3,6 kg de una solución acuosa activa 42% en peso, de una sal de sodio de ácido poliacrílico (Mw: aproximadamente 4.000 g/mol, pH 8,5) y 1,35 kg de NaOH 10% en peso. La suspensión se bombeó con la ayuda de una bomba centrífuga a través de un aparato de mezcla tubular y se adicionaron de modo continuo 424 kg del intermedio de la etapa 1 con un contenido de sólidos de 88% en peso desde el lateral, a través de un tubo de admisión, hacia el aparato de mezcla tubular, y los mismos se mezclaron.

30

A continuación, la mezcla se tamizó directamente hacia un recipiente utilizando un tamiz de 104 μm .

La suspensión resultante del compuesto presentaba las siguientes características:

35

5 días después de la producción: viscosidad Brookfield medida tras 5 min/60 min/120 min: 422/405/409 mPa·s
pH 8,3
contenido de sólidos: 58,35% en peso

40

La figura 9 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio no se segregan de las micropartículas inorgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas inorgánicas. Resulta sencillo ver que el volumen de los poros en el Ejemplo 3, Experimento 10 ha aumentado considerablemente en comparación con el del Ejemplo 1, Experimento 4.

45

Se realizó un ensayo de filtración, para ilustrar la tendencia de segregación, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nanopartículas/micropartículas y la filtración de la suspensión a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2 μm (presión: aproximadamente 25 mbar, bomba de succión de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Cuando se produce la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia pasan a través de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

50

Tiempo de filtración: 2,5 horas.

55

El tiempo de filtración muestra claramente, que se redujo considerablemente la segregación de nanopartículas y micropartículas. Prácticamente no se forma ninguna torta de filtración secundaria de nanopartículas de carbonato de calcio sobre el filtro de membrana, que bloquea los poros. El tiempo de filtración, debido a la estructura abierta del compuesto, es muy breve en comparación con el experimento 4 del ejemplo 1.

Experimento 11: Compuesto de 25% en peso de micropartículas inorgánicas 2 y 75% en peso de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2:

60

a) Etapa 1: Preparación de un intermedio de micropartículas 2 con aglutinante 1

Se colocaron 400 kg de micropartículas inorgánicas 2 en un mezclador de reja, modelo FKM 2000 D, Lödige, Alemania, y en 10 minutos se adicionaron 53,3 kg de solución acuosa del aglutinante 1 con el agitador en funcionamiento, y los

mismos se homogeneizan durante otros 10 minutos. El contenido de sólidos del intermedio después de la adición del aglutinante 1 fue de 88% en peso.

5 En primer lugar se colocaron en un mezclador de reja de tipo Lödige, 77,5 kg de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2 y los mismos se mezclaron con 17,5 kg de agua. A continuación se adicionaron 180 g de una solución acuosa al 42% en peso de una sal de sodio de ácido poliacrílico (Mw: aproximadamente 4.000 g/mol, pH 8,5) y después de un breve período de homogeneización de 2 min, se adicionaron 21,1 kg del intermedio de la etapa 1 con un contenido de sólidos de 88% en peso y los mismos se mezclaron minuciosamente durante 30 minutos utilizando las dos unidades de mezcla del mezclador de reja del tipo FKM 130 D, el homogeneizador y la reja (*ploughshare*).

10 A continuación la mezcla se tamizó directamente hacia un recipiente utilizando un tamiz de 104 μm .

La suspensión resultante del compuesto presentaba las siguientes características:
 5 días después de la producción: viscosidad Brookfield: 108/109/112 mPa·s
 15 pH 8,86
 contenido de sólidos: 64,76% en peso

A partir de la figura 10 puede verse claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio no se segregan de las micropartículas inorgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas inorgánicas. Resulta sencillo ver que el volumen de los poros en el Ejemplo 3, Experimento 11 ha aumentado significativamente en comparación con el del Ejemplo 1, Experimento 4.

Este experimento muestra que incluso un tipo de equipo diferente al descrito hasta el momento y momentos de adición diferentes para los pigmentos y/o sustancias de carga y los aglutinantes conducen a un buen tratamiento superficial de micropartículas inorgánicas con nanopartículas de carbonato de calcio.

Ejemplo 4: compuestos de micropartículas orgánicas, composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 y aglutinante 2

30 Experimento 12: Compuesto de 25% en peso de micropartículas orgánicas 1 y 75% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 y aglutinante 2:

Se colocaron 654,2 g de micropartículas orgánicas 1 en el agitador Pendraulik, se adicionaron 17,6 g de una solución de 20% en peso de PoliDADMAC, se agitaron durante 5 minutos, a continuación se adicionaron 23,5 g de aglutinante 2, se agitaron durante 5 minutos, a continuación se adicionaron 700 g de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 y los mismos se diluyeron con agua destilada a aproximadamente 30% en peso. La mezcla de reacción resultante se sometió a cizalladura durante 15 minutos, ajustando el pH a 9 con NaOH al 10% y dispersando la mezcla con 16,8 g de una solución acuosa activa al 42% en peso de una sal de sodio de ácido poliacrílico (Mw: aproximadamente 4.000 g/mol, pH 8,5). El agitador Pendraulik estaba equipado con un disco dentado de 3,5 cm diámetro como agitador. La velocidad de agitación fue de 7.500 r.p.m.. Al comienzo la temperatura fue de 23 °C. Durante la agitación de 15 minutos, la temperatura de la suspensión aumentó hasta una temperatura final de 44°C.

La suspensión resultante del compuesto presentaba las siguientes características:
 - viscosidad Brookfield medida después de 5 min/60 min/120 min: 317 / 338 / 358 mPa·s
 45 - pH 9,26
 - contenido de sólidos: 32,0% en peso

La figura 11 muestra claramente que las nanopartículas de carbonato de calcio no se segregan de las micropartículas orgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas orgánicas. Puede observarse fácilmente que el volumen de los poros en el Ejemplo 4, Experimento 12 ha aumentado significativamente en comparación con el del Ejemplo 1, Experimento 1.

Se realizó un ensayo de filtración, para ilustrar la tendencia de segregación, mediante la preparación de 200 ml de la suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nanopartículas/micropartículas y la filtración de la suspensión a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2 μm (presión: aproximadamente 25 mbar, bomba de succión de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Cuando se produce la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia pasan a través de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

60 Tiempo de filtración: 13 minutos

El tiempo de filtración extremadamente breve muestra con claridad que se redujo considerablemente la segregación de nanopartículas y micropartículas. Prácticamente no se forma ninguna torta de filtración secundaria de nanopartículas de

carbonato de calcio sobre el filtro de membrana, que bloquea los poros. El tiempo de filtración, debido a la estructura abierta del compuesto, es extremadamente breve en comparación con el experimento 1 del ejemplo 1.

Experimento referente al emborronamiento y el secado de tinta sobre papel recubierto

a) Ensayo de emborronamiento sobre papel sin calandrar

Se prepararon colorantes de recubrimiento a partir del compuesto de la invención del experimento 11 y a partir de la mezcla del estado de la técnica tal como se ha descrito en el experimento 1 con la siguiente formulación:

A) 350 g del compuesto seco del experimento 11 y 35 g en peso seco de un látex de estireno-acrilato (Acronal S 360 D; BASF) se mezclaron conjuntamente bajo cizalladura durante 5 minutos a 200 r.p.m. utilizando un agitador de disco con un diámetro de 5 cm para formar un colorante de recubrimiento.

B) 500 g de un compuesto seco del experimento 1 y 50 g en peso seco de un látex de estireno-acrilato (Acronal S 360 D; BASF) se mezclaron conjuntamente bajo cizalladura durante 5 minutos a 2.000 r.p.m. utilizando un agitador de disco con un diámetro de 5 cm para formar un colorante de recubrimiento.

Se utilizaron 15 g en peso seco del colorante de recubrimiento para recubrir un papel base offset de 58 g/m² tal como Magnostar, Sappi. El recubrimiento se aplicó mediante un dispositivo de recubrimiento de sobremesa de Erichsen (aplicador de cuchilla raspadora; modelo 624). Según el tamaño de la cuchilla raspadora, delante de la misma se colocan distintas cantidades de la suspensión preparada. A continuación la cuchilla raspadora se deslizó sobre el papel a recubrir con un ajuste de velocidad de 5. Con el fin de evitar que la cuchilla raspadora gire, la misma debería sostenerse por el lado izquierdo con la mano, sin aplicar ninguna presión en el papel que se está recubriendo.

Para la mezcla de experimento 1 se utilizó la cuchilla raspadora n.º 2, para lograr un peso de recubrimiento de 15 g/m² y se usó la cuchilla raspadora n.º 3 para lograr un peso de recubrimiento de 22 g/m². Para el compuesto del experimento 11 se utilizó la cuchilla raspadora n.º 3 con el fin de alcanzar un peso de recubrimiento de 15 g/m².

Después del secado mediante la utilización de aire caliente a aproximadamente 105°C durante 15 minutos, el papel se imprimió utilizando una impresora por chorros de tinta HP Deskjet 6540, y tinta HP Tri Colour 344 y HP Black 339.

La velocidad de secado de la tinta se sometió a prueba utilizando un comprobador de frotamiento con el dedo FOGRA a 30 newtons. El comprobador de frotamiento con el dedo FOGRA fue desarrollado por la Forschungsgesellschaft Druck, Munich, y está disponible en la misma; es un dispositivo de ensayo para determinar la resistencia al frotamiento de la capa de tinta de impresión. Con este dispositivo de ensayo, se determina el emborronamiento de la tinta de impresión por chorros después de un periodo de tiempo definido sobre un papel normalizado Magnostar recubierto. Esto simula el emborronamiento de tinta sobre el recubrimiento a mano, es decir, con un dedo.

La tira de papel recubierto se imprimió con una inscripción normalizada. A continuación la superficie impresa se sometió a prueba con el comprobador de frotamiento con el dedo FOGRA, estando ajustado este último a 30 newtons con una rotación de 360°.

El análisis se realiza ópticamente. Se requiere un recubrimiento uniforme sin emborronamiento.

Resultado:

	Experimento 11 (según la invención)	Experimento 1 (estado de la técnica)	
Tiempo después de la impresión	15 g/m ²	15 g/m ²	22 g/m ²
1 min.	ligero emborronamiento	emborronamiento	emborronamiento
3 min.	sin emborronamiento	emborronamiento	emborronamiento
5 min.	sin emborronamiento	emborronamiento	emborronamiento
10 min.	sin emborronamiento	emborronamiento	emborronamiento
16 horas	sin emborronamiento	emborronamiento	emborronamiento

Este resultado muestra claramente la mejora producida por la invención. En el experimento comparativo del estado de la técnica, ni siquiera un aumento del peso del recubrimiento pudo lograr una mejora en la velocidad de secado.

b) Ensayo de impresión en papel calandrado

Una muestra de papel con un área de 5 x 10 cm recubierta según se ha descrito en a) se calandró y se imprimió en las condiciones anteriores.

Condiciones de calandrado:

Calandria Dixon de laboratorio modelo 8000

Temperatura de los rodillos: 90°C

Presión de calandrado: 40 bares

5 4 estrechamientos (4 pasadas)

Resultado:

10 En el ensayo de impresión se prestó especial atención en este caso al corrimiento de la tinta negra sobre un sustrato que ya se había impreso en amarillo. El análisis se realiza visualmente después de 1 hora, sin ampliación adicional.

Experimento 11 (según la invención)	Experimento 1 (estado de la técnica)
15 g/m ²	22 g/m ²
Sin corrimiento visible	Corrimiento severo
Sin emborronamiento visible de letras y números	Emborronamiento severo de letras y números, sin definición

15 Este resultado muestra claramente la mejora producida por la invención también con respecto a la calidad de impresión sin ninguna influencia externa sobre el papel calandrado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Compuesto, que comprende partículas de pigmento y/o sustancia de carga inorgánicas y/u orgánicas recubiertas al menos parcialmente con una composición que comprende partículas de carbonato de calcio, y un aglutinante, caracterizado porque
 - el diámetro equivalente esférico de las partículas de pigmento y/o sustancia de carga es de orden micrométrico y el diámetro equivalente esférico de las partículas de carbonato de calcio es de orden nanométrico; y
 - el aglutinante es un copolímero que comprende como monómeros uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas.
- 10 2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga se seleccionan del grupo que comprende talco, mica o mezclas de los mismos.
- 15 3. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las partículas orgánicas de pigmento y/o sustancia de carga se seleccionan del grupo que comprende partículas de pigmento y/o sustancia de carga basadas en polietileno, polipropileno, polietilentereftalato o poliestireno.
- 20 4. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las partículas de pigmento y/o sustancia de carga presentan una estructura esencialmente esférica, preferentemente una estructura esférica hueca o semiesférica hueca o a modo de plaquetas.
- 25 5. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el diámetro equivalente esférico de las partículas de pigmento y/o partículas de sustancia de carga se sitúa esencialmente en un intervalo de más de 0,2 a aproximadamente 100 µm, especialmente de 0,3 a 100 µm, preferentemente en un intervalo de 0,3 a 75 µm, más preferentemente en un intervalo de 0,3 a 50 µm, todavía más preferentemente en un intervalo de 0,3 a 25 µm, con la mayor preferencia en un intervalo de 0,3 a 15 µm, en particular en un intervalo de 0,3 a 12 µm, en donde el diámetro equivalente esférico de las partículas de pigmento y/o sustancia de carga orgánicas se sitúa preferentemente en un intervalo de más de 0,2 a 25 µm, preferentemente de 0,3 a 10 µm, más preferentemente en un intervalo de 0,5 a 1,5 µm, 0,25 a 1,5 µm ó 0,7 a 1,1 µm y con la mayor preferencia en un intervalo de 0,9 a 1 µm.
- 30 6. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque las partículas de pigmento y/o partículas de sustancia de carga orgánicas son partículas basadas en poliestireno, preferentemente en forma de esferas huecas de poliestireno con un diámetro equivalente esférico de 0,3 a 2 µm, preferentemente 0,7 a 1,5 µm, de forma especialmente preferente de 0,9 a 1,1 µm, especialmente 1 µm ó 0,25 a 1,5 µm.
- 35 7. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque las partículas de pigmento y/o partículas de sustancia de carga son partículas de talco, con lo cual del 95 al 98% en peso, especialmente el 96% en peso de las partículas de talco presentan un diámetro equivalente esférico inferior a 10 µm, de 79 a 82% en peso, especialmente el 80% en peso presentan un diámetro equivalente esférico inferior a 5 µm y de 43 a 46% en peso, especialmente el 45% en peso presentan un diámetro equivalente esférico inferior a 2 µm.
- 40 8. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el carbonato de calcio se selecciona del grupo consistente en carbonato de calcio precipitado sintético, preferentemente con estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica o carbonato de calcio natural molido, preferentemente mármol, piedra caliza o creta.
- 45 9. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque de 90 a 100 %, preferentemente de 92 a 99 %, más preferentemente de 94 a 98%, de forma especialmente preferente de 96 a 98%, especialmente el 97±0,5% de las partículas de carbonato de calcio, sobre la base de la cantidad N de las partículas de carbonato de calcio, presentan un diámetro equivalente esférico inferior a 200 nm, especialmente en un intervalo de 20 a 200 nm o de 50 a 180 nm, preferentemente inferior a 150 nm, especialmente en un intervalo de 70 a 150 nm, más preferentemente inferior a 100 nm.
- 50 10. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque contiene de 5 a 95% en peso, preferentemente de 20 a 80% en peso, más preferentemente de 25 a 75% en peso de partículas de pigmento y/o partículas de sustancia de carga, basándose en el peso total en seco del compuesto y/o de 95 a 5% en peso, preferentemente de 80 a 20% en peso, más preferentemente de 75 a 25% en peso de partículas de carbonato de calcio, basándose en el peso

total en seco del compuesto.

- 5 11. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque las partículas de pigmento y/o partículas de sustancia de carga y el carbonato de calcio están presentes en una relación de preferentemente 1:20 a 20:1, especialmente en una relación de 1:4 a 4:1, más preferentemente en una relación de 1:3 a 3:1 ó 1:2 a 2:1, especialmente en una relación de 1:1, 1:3 ó 3:1, basándose en el peso en seco.
- 10 12. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque, como monómeros de ácidos dicarboxílicos del aglutinante, se usan ácidos dicarboxílicos C₂ a C₁₀, preferentemente ácidos dicarboxílicos C₃ a C₉, ácidos dicarboxílicos C₄ a C₈, ácidos dicarboxílicos C₅ a C₇, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, especialmente ácido adípico, y/o como monómero de diamina, triamina, dialcanolamina o trialcanolamina del aglutinante se usan diaminas y triaminas de cadena lineal y ramificada, sustituidas o no sustituidas y dialcanolaminas y trialcanolaminas, especialmente N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina, dietanolamina, N-alquildialcanolaminas, tales como N-metil- y N-etildietanolamina, y trietanolamina.
- 15 13. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el copolímero utilizado como aglutinante está reticulado con epiclorhidrina.
- 20 14. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el aglutinante es un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epiclorhidrina.
- 25 15. Compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque contiene de 0,1 a 10% en peso, preferentemente de 0,3 a 5% en peso, de forma especialmente preferente de 0,5 a 3% en peso de aglutinante, basándose en el peso total en seco del compuesto.
- 30 16. Método para producir un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las etapas de:
a) proporcionar las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga;
b) proporcionar la composición de partículas de carbonato de calcio de orden nanométrico;
35 c) proporcionar el aglutinante;
d) mezclar las partículas de pigmento y/o sustancia de carga y la composición de carbonato de calcio de a) y b), en donde el aglutinante se adiciona a las partículas de pigmento y/o sustancia de carga de a) o a la composición de carbonato de calcio de b) antes de la etapa d) y se homogeneiza la mezcla de reacción resultante.
- 40 17. Método para producir un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las etapas de:
a) proporcionar las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga;
b) proporcionar la composición de partículas de carbonato de calcio de orden nanométrico;
c) proporcionar el aglutinante;
45 d) mezclar las partículas de pigmento y/o sustancia de carga y la composición de carbonato de calcio de a) y b), en donde el aglutinante se adiciona a la mezcla de partículas de pigmento y/o sustancia de carga de a) y a la composición de carbonato de calcio de b) después de la etapa d) y se homogeneiza la mezcla de reacción resultante.
- 50 18. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, caracterizado porque la composición de partículas de carbonato de calcio de orden nanométrico se proporciona en forma de una suspensión acuosa, y las micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga se proporcionan preferentemente en forma sólida o en forma de una suspensión acuosa, en donde micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga se proporcionan preferentemente en forma sólida, micropartículas orgánicas de pigmento y/o sustancia de carga se proporcionan preferentemente como una suspensión acuosa, y el aglutinante se proporciona preferentemente en forma de una suspensión acuosa o una solución.
- 55 19. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, caracterizado porque, después de adicionar el aglutinante a la mezcla de reacción resultante, se adicionan uno o más dispersantes, seleccionados preferentemente del grupo consistente en sales de ácido poliacrílico tales como la sal de sodio, polifosfato de sodio o copolímeros de poliácroleína/acrilato; dispersantes poliméricos catiónicos y/o anfóteros, especialmente cloruro de polidialildimetilamonio (PoliDADMAC) o copolímeros de ácido acrílico con monómeros catiónicos o mezclas de dichos dispersantes.
- 60

20. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 18, caracterizado porque, antes de adicionar el aglutinante a las partículas de pigmento y/o sustancia de carga de a) o a la composición de carbonato de calcio de b), se adicionan uno o más dispersantes, seleccionados preferentemente del grupo consistente en sales de ácido poliacrílico tales como la sal de sodio, polifosfato de sodio o copolímeros de poliácroleína/acrilato; dispersantes poliméricos catiónicos y/o anfóteros, especialmente cloruro de polidialildimetilamonio (PoliDADMAC) o copolímeros de ácido acrílico con monómeros catiónicos o mezclas de dichos dispersantes.
21. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, caracterizado porque los dispersantes se adicionan en una cantidad del 0,01% en peso al 1% en peso, basándose en el peso total en seco del compuesto, preferentemente en una cantidad del 0,1% en peso al 0,5% en peso, especialmente 0,25% en peso.
22. Suspensión acuosa, caracterizada porque comprende un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
23. Uso de un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 ó una suspensión de acuerdo con la reivindicación 22 como sustancia de carga o pigmento, aunque no en la producción o procesado de papel térmico, cuando las partículas de pigmento y/o sustancia de carga son partículas de pigmento y/o sustancia de carga orgánicas.
24. Uso de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizado porque el compuesto se usa en la fabricación de papel, preferentemente en cantidades del 0,5 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso, basándose en el peso total del papel, y se usa en el acabado del papel, especialmente en el recubrimiento de papel, preferentemente en cantidades de 0,5 a 100 g/m², preferentemente de 2 a 50 g/m², de forma especialmente preferente de 5 a 25 g/m² por cada cara de papel y/o se usa en el recubrimiento previo, el recubrimiento intermedio, el recubrimiento superior y/o un recubrimiento sencillo, y el papel se recubre por una o ambas caras y uno o más de los recubrimientos contiene el compuesto en una o ambas caras, en donde el papel puede ser papel calandrado o sin calandrado.
25. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 23 ó 24, caracterizado porque el compuesto se usa para modificar o controlar el volumen de poros del papel o el recubrimiento.
26. Uso de un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, ó una suspensión de acuerdo con la reivindicación 22, en pinturas, plásticos, o compuestos selladores.
27. Uso de un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 ó una suspensión de acuerdo con la reivindicación 22, como medios auxiliares de filtración en forma de una capa de filtración, opcionalmente en un material de vehículo natural y/o sintético tal como algodón, celulosa, y fibras de poliamida.
28. Medios auxiliares de filtración que comprenden un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 ó una suspensión de acuerdo con la reivindicación 22.
29. Sustancia de carga o suspensión de la misma que comprende un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 o una suspensión de acuerdo con la reivindicación 22, respectivamente.
30. Pigmento o suspensión del mismo que comprende un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 ó una suspensión de acuerdo con la reivindicación 22, respectivamente.
31. Colorante de recubrimiento que comprende un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 ó una suspensión de acuerdo con la reivindicación 22, en donde el colorante de recubrimiento tiene preferentemente un contenido de sólidos de 25 a 75% en peso de sólidos, más preferentemente de 30 a 60% en peso, de forma especialmente preferente de 30 a 40% en peso de sólidos, y/o la cantidad de compuesto, basada en el contenido total de sólidos en el colorante de recubrimiento, es de 3 a 97% en peso, preferentemente de 10 a 90% en peso, de forma especialmente preferente 85±10% en peso.
32. Uso de un copolímero según se define en la reivindicación 1, para recubrimiento por lo menos parcial de partículas inorgánicas y/u orgánicas de pigmento y/o sustancia de carga según se define en la reivindicación 1, con una composición que comprende partículas de carbonato de calcio según se define en la reivindicación 1.
33. Uso de acuerdo con la reivindicación 32, caracterizado porque el copolímero comprende, como monómeros, ácido adípico, N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorhidrina.

Fig. 1

5

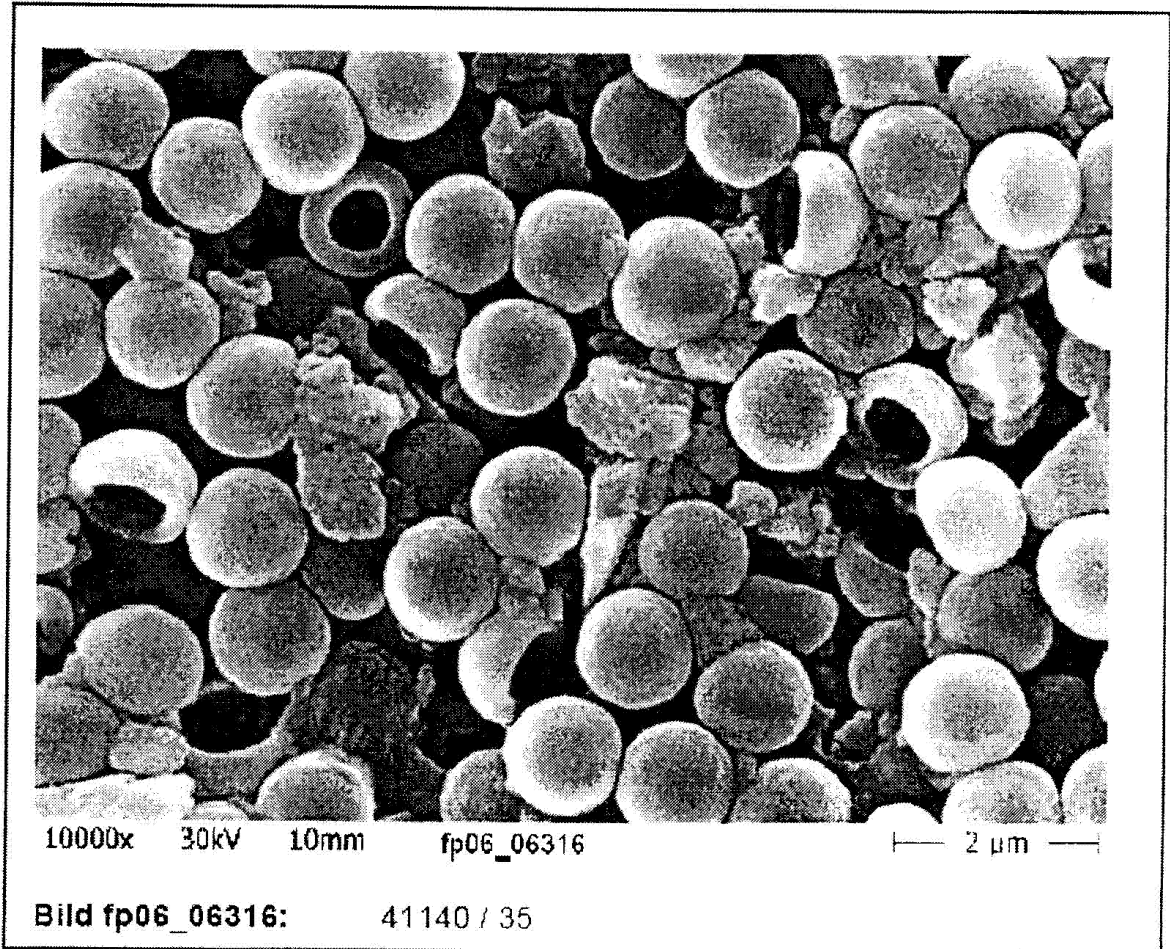


Fig. 2

5

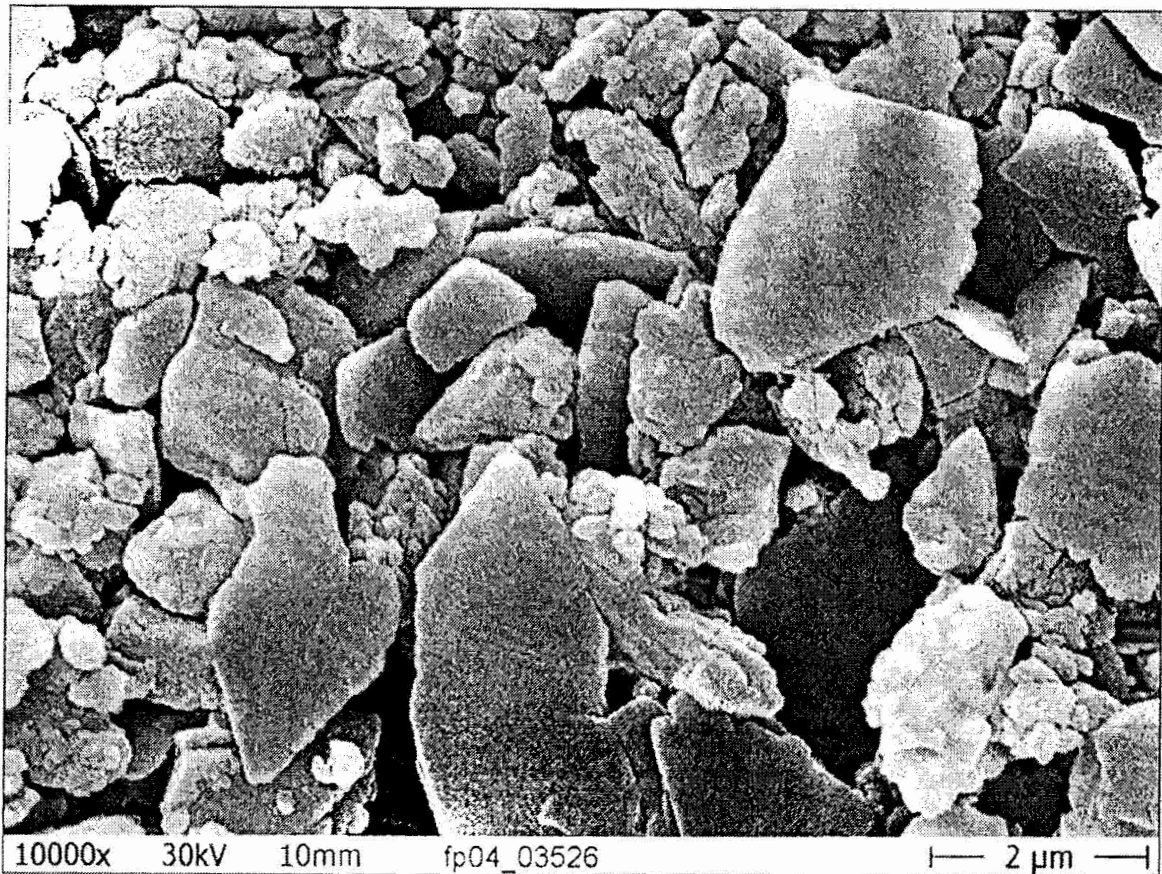


Fig. 3

5

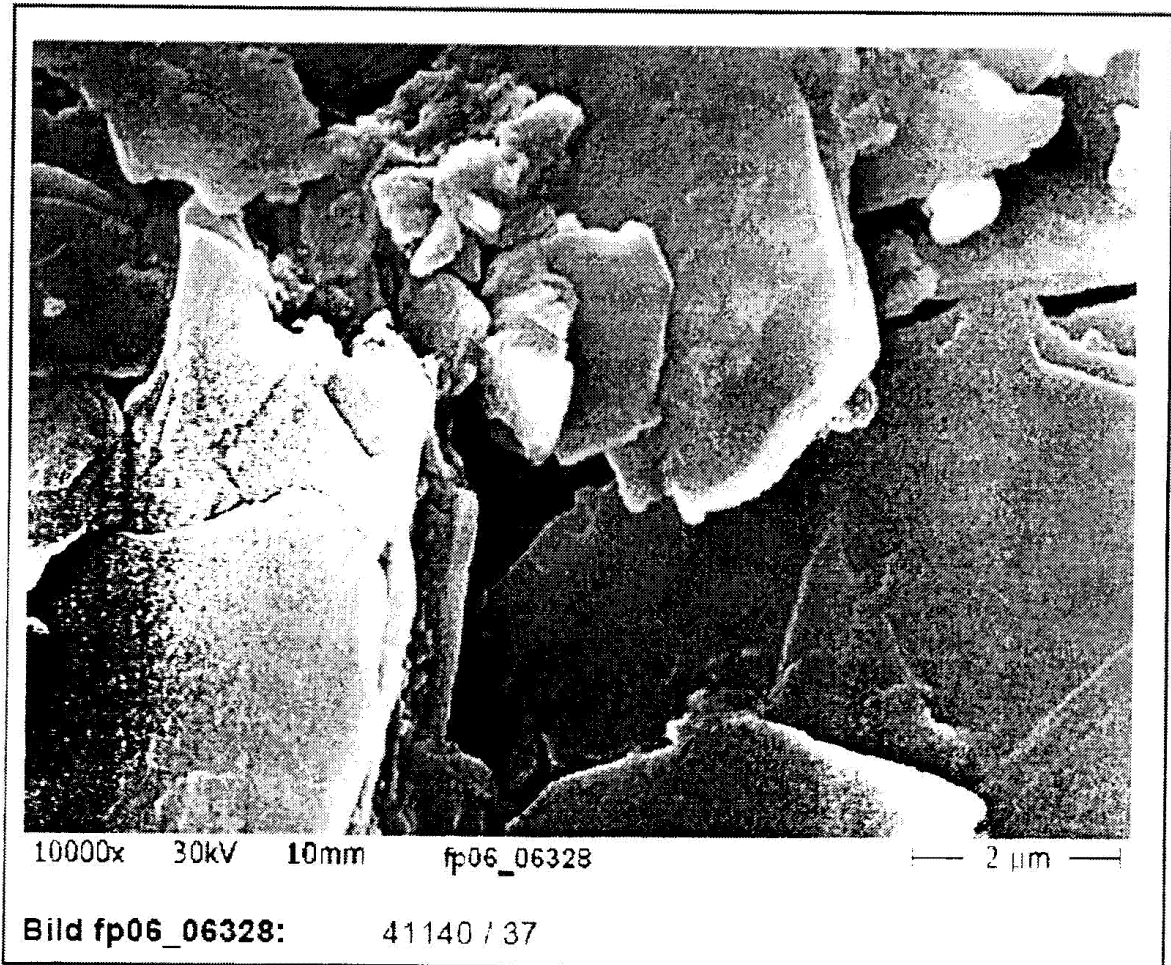


Fig. 4

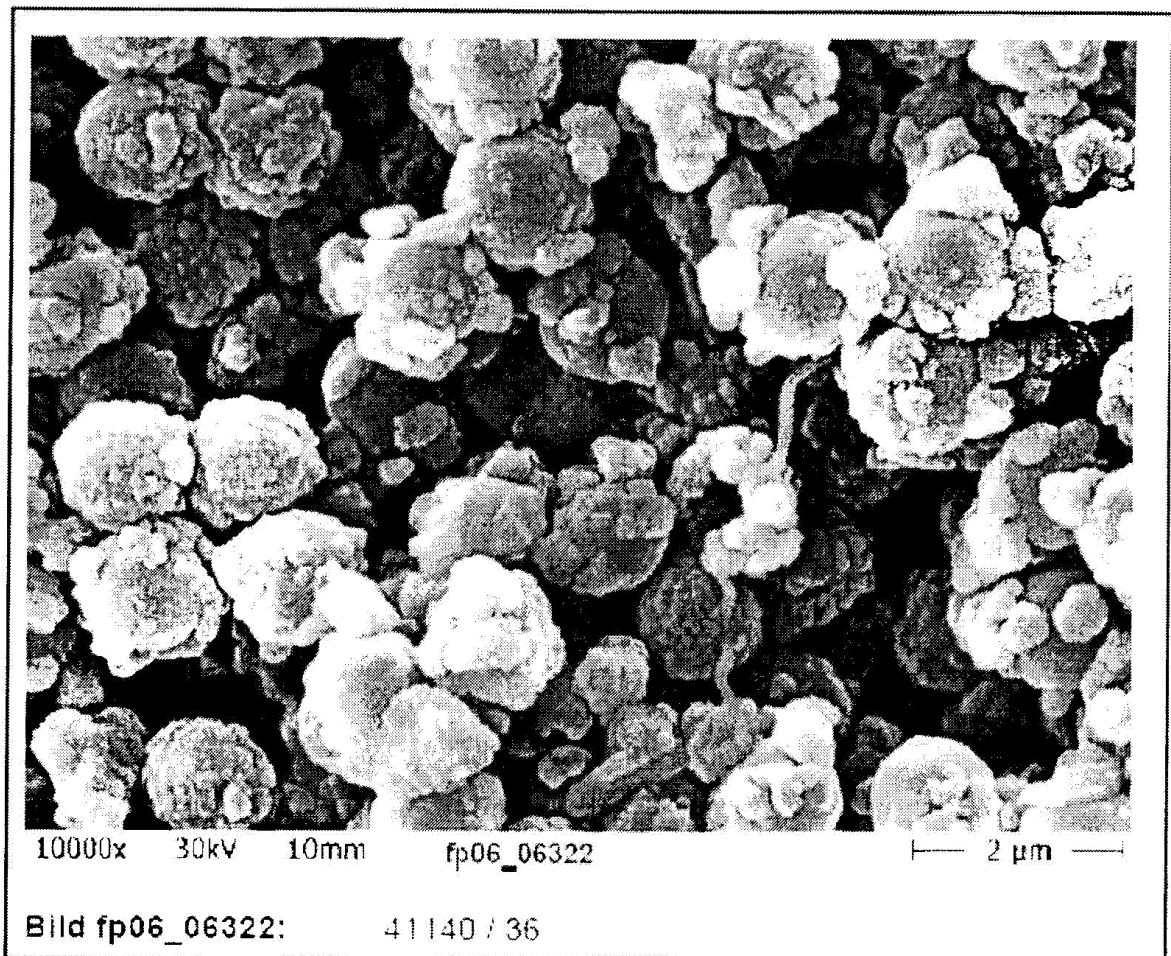


Fig. 5

5

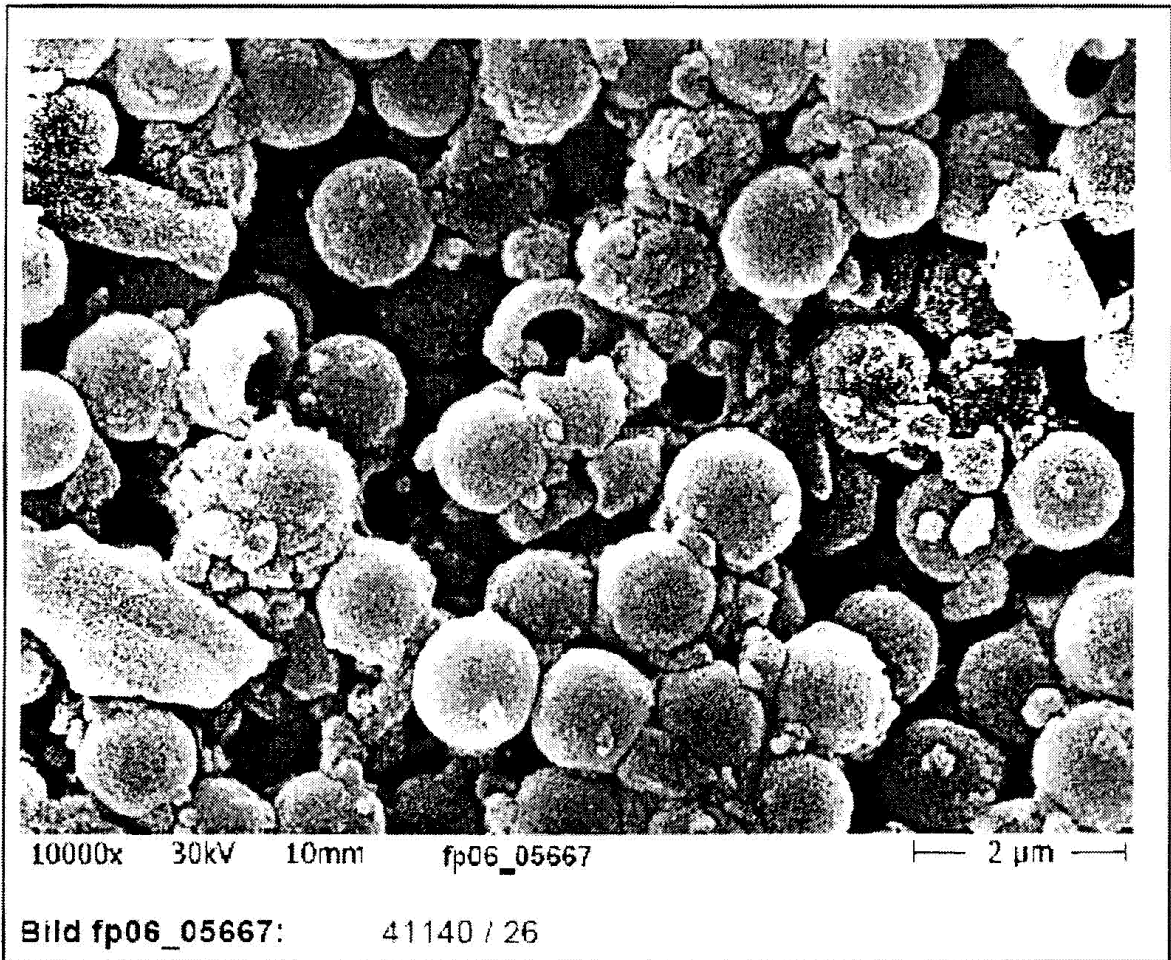


Fig. 6

5

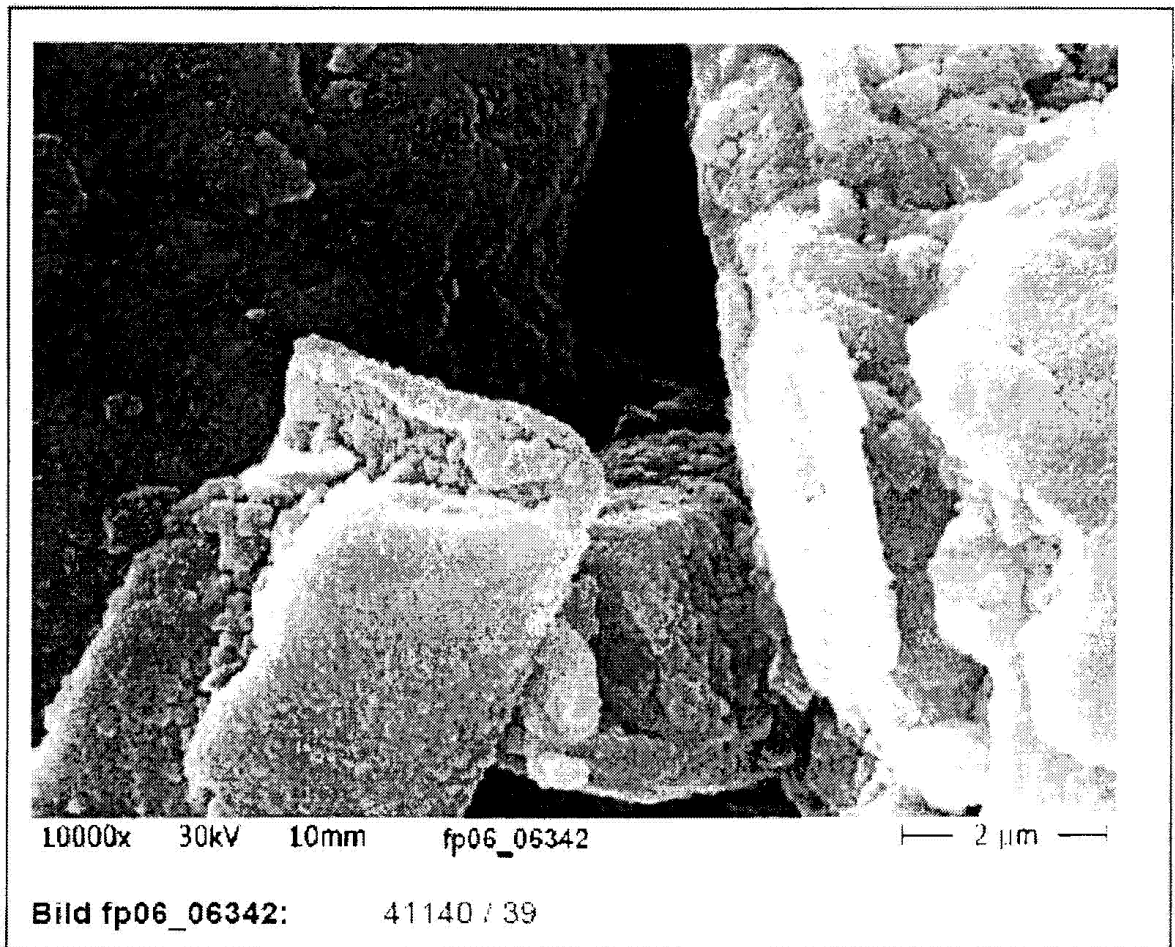


Fig. 7

5

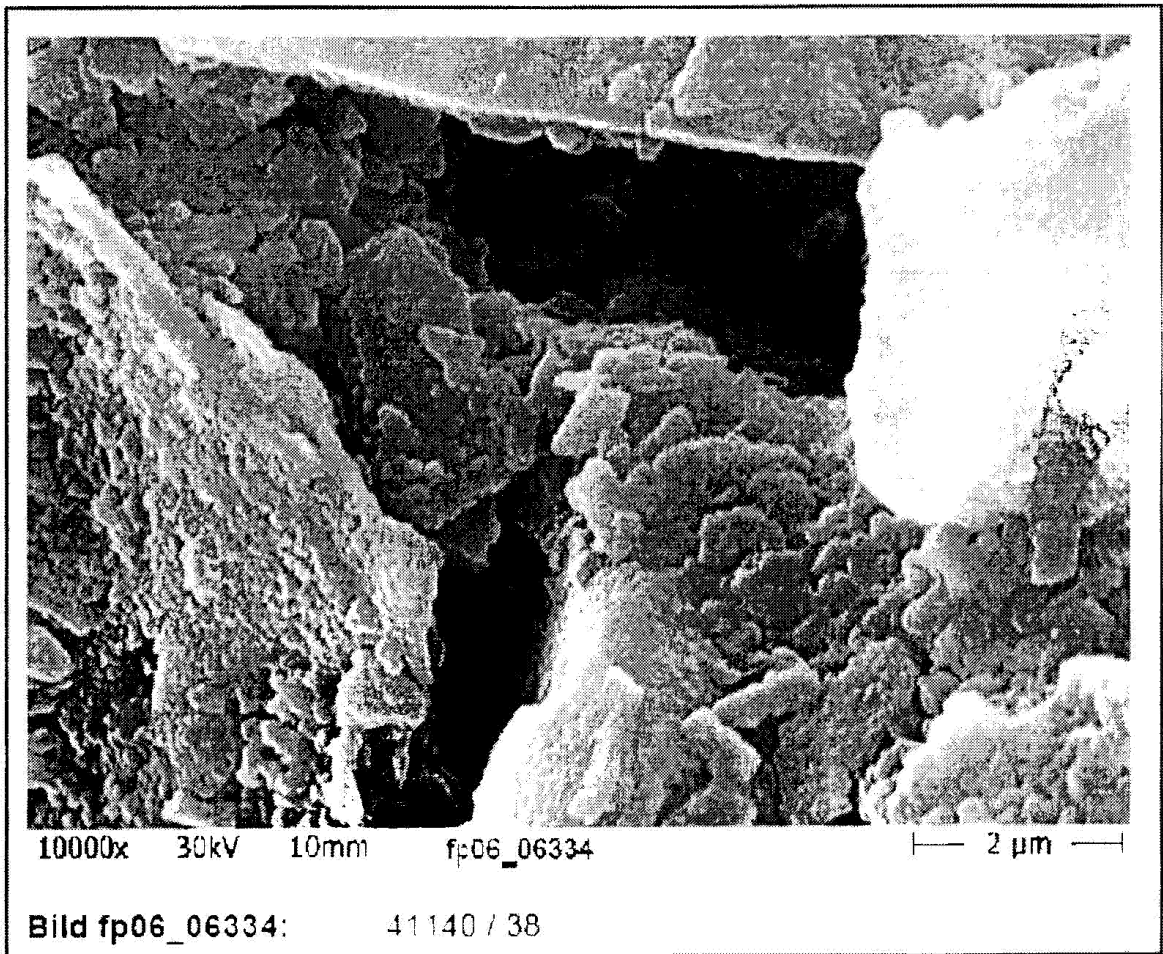


Fig. 8

5

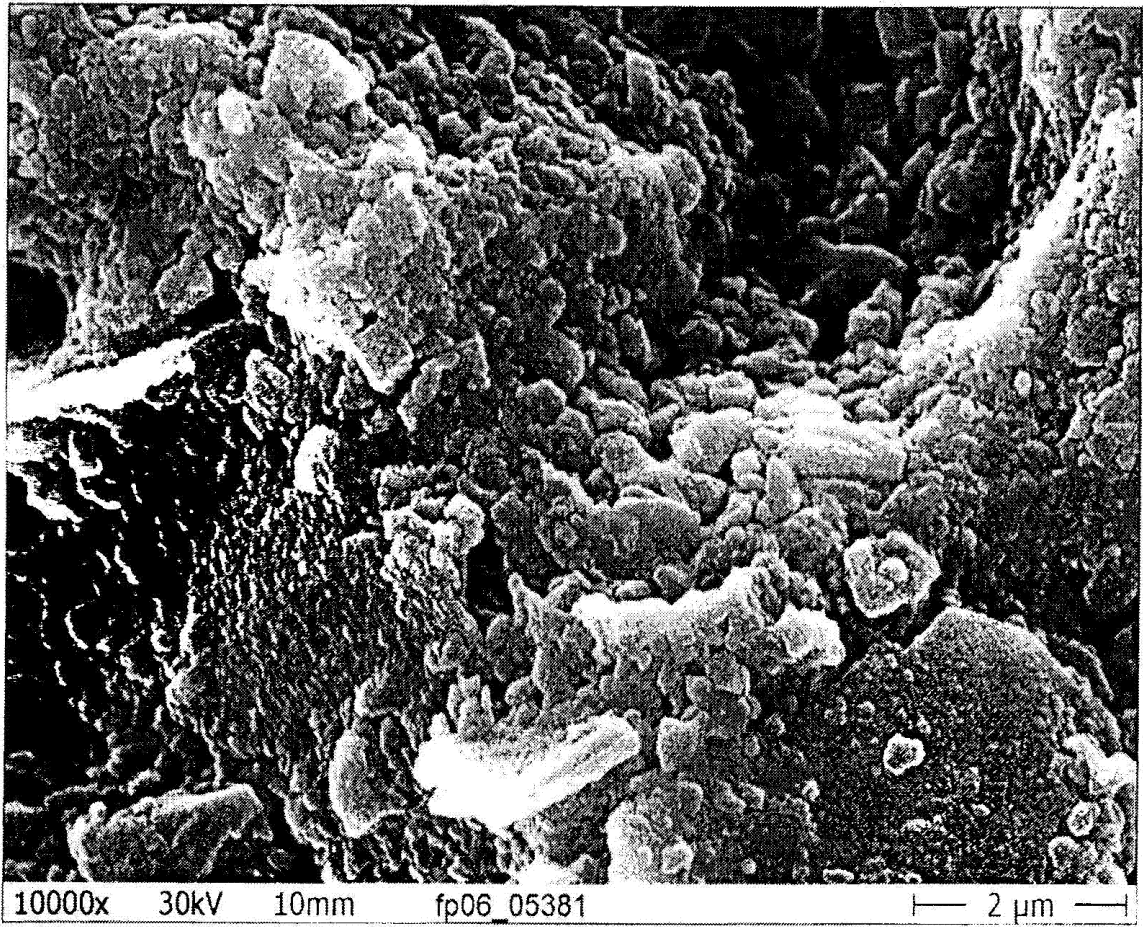


Fig. 9

