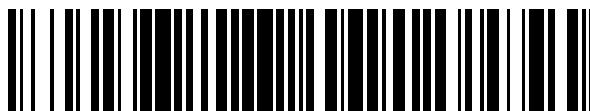


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 431**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

D21H 19/36 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

D21H 19/44 (2006.01)

C09C 3/00 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08859363 .7**

96 Fecha de presentación: **11.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2222778**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **Compuestos de micropartículas inorgánicas que tienen una superficie fosfatada y nanopartículas de carbonato alcalino térreo**

30 Prioridad:
12.12.2007 DE 102007059681
19.12.2007 US 8207 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.11.2012

73 Titular/es:
OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)
BASLERSTRASSE 42
4665 OFTRINGEN, CH

72 Inventor/es:
GANE, PATRICK A.C.;
BURI, MATTHIAS;
BLUM, RENÉ VINZENZ y
RIDGWAY, CATHERINE JEAN

74 Agente/Representante:
MIR PLAJA, Mireia

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).

ES 2 391 431 T3

DESCRIPCIÓN

Compuestos de micropartículas inorgánicas que tienen una superficie fosfatada y nanopartículas de carbonato alcalino térreo

5 La presente invención se refiere a compuestos, que comprenden micro pigmentos o sustancias de carga inorgánicos que tienen una superficie fosfatada en forma de micropartículas, cuya superficie está recubierta al menos parcialmente con partículas finamente divididas de carbonato alcalino térreo de orden nanométrico por medio de aglutinantes, a un
10 método para la producción de dichos compuestos, suspensiones (*slurries*) acuosas de los mismos y a su uso en la fabricación de papel y/o el acabado 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 las micropartículas con nanocarbonato alcalino térreo.

15 Se conocen pigmentos y/o sustancias de carga basados en partículas de carbonato de calcio de orden nanométrico (las denominadas "nanopartículas") y los mismos se utilizan en numerosas aplicaciones que incluyen aplicaciones en papel, pintura y plástico. También se conocen pigmentos y sustancias de carga inorgánicos de orden micrométrico (las denominadas "micropartículas") tales como partículas minerales inorgánicas, por ejemplo, pigmentos y sustancias de carga basados en carbonato de calcio, dolomita, caolín, talco o mica, y los mismos se utilizan en aplicaciones idénticas o similares.

20 Asimismo, son conocidas partículas fosfatadas de pigmentos y/o sustancias de carga basadas en carbonato de calcio natural, las cuales son ventajosas en particular debido a su bajo peso en comparación con las correspondientes partículas de carbonato no fosfatadas. En calidad de sustancias de carga y/o pigmentos de recubrimiento en la fabricación de papel, producen, por ejemplo, un mayor volumen de páginas con el mismo peso. Además, son más blandas que las correspondientes partículas no fosfatadas y por consiguiente se pueden aplanar por prensado, por
25 ejemplo, en el calandrado, lo cual conduce a un mayor brillo de la superficie del papel. Esto es extremadamente importante con papel recubierto tal como el papel para fotograbado y offset así como el papel no recubierto, por ejemplo, papel supercalandrado (SC).

30 Los documentos EP 0 838 430 A1, EP 0 838 494 A1, EP 0 950 686 A1 y US 6.482.881, por ejemplo, describen partículas finas que constan o bien completamente de hidroxiapatita porosa petaloide o bien de carbonato de calcio y con su superficie recubierta con hidroxiapatita petaloide, así como su producción y uso como aditivos en resinas sintéticas o como dispersantes y/o estabilizantes inorgánicos en polímeros.

35 Además, los documentos EP 1 201 708 A1 y US 6.482.881 describen compuestos de partículas de hidroxiapatita porosa petaloide sobre cuya superficie se aplica como recubrimiento un componente de fosfato de calcio.

40 Sin embargo, dichos sistemas petaloideos a menudo presentan desventajas debido a su estructura porosa. Con frecuencia son solamente metaestables y se desintegran con facilidad, lo cual conduce a un cambio en la opacidad, el brillo y la blancura. Además, el volumen de absorción para aditivos y agentes auxiliares, por ejemplo, disolventes, tales como aquellos que se utilizan en la impresión, por ejemplo, es muy elevado.

45 Los documentos EP 1 149 136 A1 y EP 1 603 977 A1 también describen carbonatos de calcio de superficie modificada, en donde la superficie se modifica bajo la influencia de dióxido de carbono y ácidos, por ejemplo, ácido fosfórico. La desventaja de estas estructuras es su elevada capacidad de absorción y por consiguiente la absorción de aditivos es demasiado alta.

50 En aquellos casos en los que pigmentos y/o sustancias de carga esencialmente ventajosos tienen ciertas propiedades negativas en algunas aplicaciones, un planteamiento para superar estas desventajas en el estado de la técnica ha consistido en utilizar mezclas de pigmentos y/o sustancias de carga para controlar estas propiedades.

Se han usado, por ejemplo, mezclas de nanopartículas y micropartículas de composiciones químicas idénticas o diferentes en aplicaciones en papel y plástico, puesto que las mismas tienen ciertas propiedades diferentes, cuya combinación es ventajosa para comunicar al producto final, por ejemplo, papel, las propiedades deseadas.

55 Mezclas de dichas sustancias se usan, por ejemplo, como pigmentos o como sustancias de carga en la fabricación de papel, aunque también en particular 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 para mejorar las propiedades de la capacidad de impresión. Se sabe que las propiedades de dichas micropartículas y nanopartículas pueden combinarse ventajosamente con respecto a su retención en la fabricación del papel y en la "contención" ("holdout") del recubrimiento
60 en el acabado del mismo, por ejemplo, el recubrimiento del papel. Aquellos expertos en la materia entienden que la "contención" del recubrimiento se refiere a si el recubrimiento se mantiene en la superficie del papel en la operación de recubrimiento o si 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.

Desafortunadamente, cuando se usan mezclas de dichas micropartículas y nanopartículas en aplicaciones de este tipo, con frecuencia se produce una separación no deseada de componentes, denominada segregación, y la misma está asociada, por ejemplo, a una distribución irregular del recubrimiento en el eje Z y por lo tanto una impresión irregular sobre el papel. El término "segregación" se refiere al proceso de separación de diferentes elementos en un área de observación con una tendencia a una distribución espacial de los elementos de acuerdo con ciertas propiedades.

La segregación de mezclas de pigmentos y/o sustancias de carga, por ejemplo, da como resultado un volumen de poros diferente en el recubrimiento en el acabado del papel por recubrimiento, debido a que las nanopartículas libres llegan a segregarse de las micropartículas y, de este modo, modifican los poros del papel y/o el recubrimiento, lo cual es importante en particular cuando, en la impresión subsiguiente, el recubrimiento debería absorber un cierto volumen de líquido de la tinta de impresión.

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

Una técnica ampliamente usada para la producción de dichas mezclas de pigmentos o sustancias de carga se describe por ejemplo en la publicación de solicitud de patente alemana DE 33 12 778 A1, 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.

No obstante, dichas mezclas, en las condiciones de la fabricación de papel, habitualmente se ven sometidas a segregación debido a que con frecuencia las uniones entre los componentes de la mezcla no pueden resistir estas condiciones.

Por ello, se han desarrollado métodos adicionales para fabricar compuestos tales que se basan en la reticulación entre las partículas de pigmentos, en donde se forman cavidades internas adicionales que deberían mejorar las propiedades ópticas de las sustancias de carga de pigmentos.

El documento WO 92/08755 describe un método para la formación de compuestos de pigmentos porosos agregados químicamente, en los cuales se prepara una suspensión (*slurry*) acuosa de partículas minerales, por ejemplo, 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 precipitar la sal de calcio del polímero en los floculos minerales y así producir agregados de las partículas minerales, que están unidos mediante la sal de calcio de los polímeros 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, por ejemplo, hidróxido de calcio, se forman intermediarios alcalinos y los mismos pueden tener un efecto negativo, 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 conduce a la incorporación obligatoria de otro pigmento, concretamente el carbonato de calcio precipitado formado por neutralización. Los agregados floculados en general pueden provocar problemas en aplicaciones con 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 debía lograrse originalmente se ve afectado y modificado, por un lado, por la floculación y, por otro lado, por el PCC así formado.

El documento US 5.449.402 describe partículas de pigmento modificadas funcionalmente que se producen al mezclar un pigmento floculado, tal como carbonato de calcio, con una sustancia reguladora que presenta una carga opuesta a la 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 en álcali, y partículas orgánicas no filmógenas que se unen electrostáticamente a las partículas de pigmento cuando se mezclan con ellas.

La patente US 5.454.864, la patente US 5.344.487 y el documento EP 0 573 150 también describen compuestos de pigmentos cuya producción se basa en fuerzas de atracción electrostática entre las partículas portadoras y las partículas de recubrimiento. Sin embargo, el uso de dichos compuestos puede resultar problemático en las aplicaciones respectivas debido a 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 anteriormente. Adicionalmente, la partícula interna consta de una composición mineralógica muy especial de feldespatos formados calcinando carbonato de calcio y caolín.

El documento WO 96/32448 describe un método para producir pigmentos de carbonato de calcio estructurados, para el recubrimiento de papel mediante la agregación selectiva de partículas de carbonato de calcio aniónicamente dispersas

- finas y ultrafinas por medio de un agente de agregación catiónico. Los agentes de agregación que se describen en la presente pueden contener, entre otros, poliDADMAC (cloruro de polidialildimetilamonio), sales de cationes divalentes y trivalentes o poliaminoamida-epiclorhidrina. No se menciona el recubrimiento específico de nanopartículas de una especie sobre micropartículas de otra especie con una superficie químicamente diferente. En cambio, la publicación afirma que las partículas de la misma especie se agregan consigo mismas utilizando una variedad de diferentes medios auxiliares químicos, lo cual hace que aumente el tamaño de las partículas resultantes. Un aumento en el tamaño de las partículas primarias, según se describe en este documento, puede a su vez conducir a un cambio no deseado en las propiedades originales del pigmento.
- Las solicitudes no publicadas de patente alemana DE 10 2006 026 965 y DE 10 2007 004 124 describen compuestos que comprenden pigmentos y/o sustancias de carga inorgánicos y/u orgánicos en forma de micropartículas, cuya superficie se recubre por lo menos parcialmente con partículas de carbonato de calcio y/o partículas de dolomita finamente divididas de orden nanométrico por medio de aglutinantes, un método para la producción de dichos compuestos, suspensiones (*slurries*) acuosas de los mismos y su uso en la fabricación de papel o en el sector de la producción de pinturas y plásticos, así como el uso de los aglutinantes para recubrir las micropartículas con nanocarbonato de calcio y/o nanodolomita. No obstante, estos compuestos presentan la desventaja de ser comprimibles de manera deficiente y por lo tanto no se pueden aplanar por prensado en grado suficiente en el calandrado, lo cual conduce a un brillo inferior de la superficie del papel.
- De este modo, en el estado de la técnica se ha tenido conocimiento de una serie de mezclas y compuestos que se utilizan para controlar ciertas propiedades de los pigmentos y/o sustancias de carga. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe cómo superar las desventajas de los carbonatos fosfatados mencionados anteriormente, los cuales son particularmente ventajosos en lo que respecta a su peso pero por otra parte provocan una absorción de disolvente muy elevada, por ejemplo, en la industria de la pintura, debido al área de superficie tan grande (C.J. Ridgway, P.A.C. Gane, J. Schoelkopf: "Modified Calcium Carbonate Coatings With Rapid Absorption and Extensive Liquid Uptake Capacity", *Colloids and Surfaces A*, vol. 236, n.º 1, págs. 91-102 (2004)).
- Además, aparecen problemas con varios de los compuestos antes mencionados, tales como aglomeración de los componentes individuales consigo mismos o con el compuesto entre sí para formar partículas mucho más grandes.
- El objetivo de la presente invención consiste de este modo en proporcionar compuestos de pigmentos y/o sustancias de carga así como suspensiones acuosas de los mismos, los cuales no solamente presenten buenas propiedades ópticas, por ejemplo, con respecto a la opacidad y a la blancura, buenas propiedades de impresión y que se vean sometidos a una segregación reducida o inexistente bajo las condiciones de procesamiento en las que se utilizan, sino que también presenten en particular una baja absorción de disolvente con una mayor compresibilidad en el calandrado para producir un mayor brillo de la superficie del papel.
- Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un método para producir dichos compuestos, el uso de los compuestos de la invención en la fabricación de papel, la producción de pinturas o plásticos y el uso de aglutinantes especialmente seleccionados en el recubrimiento de micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga con nanopartículas de carbonato alcalinotérreo.
- Las características definidas en las reivindicaciones independientes sirven para lograr estos objetivos.
- A partir de las reivindicaciones dependientes y de la siguiente descripción se derivan realizaciones ventajosas de la presente invención.
- El objetivo de la invención se logra a través de un compuesto que comprende micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga inorgánicos que tienen una superficie fosfatada recubierta al menos parcialmente con una composición que comprende nanopartículas de carbonato alcalinotérreo por medio de un aglutinante.
- La superficie porosa de las micropartículas de tipo plaqueta se recubre con nanopartículas de carbonato alcalinotérreo por medio del aglutinante, lo cual conduce, entre otras cosas, al llenado y/o cobertura parcial de los poros de la estructura de tipo plaqueta, en particular petaloide, y de este modo a una optimización de la estructura de los poros conjuntamente con el aislamiento parcial del vacío interior, es decir, a una reducción en el volumen de poros y/o en el diámetro de entrada de los poros y por consiguiente a una reducción en la absorción de líquidos.
- Sin embargo los compuestos resultantes son muy blandos y por consiguiente se pueden prensar de forma muy plana, por ejemplo, en el calandrado, sin desintegrarse, lo cual conduce a un incremento en el brillo de la superficie del papel tratado con el compuesto.
- El aglutinante consta de un copolímero que comprende uno o más ácidos dicarboxílicos como monómeros y uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epiclorhidrina.

De acuerdo con la invención, el diámetro equivalente esférico de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga de superficie fosfatada es principalmente de orden micrométrico, mientras que el diámetro equivalente esférico de las nanopartículas de carbonato alcalinotérreo utilizadas para el recubrimiento es principalmente de orden nanométrico.

- 5 De acuerdo con la presente invención, una partícula de orden nanométrico se define como una partícula que tiene un diámetro equivalente esférico inferior o igual a 200 nm.

10 De acuerdo con la invención una micropartícula se define como una partícula que tiene un diámetro equivalente esférico de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 100 µm, en particular de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 25 µm.

15 El denominado diámetro equivalente esférico es una medida del tamaño de una partícula con forma irregular. Se calcula a partir de una comparación de una propiedad de la partícula irregular con una propiedad de una partícula conformada de modo regular. Dependiendo de la elección de la propiedad que se utiliza para la comparación, se efectúa una distinción entre diámetros equivalentes diferentes. 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 y su distribución en esta invención se determinan a través del método de sedimentación, es decir, un análisis de sedimentación en el campo gravimétrico utilizando un Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, Estados Unidos. Aquellos expertos en la materia se encuentran familiarizados con este método y este dispositivo, los cuales se utilizan en todo el mundo para determinar el grado de finura de sustancias de carga y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa del 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron mediante la utilización de un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

25 El aglutinante de la invención tiene propiedades de unión especialmente buenas en combinación con las micropartículas de superficie fosfatada y las composiciones de nanocarbonato alcalinotérreo. De este modo una gran porción de la composición de nanocarbonato alcalinotérreo utilizada se encuentra permanentemente unida a la superficie de las micropartículas de superficie fosfatada, lo cual conduce a una estructura mejorada en la utilización del compuesto y de este modo permite la optimización del volumen de poros para la aplicación particular. El recubrimiento y/o llenado de
30 poros y/o espacios intermedios de la estructura petaloide en las micropartículas con la composición de nanocarbonato alcalinotérreo provoca de este modo una reducción en el área superficial y/o volumen de poros y/o diámetro de los poros específicos y de este modo provoca una absorción reducida de disolventes.

35 En una realización preferida, los materiales de partida para producir las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga inorgánicos de superficie fosfatada se seleccionan del grupo que comprende carbonato de calcio molido (GCC; carbonato de calcio molido) natural, carbonato de calcio precipitado (PCC; carbonato de calcio precipitado) natural y/o sintético, carbonatos mixtos tales como dolomita y mezclas de los mismos cuyas superficies se fosfatan antes de su uso en el compuesto de la invención.

40 El nanocarbonato alcalinotérreo utilizado para el recubrimiento también se selecciona preferentemente del grupo que comprende carbonato de calcio molido (GCC; carbonato de calcio molido) natural, carbonato de calcio precipitado (PCC; carbonato de calcio precipitado) natural y/o sintético, carbonatos mixtos tales como dolomita y mezclas de los mismos, pero que no son de superficie fosfatada.

45 Se utiliza de forma especialmente preferente GCC, en particular de mármol, caliza y/o creta, que contiene preferentemente al menos un 95% en peso, en particular más del 98% en peso de carbonato de calcio. Se puede utilizar GCC como materia prima para la producción de micropartículas así como nanopartículas de pigmentos y/o sustancias de carga de superficie fosfatada. Es especialmente ventajoso el uso como materia prima para las micropartículas así como nanopartículas de pigmentos y/o sustancias de carga de superficie fosfatada.

50 Si se utiliza GCC y/o PCC como micropartículas y/o como nanopartículas de pigmentos y/o sustancias de carga, el mismo tiene preferentemente una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica. Cuando se utiliza como materia prima para la producción de micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga de superficie fosfatada, es especialmente ventajosa la estructura cristalina calcítica.

55 En una realización preferida, el GCC y/o PCC puede contener un componente de isótopo ^{14}C que tiene una velocidad de desintegración preferentemente de 1 a 890 desintegraciones por hora por gramo, con especial preferencia de 10 a 450 desintegraciones por hora por gramo, para su uso como micropigmento a fosfatar así como para su uso como nanopartículas. Dichos carbonatos se describen, por ejemplo, en el documento WO 2006/123235.

60 Se entiende que la dolomita de acuerdo con la presente invención es roca dolomítica. La roca dolomítica es una roca de carbonato especial que consta principalmente de mineral de dolomita, es decir, un mineral de carbonato de calcio-magnesio con la composición química $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (" $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ "). El mineral de dolomita contiene al menos un

30% en peso de MgCO_3 , preferentemente más del 35% en peso, más del 40% en peso de MgCO_3 , idealmente de un 45 a un 46% en peso de MgCO_3 .

5 La roca dolomítica es más dura y más frágil que la caliza, la cual consta principalmente de carbonato de calcio, CaCO_3 , y tiene una densidad más elevada. Se diferencia de esta última en particular por el hecho de que la dolomita apenas sí reacciona cuando se trata con ácido frío, mientras que la caliza entra en efervescencia y se disuelve (formando CO_2).

10 Con la nanodolomita que se utiliza para el recubrimiento de acuerdo con la presente invención, se prefiere especialmente el uso de roca dolomítica natural molida que contiene al menos un 50% en peso de mineral de dolomita, preferentemente más del 75% en peso de mineral de dolomita, con más preferencia más del 90% en peso y con especial preferencia más del 98% en peso de mineral de dolomita.

15 Las dolomitas especialmente adecuadas de acuerdo con la presente invención incluyen aquellas que se encuentran en Europa, por ejemplo, Noruega o América del Sur, por ejemplo. Se prefiere especialmente la dolomita del suroeste de Noruega de la región de los alrededores de Bergen.

20 La superficie de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga se fosfata antes de que las partículas se utilicen en los compuestos de acuerdo con la presente invención, es decir, se hacen reaccionar con compuestos de fósforo tales como ácido fosfórico. La superficie de los carbonatos modificada resultante incluye preferentemente fosfatos de calcio seleccionados del grupo que comprende hidrógenofosfato de calcio, OCP (fosfato octacálcico), HAP (hidroxiapatita) y mezclas de los mismos.

25 La fosfatación produce esencialmente la formación de una estructura superficial dúctil petaloide de las partículas y por consiguiente logra una reducción en el peso del micro pigmento y/o sustancia de carga y de este modo también en el peso del compuesto y el medio en el cual se utiliza el mismo, por ejemplo, un papel que contenga el compuesto como sustancia de carga.

30 Una estructura de superficie de tipo petaloide y/o plaqueta de acuerdo con la presente invención significa que la superficie de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga tiene una estructura fina de tipo plaqueta después de haberse fosfatado. Esto significa que sobre la superficie está dispuesta una pluralidad de laminillas. De forma preferente se extienden esencialmente en sentido vertical hacia el exterior de la superficie, pero también pueden estar dispuestas parcialmente de manera tangencial a la superficie.

35 La impresión en conjunto de dichas partículas que tienen una superficie de tipo plaqueta se asemeja al florecimiento de una rosa, en donde las laminillas están dispuestas como las hojas de la flor en la superficie.

40 La fosfatación de la superficie del carbonato puede en general tener lugar mediante la reacción del pigmento que contiene carbonato con ácido fosfórico o ácido fosfórico y uno o más proveedores adicionales moderadamente fuertes a fuertes de iones H_3O^+ .

La fosfatación de acuerdo con los métodos de producción según se describe en los documentos WO 00/39222 A1 y WO 2004/083316 A1, a los cuales se hace referencia explícitamente en la presente como parte de la descripción, se lleva a cabo de forma especialmente ventajosa de acuerdo con la presente invención.

45 En consecuencia, los pigmentos y/o sustancias de carga que contienen carbonato se tratan con una combinación de uno o más proveedores moderadamente fuertes a fuertes de iones H_3O^+ y dióxido de carbono gaseoso. Los ácidos fuertes se seleccionan preferentemente de ácidos que tienen un pKa inferior o igual a 0 (a 22°C) y con especial preferencia se seleccionan del grupo consistente en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y mezclas de los mismos. Los ácidos moderadamente fuertes se seleccionan preferentemente de ácidos con un pKa entre 0 y 2,5 (a 22°C) y con especial preferencia del grupo consistente en H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , ácido oxálico o mezclas de los mismos.

Las etapas del proceso esenciales comprenden:

55 a) el tratamiento de las partículas de pigmentos y/o las partículas de sustancias de carga en forma de una suspensión acuosa mediante la adición de ácido fosfórico a la suspensión;

b) el tratamiento de las partículas de pigmentos y/o de sustancias de carga con dióxido de carbono gaseoso, lo cual puede tener lugar como parte del tratamiento con ácido, en paralelo con el tratamiento con ácido o después de ello.

60 En una realización preferida, además:

c) el pH se incrementa hasta más de 6,0, preferentemente más de 6,5, con más preferencia más de 7,0, en particular más de 7,5 (todos medidos a 20°C) después de 1 a 10 horas, preferentemente 1 a 5 horas después de la terminación de las etapas a) y b) sin la adición de una base o inmediatamente después de las etapas a) y b) mediante la adición

de una base tal como hidróxidos alcalinos, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio y/o hidróxidos alcalinotérreos, por ejemplo, hidróxido de calcio o de magnesio, preferentemente hidróxido de calcio y/o dolomita apagada.

5 El contenido de sólidos de la suspensión acuosa de las partículas de pigmentos y/o sustancias de carga puede ser de modo ventajoso de 1 a 80% en peso, preferentemente 3 a 60% en peso, 5 a 50% en peso, en particular 10 a 40% en peso, por ejemplo, 15 a 30% en peso, sobre la base del peso de la suspensión.

10 El tratamiento de acuerdo con la etapa a) preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de 50°C a 95°C, con más preferencia 60°C a 75°C.

El dióxido de carbono gaseoso proviene o bien de la reacción del ácido con la superficie de las partículas de pigmentos y/o sustancias de carga en la etapa b) o bien de una fuente externa o bien de ambas.

15 Las etapas a) y b) se pueden repetir varias veces, en donde la etapa b) preferentemente dura hasta 10 horas, por ejemplo, de 2 a 6 horas.

20 El dióxido de carbono gaseoso se adiciona a la suspensión en una concentración tal que la relación en volumen de suspensión a dióxido de carbono gaseoso se encuentra preferentemente entre 1:0,05 y 1:20, con más preferencia entre 1:0,05 y 1:5. En particular la relación en volumen se encuentra entre 1:1 y 1:20, con más preferencia entre 1:0,5 y 1:10 en la etapa a) y entre 1:0,05 y 1:1 en la etapa b).

25 La relación molar de ácido fosfórico a carbonato contenido en las partículas de pigmentos y/o sustancias de carga se encuentra preferentemente entre 0,05 y 4, con más preferencia entre 0,1 y 2, en particular entre 0,25 y 1.

30 Por otra parte, en una realización especialmente preferida, las etapas a) y/o b) se llevan a cabo en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende silicatos de aluminio, silicatos de calcio, silicatos de una sal monovalente tales como silicatos de sodio, de potasio o de litio, dióxidos de silicio sintéticos, hidróxido de aluminio, aluminato de sodio o de potasio, óxido de magnesio o mezclas de los mismos. Estos componentes pueden ser adicionados a la suspensión acuosa de partículas de pigmentos y/o sustancias de carga antes de la adición del ácido y/o del dióxido de carbono gaseoso o cuando la reacción con el ácido y/o el dióxido de carbono ya ha comenzado.

35 Las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga con superficie tratada se pueden hacer reaccionar además en suspensión, opcionalmente con estabilización con uno o más dispersantes aniónicos o catiónicos, por ejemplo, ácido poliacrílico. Sin embargo, también pueden ser secadas y procesadas adicionalmente en forma de gránulos o polvo.

40 Los micro pigmentos y/o sustancias de carga de superficie fosfatada resultantes tienen típicamente un área superficial específica de 5 m²/g a 200 m²/g, preferentemente 20 m²/g a 80 m²/g, e incluso con más preferencia 30 m²/g a 60 m²/g, medida bajo nitrógeno a través del método BET de acuerdo con la ISO 9277.

45 Las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga fosfatadas tienen preferentemente una estructura esencialmente de tipo plaqueta, en particular una estructura petaloide, es decir, que se asemeja a las hojas de una flor. Las micropartículas que tienen una superficie de tipo plaqueta han demostrado que son especialmente ventajosas puesto que son muy adecuadas para el calandrado debido a la estructura de su superficie. Se comprende que las partículas que tienen una estructura de superficie "de tipo plaqueta" son partículas que tienen una estructura petaloide sobre la superficie, y una relación de longitud a anchura y/o altura es >1.

50 En una realización preferida, el diámetro equivalente de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga antes de la fosfatación se encuentra esencialmente en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 25 µm, preferentemente en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 5 µm, en particular en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 1 µm, por ejemplo, 0,7 µm.

55 En una realización preferida, el diámetro equivalente de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga después de la fosfatación se encuentra esencialmente en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 100 µm, preferentemente en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 75 µm, con más preferencia en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 50 µm, con más preferencia en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 25 µm, de la forma más preferente en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 15 µm, en particular en un intervalo de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 12 µm.

60 En una realización especialmente preferida, aproximadamente 90% a 100%, preferentemente 92% a 99%, con más preferencia 94% a 98%, con especial preferencia 96% a 98%, por ejemplo, 97±0,5% de las nanopartículas de carbonato alcalinotérreo, sobre la base del número N de las nanopartículas de carbonato alcalinotérreo, tienen un diámetro

equivalente esférico inferior a 200 nm, preferentemente inferior a 150 nm, con más preferencia inferior a 100 nm. El diámetro se encuentra preferentemente en un intervalo de 20 a 200 nm, 50 a 180 nm ó 70 a 150 nm.

La distribución del tamaño de partícula se midió a través del método de sedimentación según se ha descrito anteriormente utilizando un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, Estados Unidos, y se imprimió como una curva de rendimiento total utilizando un trazador gráfico X-Y, en donde el eje X indica el diámetro de partícula como un diámetro equivalente esférico correspondiente y el eje Y indica la cantidad de partículas correspondiente en porcentaje en peso (véase, por ejemplo, P. Belger, *Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker*, XVII FATIPEC Congress, Lugano, 23 a 28 de septiembre de 1984). El porcentaje del recuento de partículas N% de nanopartículas se calculó a partir de los resultados de la medición obtenidos en consecuencia utilizando el siguiente método:

Los valores se toman a partir de la curva del Sedigraph. La diferencia entre 0 y 0,2 µm produce el valor 0,1 µm (100 nm); la diferencia entre 0,2 y 0,4 µm produce el valor 0,3 µm (300 nm), etc. La suma de las diferencias se normaliza con respecto a 100 mg y las cantidades de cada intervalo se calculan a partir de ello. En el cálculo, se supone que las partículas son esféricas con un diámetro d del promedio del intervalo diferencial. El volumen V de una partícula se calcula a partir de lo siguiente:

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

y a partir de ello se calcula el peso G de una partícula (dividido por la densidad específica, por ejemplo, para CaCO_3 : 2,7 g/cm³):

$$G = V/2,7.$$

A partir del peso de la fracción respectiva, mediante la división del peso de las partículas se puede calcular el número de partículas y a partir de ello se puede calcular la distribución del porcentaje en N%.

Si el nanocarbonato alcalinotérreo a utilizar para el recubrimiento todavía no tiene la finura, es decir, el tamaño de partícula, deseado o requerido, el mismo puede ser molido en una o más etapas de molienda en húmedo o en seco, con preferencia en etapas múltiples, por ejemplo, una o dos etapas en seco y/o en húmedo, con preferencia etapas de molienda acuosas para producir el diámetro de partícula correspondiente.

La molienda se puede llevar a cabo en cualquiera de los equipos de molienda con los cuales se encuentran familiarizados los expertos en la técnica para la molienda de carbonatos alcalinotérreos. Son especialmente adecuados para la molienda en seco los molinos de bolas, molinos de discos de impacto (*jet disk mills*) habituales; son también muy adecuadas las combinaciones de dichos molinos o las combinaciones de uno o más de dichos molinos con ciclones y clasificadores. Para la molienda en húmedo, son adecuados los molinos de atrición convencionales tales como aquellos distribuidos por la compañía Dynomill, por ejemplo.

En el caso de la molienda en seco, se utilizan con preferencia molinos de bolas y como cuerpos de molienda se usan con preferencia bolas de hierro y/o bolas de porcelana con un diámetro de 0,5-10 cm, especialmente con preferencia cilindros horizontales de molienda (*cylpebs*) de hierro con un diámetro de 2,5 cm. En la molienda en húmedo, se prefieren bolas de molienda que comprenden, por ejemplo, silicato de circonio, dióxido de circonio y/o baddeleyita con un tamaño de 0,2-5 mm, con preferencia 0,2-2 mm pero también 0,5-5 mm, por ejemplo, con un diámetro de 0,5-2 mm. Sin embargo, también se puede utilizar arena de cuarzo con un diámetro de 0,1-2 mm.

Las partículas de carbonato alcalinotérreo de orden nanométrico con preferencia se producen y/o se llevan al diámetro equivalente deseado a través de molienda en húmedo, en particular cuando el mismo es carbonato alcalinotérreo natural.

Las etapas de molienda tanto en seco como en húmedo se pueden llevar a cabo de forma sucesiva, en donde la última etapa de molienda es con preferencia una molienda en húmedo.

El carbonato alcalinotérreo se puede dispersar y/o moler, por ejemplo, en forma de una suspensión acuosa en presencia de uno o más dispersantes y/o medios auxiliares de molienda, con preferencia con un contenido de sólidos del carbonato alcalinotérreo de más del 10% en peso, más del 20% en peso, por ejemplo, 15-30% en peso, con preferencia más del 30% en peso, con más preferencia más del 50% en peso, aún mejor más del 60% en peso, por ejemplo, con un contenido de sólidos de 65 a 68% en peso, con especial preferencia más del 70% en peso, por ejemplo, con un contenido de sólidos de 72-80% en peso.

Sin dispersantes o medios auxiliares de molienda, el carbonato alcalinotérreo con preferencia se puede dispersar y/o moler hasta un contenido de sólidos de hasta 30% en peso, por ejemplo, 15-30% en peso. Con un contenido de sólidos

de más del 30% en peso, puede que resulte mejor llevar a cabo la dispersión y/o molienda en presencia de dispersantes y/o medios auxiliares de molienda.

En concentraciones inferiores o iguales al 30% en peso, la molienda en húmedo también se puede llevar a cabo sin medios auxiliares químicos. Dichos productos, así como también las suspensiones de carbonato alcalinotérreo con un bajo contenido de sólidos de $\leq 60\%$ en peso, por ejemplo, pueden concentrarse físicamente con preferencia, por ejemplo, mediante centrifugación y/o filtración por presión y/o térmicamente y utilizando uno o más dispersantes. Se prefieren especialmente combinaciones de etapas de concentración mecánicas y térmicas. La concentración final después de la etapa de concentración es con preferencia mayor del 60% en peso de contenido de sólidos, con especial preferencia entre 65% en peso y 78% en peso, por ejemplo, $72 \pm 2\%$ en peso.

Como medios auxiliares de molienda, por ejemplo, se pueden utilizar dispersantes y/o medios auxiliares de molienda aniónicos, con preferencia seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácido policarboxílico basadas en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico, por ejemplo, la polisal S de la compañía BASF, Ludwigshafen. El peso molecular Mw de dichos productos se encuentra con preferencia en el intervalo de 2.000-15.000, prefiriéndose especialmente un peso molecular Mw de 3.000-7.000. El peso molecular Mw de dichos productos también se encuentra con preferencia en el intervalo de 2.000 a 150.000 g/mol, y se prefiere especialmente un Mw de 15.000 a 50.000 g/mol, por ejemplo, 35.000 a 45.000 g/mol. El peso molecular de los dispersantes y/o medios auxiliares de molienda se selecciona de modo que no actúen como un aglutinante sino que por el contrario actúen como un compuesto de separación. Los polímeros y/o copolímeros pueden ser neutralizados con cationes monovalentes y/o polivalentes o pueden tener grupos ácidos libres. Los cationes monovalentes adecuados incluyen, por ejemplo, sodio, litio, potasio o amonio. Los cationes polivalentes adecuados incluyen, por ejemplo, calcio, magnesio, estroncio o aluminio. Se prefiere especialmente la combinación de sodio y magnesio. También pueden utilizarse ventajosamente o bien de forma individual o bien en combinación con otros, dispersantes y/o medios auxiliares de molienda tales como polifosfatos de sodio y/o ácido poliaspártico así como también sus sales alcalinas y/o alcalinotérreas, citrato de sodio y aminas, alcanolaminas, tales como trietanolamina y triisopropanolamina.

En la molienda en seco en particular, los dispersantes y/o medios auxiliares de molienda que se pueden utilizar incluyen aquellos seleccionados del grupo que comprende glicoles, poliglicoles, por ejemplo, polietilén glicoles, copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno o alcanolaminas tales como trietanolamina y triisopropanolamina o una mezcla de los mismos. También es posible utilizar otros monómeros o aditivos poliméricos tales como copolímeros de etileno-ácido acrílico solos o en combinación. La relación de monómeros de ácido acrílico en el copolímero con monómeros de etileno es con preferencia 1:4 a 1:50, con especial preferencia 1:4 a 1:10, particularmente 1:5.

Los dispersantes y/o medios auxiliares de molienda se pueden utilizar en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso a 5% en peso, sobre la base del peso seco total del compuesto, por ejemplo, en la molienda en seco 0,01-0,5% en peso, con preferencia 0,1-0,3% en peso.

Ellos se encuentran presentes con especial preferencia en una cantidad de 0,2 a 1 mg/m² de área superficial de las nanopartículas, por ejemplo, en una cantidad de 0,3 a 0,7 mg/m² de área superficial de las nanopartículas.

En la molienda en húmedo, los dispersantes y/o medios auxiliares de molienda se encuentran presentes de modo ventajoso en una cantidad de aproximadamente 0,05-2,0% en peso, con preferencia en una cantidad de 0,3 a 1,5% en peso, por ejemplo, 1% en peso, pero también en una cantidad de aproximadamente 0,85 a 0,95% en peso.

El dispersante y/o medio auxiliar de molienda hace de apoyo para la molienda de las partículas de carbonato alcalinotérreo hasta el orden nanométrico mediante la reducción de la viscosidad de la suspensión y por consiguiente el incremento de la movilidad y de la longitud de trayecto libre de las partículas a moler y de las perlas de molienda. Esto es ventajoso en la posterior formación del compuesto.

La viscosidad de la suspensión en la molienda en húmedo es con preferencia inferior a 2.500 mPa·s, con más preferencia inferior a 1.500 mPa·s, en particular inferior a 1.000 mPa·s, o aún mejor inferior a 500 mPa·s y con especial preferencia en el intervalo de 50-250 mPa·s, medida con un viscosímetro Brookfield convencional, por ejemplo, del tipo EV-2+ con un disco giratorio 3 a 100 rpm.

También es posible utilizar otros aditivos monoméricos o poliméricos tales como copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) o sales de los mismos, solos o en combinación, durante la molienda y/o dispersión además del medio auxiliar de molienda y/o dispersante. La relación de monómero de ácido acrílico en el copolímero con monómero de etileno es con preferencia 1:4 a 1:50, con especial preferencia 1:4 a 1:10 y en particular 1:5. Se prefieren EAA y/o sus sales, que tienen una viscosidad del fundido en la forma no neutralizada 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 a 200°C, 170°C y/o 140°C, con preferencia 3.000 a 7.000 mPa·s, 15.000 a 20.000 mPa·s y

de 50.000 a 100.000 mPa·s a 200°C, 170°C y/o 140°C, y en particular una viscosidad del fundido 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 a 200°C, 170°C y/o 140°C.

5 Se prefiere especialmente un copolímero de EAA que tiene una viscosidad del fundido de 24.300 mPa·s a 200°C, 88.300 mPa·s a 170°C y 367.000 mPa·s a 140°C.

10 Los copolímeros de EAA que se encuentran disponibles comercialmente y son muy adecuados tienen con preferencia un contenido de ácido acrílico de 20 % molar y son distribuidos por BASF, Alemania, o Dow, Estados Unidos, por ejemplo.

15 El uso de los copolímeros de EAA o de sus sales produce, entre otras cosas, la hidrofobización 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, controla y/o evita la humectación de los poros abiertos del papel y/o del recubrimiento y/o del compuesto por parte del agua.

20 Si se utilizan las sales de EAA, las mismas se neutralizan de forma parcial o completa, por ejemplo, con aminas, con preferencia seleccionadas del grupo que comprende 2-amino-2-metil-1-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-[bis(2-hidroxietil)amino]etanol y/o iones de metales alcalinos tales como potasio, litio y/o sodio o mezclas de los mismos, con preferencia con sodio. Por ejemplo, se neutraliza al menos el 70 % molar o al menos el 95 % molar de los grupos de ácido carboxílico.

25 Se pueden utilizar EAA y las sales del mismo en una cantidad de 0,01% en peso a 10% en peso, sobre la base del peso seco total del compuesto, con preferencia de 0,01% en peso a 5% en peso, con más preferencia 0,05% en peso a 5% en peso, 0,1% en peso a 2% en peso, por ejemplo, en una cantidad de 1,0% en peso.

30 El compuesto de la invención contiene con preferencia de 5% en peso a 95% en peso, con más preferencia 20% en peso a 80% en peso, incluso con más preferencia 25% en peso a 75% en peso, por ejemplo, 50% en peso de micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga, sobre la base del peso seco total de las micropartículas y nanopartículas. El compuesto de la invención contiene con preferencia 95% en peso a 5% en peso, con preferencia 80% en peso a 20% en peso, con más preferencia 75% en peso a 25% en peso, por ejemplo, 50% en peso de nanopartículas de carbonato alcalinotérreo, sobre la base del peso seco total de las micropartículas y nanopartículas.

35 Las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga y el nanocarbonato alcalinotérreo se utilizan de modo ventajoso en una relación de preferentemente 1:20 a 20:1, en particular en una relación de 1:4 a 4:1, con más preferencia en una relación de 1:3 a 3:1 ó 1:2 a 2:1 pero también en una relación de 1:1, sobre la base del peso seco. La relación en peso de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga inorgánicas con respecto a las nanopartículas de carbonato alcalinotérreo es de la forma más preferente 3:1 ó 1:3.

40 El aglutinante que se utiliza en los compuestos de la invención consta de un copolímero que comprende como monómero uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epiclorhidrina.

45 Con preferencia como monómeros de ácido dicarboxílico se utilizan ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₀, especialmente ácidos dicarboxílicos C₃-C₉, ácidos dicarboxílicos C₄-C₈, ácidos dicarboxílicos C₅-C₇ ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, en particular el ácido adípico.

50 Las diaminas y triaminas sustituidas y no sustituidas, lineales o ramificadas, en particular N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina, son especialmente adecuadas como segundo monómero del polímero aglutinante. Las dialcanolaminas y trialcanolaminas preferidas incluyen, por ejemplo, dietanolamina, N-alquildialcanolaminas, por ejemplo, N-metil- y N-etil-dietanolamina y trietanolamina.

Para monitorizar y controlar el peso molecular y/o la longitud de las cadenas, se pueden utilizar durante la policondensación una o más aminas monovalentes tales como monoalcanolaminas. Se prefiere la monoetanolamina.

55 El intermedio resultante se hace reaccionar posteriormente con epiclorhidrina.

En una realización especialmente preferida de acuerdo con la presente invención, se usa como aglutinante un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epiclorhidrina.

60 El aglutinante de la invención puede ser neutro o puede tener una carga catiónica. Con preferencia tiene una carga catiónica.

Para la neutralización de la carga se pueden utilizar polímeros aniónicos tales como poliacrilatos de sodio o polivinil sulfatos de sodio.

Para la neutralización de 100 g de aglutinante, sobre la base del contenido de sólidos, por ejemplo, se necesitan de 10 g a 50 g de poliacrilato de sodio con un Mw de 25.000 a 28.000 g/mol, con especial preferencia de 20 g a 40 g, idealmente de 25 g a 30 g, sobre la base del contenido de sólidos. La neutralización también se puede llevar a cabo durante la producción de los compuestos a través de uno de los componentes, por ejemplo, mediante dispersantes adicionados en una de las etapas de preparación. El aglutinante sirve para proporcionar una mejor adhesión de las nanopartículas a la superficie de las micropartículas y es selectivo en la medida en que esencialmente sólo las nanopartículas se unen a las micropartículas pero las nanopartículas y/o micropartículas no se unen a sí mismas, formando agregados de mayor tamaño no deseados.

Además, por medio del aglutinante, los poros de las micropartículas se llenan con nanopartículas. De este modo, el volumen de los poros y el diámetro de los poros de las micropartículas se reduce, y se reduce la absorción del disolvente pero la compresibilidad sorprendentemente no se reduce de modo significativo, lo cual conduce a buenos valores de brillo en el calandrado.

Sobre la base del peso seco total del compuesto, el aglutinante se encuentra presente de modo ventajoso en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso, con preferencia aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5% en peso, con especial preferencia aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 3% en peso.

La porosidad, el volumen de los poros y el tamaño de los poros se pueden determinar por medio de porosimetría de mercurio, por ejemplo, por medio de un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV.

Los compuestos de la invención tienen con preferencia una porosidad de mercurio de 25% a 75%, aún mejor 40% a 60%, con más preferencia 45% a 55%.

En una realización especialmente preferida, en particular con respecto a las propiedades de opacidad, los poros de los compuestos de la invención tienen un diámetro de Laplace equivalente de principalmente 0,1 µm a 0,3 µm, especialmente 0,12 µm a 0,25 µm, con más preferencia 0,18 µm a 0,22 µm.

En otra realización preferida, en particular con respecto a la capacidad de impresión y/o la absorción de tinta, los poros de los compuestos de la invención tienen un diámetro de Laplace equivalente de principalmente 0,01 µm a 0,12 µm, con preferencia 0,02 µm a 0,1 µm, con más preferencia 0,03 µm a 0,08 µm.

El volumen de intrusión total para el mercurio en la medición de porosimetría de mercurio con preferencia equivale a entre 0,25 y 1 cm³/g, con más preferencia entre 0,3 y 0,6 cm³/g, con la mayor preferencia entre 0,35 y 0,45 cm³/g.

El volumen de poros de las micropartículas de superficie fosfatada determinado mediante porosimetría de mercurio es habitualmente muchas veces mayor. Poseen una distribución de tamaño de poro bimodal con poros >1 µm entre las partículas y poros más pequeños dentro de las partículas.

Los compuestos de la invención también tienen con preferencia una distribución de tamaño de poro bimodal con respecto al volumen de intrusión y/o la porosidad de mercurio, pero con diámetros de poros de Laplace equivalentes inferiores, de <1 µm.

Es preferible especialmente que exista una distribución de volumen de poro bimodal, encontrándose con preferencia un máximo en los diámetros de 0,1 µm a 0,2 µm, por ejemplo, en un intervalo de 0,18 µm a 0,22 µm, y de este modo en un intervalo de reflexión de luz óptima para obtener unas buenas propiedades opacidad y el otro máximo en diámetros inferiores a 0,1 µm, con preferencia en un intervalo de 0,03 µm a 0,08 µm, lo cual permite una óptima captación de tinta en la impresión. La relación en volumen de los poros en estos intervalos equivale con preferencia a entre 1:1 y 3:1, especialmente de forma adecuada para la impresión offset 2:1.

Las propiedades de absorción de líquidos de los compuestos de la invención se han investigado por medio de hexadecano, el cual es conocido por el hecho de que puede llenar el volumen de poros completo de una estructura de pigmento porosa que es accesible para la saturación, de acuerdo con el método descrito en P.A.C. Gane, J. Schoelkopf, D.C. Spielmann, G.P. Matthews, C.J. Ridgway (2000): "Fluid Transport into Porous Coating Structures: Some Novel Findings," *Tappi Journal*, 83 (5), pág. 77.

En consecuencia, en una realización especialmente preferida el volumen de absorción total de los compuestos de la invención para el hexadecano es de 0,3 a 1,0 g/cm³, con preferencia 0,35 a 0,45 g/cm³.

Las curvas de absorción durante la captación de líquidos se pueden expresar como una relación lineal entre $V(t)/A$ y $\sqrt{t}$ con el siguiente gradiente:

$$\frac{d(V(t)/A)}{d\sqrt{t}} = \frac{d((m(t)/\rho)/A)}{d\sqrt{t}}$$

5 en donde $m(t)$ es el incremento en peso en el tiempo t , definido mediante un volumen $V(t)$ de un líquido con la densidad ρ . Los datos se normalizan con respecto al área de sección transversal A de la muestra, de modo que los datos resultantes puedan ser expresados como $V(t)/A$, el volumen absorbido por unidad de área de sección transversal de la muestra. El gradiente se puede obtener directamente mediante regresión lineal a partir de los datos impresos, dando como resultado la velocidad de absorción de la captación de líquidos.

10 En este contexto, es especialmente ventajoso que los compuestos de la presente invención tengan una velocidad de absorción de largo plazo $d(V/A)/d(\sqrt{t})$ para el hexadecano de $7 \cdot 10^{-5}$ a $2 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-0.5}$, aún mejor $9 \cdot 10^{-5}$ a $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-0.5}$, por ejemplo, $1 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-0.5}$. De acuerdo con esta invención se entiende que "a largo plazo" se refiere a un período de segundos a horas, en particular al período de tiempo hasta que se establece un equilibrio.

15 Con respecto a la velocidad de absorción de corto plazo $d(V/A)/d(\sqrt{t})$ para el hexadecano, los compuestos de acuerdo con la presente invención tienen valores de $1 \cdot 10^{-3}$ a $2 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-0.5}$, aún mejor $1,3 \cdot 10^{-3}$ a $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-0.5}$, por ejemplo. De acuerdo con esta invención se entiende que "a corto plazo" se refiere a un período de tiempo del orden de aproximadamente 10^3 segundos.

20 Otra solución para el objetivo de esta invención es en un método para producir los compuestos de la invención en el cual se proporcionan y mezclan tanto las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga, como la composición de nanocarbonato alcalinotérreo y el aglutinante.

25 El aglutinante se adiciona o bien a las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga o bien a la composición de nanocarbonato alcalinotérreo, que a continuación se mezclan bien entre sí. También es posible que las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga y la composición de nanocarbonato alcalinotérreo se mezclen en primer lugar conjuntamente y que el aglutinante se adicione a la mezcla resultante.

30 Sin embargo, el aglutinante también se puede proporcionar en una forma acuosa, por ejemplo, una solución o suspensión acuosa, a la cual primero se adicionan las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga y a continuación se adiciona la composición de nanocarbonato alcalinotérreo o primero se adiciona la composición de nanocarbonato alcalinotérreo y a continuación se adicionan las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga y posteriormente se homogeneizan.

35 En principio, las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga así como la composición de nanocarbonato alcalinotérreo se pueden utilizar o bien secas o bien como una suspensión acuosa. Sin embargo, si las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga y la composición de nanocarbonato alcalinotérreo se utilizan secas, debe usarse suficiente agua para formar una suspensión acuosa.

40 La composición de nanocarbonato alcalinotérreo habitualmente se proporciona en forma de una suspensión acuosa, mientras que las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga se pueden utilizar en forma sólida o en forma de una suspensión acuosa. Las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga inorgánicos a menudo se utilizan con preferencia en forma sólida.

45 "Sólido" no debe interpretarse necesariamente en este caso como "seco". El término "sólido" debería describir solamente la consistencia de la sustancia utilizada, la cual puede tener fácilmente un contenido de humedad sustancial. Por ejemplo, una mezcla de 80% en peso de micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga inorgánicos con 20% en peso de agua puede tener sin embargo una consistencia sólida.

50 El aglutinante se proporciona con preferencia en una forma acuosa, por ejemplo, en forma de una solución, emulsión o suspensión, con especial preferencia como una solución.

55 Para garantizar una mejor dispersión, también se puede adicionar un dispersante a cualquiera de los componentes o mezclas, por ejemplo, en forma de una solución acuosa y/o un polvo de un dispersante, seleccionado del grupo que comprende sales de ácido poliácrico tales como la sal de sodio, polifosfato de sodio o copolímeros polimaleicos/de acrilato.

60 El(Los) dispersante(s) se puede(n) adicionar después de combinar el aglutinante con la mezcla de reacción resultante, por ejemplo, o se puede(n) adicionar antes de combinar el aglutinante con las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga o la composición de nanocarbonato alcalinotérreo, al componente al cual se adiciona posteriormente el aglutinante o al componente que se adiciona.

En una realización especial, las dos suspensiones de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga y/o la composición de nanocarbonato alcalinotérreo se mezclan en primer lugar conjuntamente. A continuación el aglutinante se adiciona a esta mezcla y la suspensión resultante se homogeneiza. En la homogeneización, se puede adicionar un dispersante antes, con o después del aglutinante, pero con preferencia se adiciona antes del aglutinante.

5

En otra realización, el aglutinante se adiciona a una suspensión de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga y la mezcla resultante se homogeneiza. A continuación la mezcla homogeneizada se mezcla con la suspensión de la composición de nanocarbonato alcalinotérreo, opcionalmente con la adición de un dispersante.

10 Además, también se pueden adicionar dispersantes catiónicos y/o anfóteros poliméricos, por ejemplo, cloruro de polidialildimetil-amonio (poliDADMAC) o copolímeros de ácido acrílico con monómeros catiónicos o mezclas de dichos dispersantes. Dichos productos se describen en el documento DE 40 18 162, por ejemplo, y se pueden obtener en la compañía Stockhausen GmbH, Krefeld, por ejemplo bajo la marca comercial Prästol.

15 Estos dispersantes se pueden añadir adicionalmente al aglutinante en una cantidad de 0,01% en peso a 1% en peso, sobre la base del peso seco total del compuesto, con preferencia en una cantidad de 0,1% en peso a 0,5% en peso, por ejemplo, 0,25% en peso. Sustentan la adsorción del aglutinante.

20 El mezclado y la homogeneización de estas suspensiones de las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga y/o de la composición de nanocarbonato alcalinotérreo, incluyendo el mezclado y la agitación del aglutinante, pueden tener lugar, por ejemplo, con un agitador del tipo Pendraulik con un disco dentado con un diámetro de 3,5 cm como agitador, con preferencia a 5-90°C, con especial preferencia a temperatura ambiente a aproximadamente 20-25°C.

25 Asimismo, también es posible el mezclado y la homogeneización de las suspensiones por medio de un mezclador de reja de arado, en particular cuando las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga se mezclan primero con el aglutinante. Los mezcladores de reja de arado funcionan a través del principio de un lecho fluidificado producido mecánicamente. Las paletas de reja de arado giran cerca de la pared interna de un tambor cilíndrico horizontal y conducen los componentes de la mezcla fuera del lecho de producto y hacia el espacio de mezcla abierto. El lecho fluidificado producido mecánicamente garantiza un mezclado intenso incluso de lotes grandes en un tiempo muy corto.

30 En una operación en seco se utilizan picadoras y/o dispersadores para dispersar los grumos. El equipo utilizado está disponible en Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Alemania.

Si la suspensión de la composición de nanocarbonato alcalinotérreo se adiciona solamente cuando las micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga ya han sido pretratadas con el aglutinante, ello puede efectuarse por medio de un dispositivo de mezclado tubular, por ejemplo, mediante el bombeo de la suspensión a través del dispositivo de mezclado tubular por medio de una bomba centrífuga y la introducción de la suspensión de las micropartículas pretratadas de pigmentos y/o sustancias de carga continuamente a través de un tubo de entrada hacia el dispositivo de mezclado tubular. Dicho dispositivo de mezclado tubular está disponible en Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania, por ejemplo.

40

El mezclado se puede llevar a cabo a una temperatura ambiente de aproximadamente 20-25°C. El calentamiento durante el proceso de producción, por ejemplo, debido a la fricción durante la operación de dispersión, no debe ser contrarrestado necesariamente. La temperatura durante el proceso puede ser habitualmente de 20-90°C, con preferencia entre 20°C y 70°C.

45

También se puede utilizar una combinación de varios sistemas de mezclado.

El contenido de agua del compuesto obtenido de acuerdo con el proceso de fabricación de la invención puede ser reducido. Los compuestos se pueden secar de modo que se obtengan como sólidos, pero también se pueden procesar adicionalmente como una suspensión y como una suspensión acuosa renovada del compuesto secado de modo que no solamente el compuesto de la invención per se sino también una suspensión acuosa del mismo represente una solución de acuerdo con la presente invención.

50

El contenido de sólidos de la suspensión de compuesto también se puede incrementar térmicamente, por ejemplo, por medio de una secadora por atomización o un microondas o en un horno, o mecánicamente, por ejemplo, mediante filtración, reduciendo el contenido de agua, o el contenido de sólidos se puede reducir mediante la adición de agua.

55

Otros aspectos de la presente invención incluyen los posibles usos del compuesto, ya sea en un estado sólido, húmedo o seco o como una suspensión acuosa.

60

De este modo, uno de los usos principales del compuesto o de su suspensión consiste en la utilización en la fabricación de papel o en el acabado de papel, por ejemplo, en el recubrimiento de papel. Por ejemplo, se puede utilizar como sustancia de carga o pigmento, por ejemplo, como pigmento de recubrimiento.

En la fabricación de papel el compuesto se utiliza con preferencia en cantidades de 0,5 a 50% en peso, con preferencia 1 a 30% en peso, sobre la base del peso total del papel. En el acabado de papel, por ejemplo, en el recubrimiento de papel, las cantidades preferidas del compuesto de la invención son de 0,5 a 100 g/m², con preferencia 2 a 50 g/m², con especial preferencia 5 a 25 g/m² por cara de papel.

5

El compuesto también se puede utilizar en sistemas de multi-recubrimiento, por ejemplo, en el prerrecubrimiento y/o recubrimiento intermedio y/o recubrimiento superior o recubrimiento único. Si el recubrimiento del compuesto es un prerrecubrimiento y/o un recubrimiento intermedio, entonces se puede aplicar sobre el mismo otro recubrimiento con pigmentos convencionales con los cuales se encuentran familiarizados aquellos expertos en la materia. El compuesto se puede utilizar para papeles recubiertos por una o ambas caras, en donde uno o más de los recubrimientos sobre una o ambas caras contiene el compuesto.

10

El papel que se recubre por una o ambas caras o no recubierto puede ser papel calandrado así como papel no calandrado.

15

A través de una selección dirigida del compuesto con respecto a su composición y tamaño, el volumen del poro del papel y/o el recubrimiento se pueden cambiar adicionalmente, por ejemplo, incrementarse y controlarse mediante la cobertura o no cobertura por las partículas de compuesto.

20

El compuesto de la invención también se puede utilizar conjuntamente con otros pigmentos y/o sustancias de carga convencionales.

De este modo la presente invención también incluye sustancias de carga o pigmentos que comprenden un compuesto de la invención o una suspensión del mismo.

25

Otro aspecto de la presente invención además del uso del compuesto de la invención o de su suspensión en la fabricación de papel también incluye su uso en la producción de pinturas o plásticos.

30

Asimismo, los compuestos de la invención también se pueden utilizar para reducir el brillo debido a su estructura. Se comprende que "lustre" se refiere a un brillo que se produce cuando una superficie se observa con un ángulo muy plano y a menudo tiene un efecto muy molesto en el observador. Para reducir el lustre, se necesita una difusión (*scattering*) muy dispersa, la cual puede ser proporcionada por los compuestos de la invención.

35

Los compuestos de la invención también se pueden utilizar en selladores, por ejemplo, como espesantes o agentes de control de la viscosidad.

Otra solución de acuerdo con la presente invención incluye el uso del compuesto de la invención o de una suspensión del mismo como un medio auxiliar de filtración o bien individualmente como una capa de filtro o bien en o sobre un material portador natural y/o sintético tal como fibras de poliamida, celulosa y algodón. La estructura porosa y la baja segregación de los compuestos producen una transferencia de líquidos óptima con al mismo tiempo una buena retención para la materia suspendida.

40

De este modo, un medio auxiliar de filtro que comprende un compuesto de la invención o una suspensión del mismo también constituye un aspecto de la presente invención.

45

Otro aspecto de la presente invención es además un color de recubrimiento que comprende un compuesto de la invención.

50

Dicho color de recubrimiento con preferencia tiene un contenido de sólidos de 25-75% en peso, con más preferencia 30-60% en peso, con especial preferencia 30-40% en peso. La cantidad de compuesto, sobre la base del contenido total de sólidos del color de recubrimiento, puede ser de 3-97% en peso aunque con preferencia se encuentra entre 10% en peso y 90% en peso, siendo con especial preferencia del 85 ± 10% en peso.

55

El color de recubrimiento se puede aplicar a varios sustratos, por ejemplo, papel, aunque también películas plásticas, por ejemplo, del tipo Synteape de Arjo Wiggins Teape o a cemento o yeso.

60

Es preferible especialmente que los medios auxiliares de recubrimiento se adicionen al color de recubrimiento, por ejemplo, aquellos basados en copolímeros de éster de ácido acrílico/estireno tales como los correspondientes conocidos con las marcas comerciales Acronal[®] (BASF) o basados en copolímeros de estireno-butadieno y/o acrilonitrilo, por ejemplo, la serie Styronal[®] (BASF), copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, acrilato de butilo y estireno, tales como los grados de Basonal[®] (BASF). Sin embargo, también se pueden utilizar medios auxiliares de recubrimiento naturales tales como almidones, solos o en combinación con los medios auxiliares sintéticos anteriores.

Finalmente, a la vista de las excelentes propiedades de unión de los aglutinantes en los compuestos de la invención, otro aspecto de la presente invención implica el uso de un polímero que comprende como monómero uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epiclorhidrina para el recubrimiento al menos parcial de micropartículas de pigmentos y/o sustancias de carga con una composición que comprende nanopartículas de carbonato alcalinotérreo tales como las descritas anteriormente. Se prefiere especialmente el uso de un polímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epiclorhidrina como aglutinante.

Las figuras, ejemplos y experimentos que se describen a continuación sirven para ilustrar la invención y no deberían limitarla en modo alguno.

Descripción de las figuras:

Las figuras que se describen a continuación son micrografías electrónicas de barrido (SEM) de varias mezclas del estado de la técnica y compuestos de la invención, entre otros. Las mezclas y los compuestos de la invención se ajustaron a una concentración del 20% en peso en agua utilizando un Ultraturrax. Unas pocas gotas (aproximadamente 100 mg) de cada uno se diluyeron en 250 mL de agua destilada y se filtraron a través de un filtro de membrana de poro de 0,2 μm . Las preparaciones obtenidas sobre el filtro de membrana se bombardearon iónicamente con oro y se evaluaron en las SEM.

Las Figs. 1 y 2 muestran la SEM de una micropartícula de superficie fosfatada de acuerdo con el estado de la técnica en el estado no calandrado (Fig. 1) y en el estado calandrado (Fig. 2), respectivamente.

Las Figs. 3 y 4 muestran la SEM de una preparación de un compuesto de la invención de micropigmento de superficie fosfatada, composición de nanocarbonato de calcio y aglutinante, no calandrado (Fig. 3) y calandrado (Fig. 4), respectivamente.

Las Figs. 5 y 6 muestran la SEM de una preparación de un compuesto de la invención de micropigmento de superficie fosfatada, composición de nanodolomita y aglutinante, no calandrado (Fig. 5) y calandrado (Fig. 6), respectivamente.

La Fig. 7 muestra las curvas de intrusión de mercurio de varias muestras de comprimidos.

La Fig. 8 muestra la distribución del tamaño de poro de varias muestras de comprimidos.

La Fig. 9 muestra el volumen total absorbido por peso de muestra de varias muestras.

La Fig. 10 muestra la velocidad de absorción de hexadecano en varias muestras durante un período de tiempo corto.

La Fig. 11 muestra la velocidad de absorción de hexadecano en varias muestras durante un período de tiempo largo.

Ejemplo:

Preparación y descripción de nanopartículas que se pueden utilizar de acuerdo con la invención

A continuación se describe la preparación de composiciones de nanocarbonato alcalinotérreo adecuadas para los compuestos de la invención.

La composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1 se molió continuamente para producir la siguiente distribución de tamaño a través de molienda en húmedo en un molino de bolas de atrición de 160 litros vertical en dos pasadas, utilizando mármol noruego molido previamente en seco en un molino de bolas convencional con cilindros horizontales de molienda de hierro con un diámetro de 2,5 cm hasta un diámetro de partícula esférica promedio de 45 μm , utilizando un total de 0,85% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un Mw de 4.000-8.000 g/mol, sobre la base del peso seco total del nanocarbonato alcalinotérreo como dispersante/medio auxiliar de molienda con un contenido de sólidos del 72% en peso:

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

La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de la molienda en húmedo fue de 285 mPa·s. El área superficial específica, medida de acuerdo con BET, fue de 17,2 m²/g (ISO 9277). Las perlas de molienda utilizadas se realizaron con silicato de circonio y baddeleyita y tenían un tamaño de 0,5-2 mm.

- 5 **La composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2** se molió continuamente para producir la siguiente distribución a través de molienda en húmedo en un molino de bolas de atrición de 160 litros vertical en dos pasadas, utilizando mármol noruego molido previamente en seco hasta un tamaño de partícula esférica promedio de 45 µm, utilizando un total de 0,45% en peso de poliacrilato de sodio magnesio con un Mw de 4.000-8.000 g/mol, sobre la base del peso seco total del nanocarbonato alcalinotérreo como dispersante/medio auxiliar de molienda con un contenido de sólidos de 72% en peso:

Diámetro (nm)	Número (N) de partículas en N%	% En Peso
<200	96,3	17,8
200-400	2,8	14,2
400-600	0,5	12,6
600-800	0,2	10,7
800-1.000	0,1	8,9

- 15 La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de la molienda en húmedo fue de 128 mPa·s. El área superficial específica, medida de acuerdo con BET, fue de 12,6 m²/g (ISO 9277). Las perlas de molienda constaban de silicato de circonio y baddeleyita y tenían un tamaño de 0,5-2 mm.

- 20 **La composición de nanocarbonato alcalinotérreo 3** se molió continuamente hasta la siguiente distribución de tamaño a través de molienda en húmedo en un molino de bolas de atrición de 1,6 litros vertical (Dynamill) en circulación utilizando 10 kg de dolomita noruega con un diámetro de partícula promedio de 5 µm, utilizando un total de 1,2% en peso de poliacrilato de sodio con un Mw de 25.000-28.000 g/mol, sobre la base del peso seco total de la nano dolomita como dispersante/medio auxiliar de molienda con un contenido de sólidos de 72% en peso:

Diámetro (nm)	Número (N) de partículas en N%	% En Peso
<200	96,9	18,6
200-400	2,4	12,4
400-600	0,4	10,3
600-800	0,1	9,2
800-1.000	0,05	9,0

- 25 La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de esta producción fue de 452 mPa·s. El área superficial específica, medida de acuerdo con BET, fue de 13,8 m²/g (ISO 9277). Las perlas de molienda utilizadas se realizaron con silicato de circonio y baddeleyita y tenían un tamaño de 0,5-2 mm.

Producción y descripción de micropartículas que se pueden utilizar de acuerdo con la invención

- 30 Los siguientes experimentos se llevaron a cabo utilizando los siguientes micro pigmentos y/o sustancias de carga de superficie fosfatada:

Micropartículas de superficie fosfatada 1

- 35 En un reactor de 3.600 litros con un disolvedor de disco dentado se colocaron primero 380 kg de una suspensión de carbonato de potasio al 78% en peso de mármol noruego con un diámetro de partícula de carbonato de calcio promedio de aproximadamente 0,75 µm. En el presente caso se utilizó Hydrocarb 90 ME de 78% en peso, un producto comercial obtenible en la compañía OMYA GmbH, Colonia. La suspensión se diluyó hasta un contenido de sólidos de 10% en peso mediante la adición de agua y se calentó a 70°C. Después de llegar a 70°C, antes de 1,5 horas se adicionaron 296,4 kg de un ácido fosfórico al 25% en peso (*Schweizerhalle Company*, Suiza). La configuración de la unidad de agitación se seleccionó de modo que se garantizara un mezclado exhaustivo durante la totalidad del tiempo de reacción. El pH al final de la adición gota a gota fue de 6,4. El pH se ajustó a 8 mediante la adición de Ca(OH)₂. El área superficial específica del producto final, medida de acuerdo con BET, fue de 48,0 m²/g. Contenido de sólidos: 9,2% en peso.

- 45 La Fig. 1 muestra la estructura petaloide de las micropartículas de superficie fosfatada 1. La Fig. 2 muestra las micropartículas 1 en estado calandrado.

Micropartículas de superficie fosfatada 2

- 50 En un reactor Esco de 10 litros con un disolvedor de disco dentado y un separador, se colocaron primero 1.600 g de una suspensión de carbonato de calcio al 75% en peso de creta de la champaña con un diámetro de partícula promedio del carbonato de calcio de aproximadamente 0,8 µm. En el presente caso, se utilizó el producto comercial Omyalite 90, 75%

en peso, obtenible en OMYA S.A., París. La suspensión se diluyó hasta un contenido de sólidos de 20% en peso mediante la adición de agua y se calentó a 70°C. Después de llegar a 70°C, se adicionaron 2.000 g de un ácido fosfórico al 15% en peso (*Schweizerhalle Company*, Suiza) antes de 15 minutos utilizando un controlador de dosificación de MIDI-LAB. Configuración de la unidad de agitación del reactor: separador: 75% potencia, disolvedor: 50% potencia. El pH al final de la adición gota a gota fue de 6,4. El pH se ajustó a 8-9 mediante la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El área superficial específica del producto final, medida de acuerdo con BET, fue de 39,7 m²/g. Contenido de sólidos 18,6% en peso.

Producción y descripción de aglutinantes que se pueden utilizar de acuerdo con la invención

Aglutinante 1

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

- contenido total de cloro: aproximadamente 1,5%
- contenido total de cloro orgánico: <0,5%
- Mw >1.000 g/mol
- Viscosidad Brookfield de la solución acuosa: 80±30 mPa·s (tipo Brookfield EV-2+, disco giratorio 3, 100 rpm; medida en un vaso de precipitados de vidrio de forma baja de 250 mL)
- pH 3,0

Dichos productos se pueden producir de una manera con la cual se encuentran familiarizados aquellos expertos en la técnica de la síntesis orgánica, a través de un proceso de síntesis de dos etapas. La producción tiene lugar, por ejemplo, al producir un producto intermedio que consta del producto de reacción de dietilentriamina, monoetanolamina y ácido adípico. A continuación, en una segunda reacción, este intermedio se hace reaccionar con epiclorhidrina utilizando ácido sulfúrico y sorbato de potasio como catalizador para formar el producto final; el contenido de sólidos se diluye con agua hasta 12-20% en peso y el pH se ajusta a un pH 3 con más ácido sulfúrico. Dichos polímeros los comercializa la compañía Lanxess, Alemania, por ejemplo, bajo la marca comercial Nadavin, por ejemplo, Nadavin DHN (15%), o la compañía Mare, Italia, bajo la marca comercial Maresin PD 125 (12,5%).

Preparación y descripción de mezclas del estado de la técnica

Experimento comparativo 1: Mezcla de 20% en peso de micropartículas de superficie fosfatada 1 y 80% en peso de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1

Se mezclaron mientras se agitaban 200 g de micropartículas de superficie fosfatada 1 (20% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de la mezcla) y 102,5 g de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1 (80% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de la mezcla).

Resultados:

Se llevó a cabo un ensayo de filtración para ilustrar la tendencia a la segregación de la mezcla y para determinar la velocidad de filtración. Para este propósito, se prepararon 200 mL de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nanopartículas/micropartículas y la suspensión se filtró a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2 µm (presión de aproximadamente 25 mbares, bomba de chorro de agua, temperatura ambiente). Se midió el tiempo para filtrar 200 mL. Si tiene lugar la segregación, el nanocarbonato alcalinotérreo es el primero en penetrar a través y hacia los poros (filtrado turbio). Con el transcurso del tiempo, se forma sobre el filtro de membrana se forma una torta de filtro secundaria y la misma bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 3 horas 15 minutos

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

Experimento comparativo 2: Mezcla de 20% en peso de micropartículas de superficie fosfatada 1 y 80% en peso de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2

Como en el experimento comparativo 1, mientras se agitaba, se preparó una mezcla de 200 g de micropartículas de superficie fosfatada 1 y 102,5 g de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2.

Resultados:

El ensayo de filtración se llevó a cabo como el ensayo de filtración del experimento comparativo 1.

Tiempo de filtración: 2 horas 55 minutos

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

Experimento comparativo 3: Mezcla de 20% en peso de micropartículas de superficie fosfatada 2 y 80% en peso de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 3

Como en el experimento comparativo 1, se preparó mientras se agitaba una mezcla de 100 g de micropartículas de superficie fosfatada 2 y 102,5 g de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 3.

Resultados:

El ensayo de filtración se llevó a cabo como el ensayo de filtración del experimento comparativo 1.

Tiempo de filtración: 2 horas 40 minutos

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

Experimento comparativo 4: Mezcla de 10% en peso de micropartículas de superficie fosfatada 1 y 90% en peso de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1

Como el experimento comparativo 1, se preparó mientras se agitaba una mezcla de 100 g de micropartículas de superficie fosfatada 1 y 115 g de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1.

Resultados:

El ensayo de filtración se llevó a cabo como el ensayo de filtración del experimento comparativo 1.

Tiempo de filtración: 2 horas 45 minutos

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

Preparación y descripción de los compuestos de la invención

Experimento 5: Compuesto de 19% en peso de micropartículas de superficie fosfatada 1 y 79% en peso de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1 y 2% en peso de aglutinante 1

Se colocaron 3.764 g de micropartículas 1 (19% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) en un recipiente de 5 litros, y antes de 5 minutos, se adicionaron mediante goteo 240 g de aglutinante 1 (2% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) mientras se agitaba a 2.000 rpm por medio de un agitador de disco dentado de 5 cm de diámetro. Posteriormente, se adicionaron 2.000 g de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1 (79% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) antes de 5 minutos mientras el conjunto se agitaba y a continuación se agitó con intensidad durante 15 minutos.

Resultados:

Se llevó a cabo un ensayo de filtración para someter a prueba la tendencia a la segregación de la mezcla y para determinar la velocidad de filtración. Para este propósito, se prepararon 200 mL de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos del compuesto y la suspensión se filtró a través de un filtro de membrana con un diámetro de poro de 0,2 µm (presión de aproximadamente 25 mbares, bomba de chorro de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo para filtrar 200 mL. Si tiene lugar la segregación, el nanocarbonato alcalinotérreo en primer lugar penetra a través de y hacia los poros (filtrado turbio). Con el transcurso del tiempo, sobre el filtro de membrana se forma una torta de filtro secundaria y la misma bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 5 minutos

El tiempo de filtración tan breve muestra que la segregación de las nanopartículas y micropartículas es pequeña. Casi no se forma ninguna torta de filtro secundaria de nanocarbonato alcalinotérreo sobre el filtro de membrana, que bloquee los poros.

La Fig. 3 muestra la buena cobertura de las micropartículas con nanopartículas, y la Fig. 4 muestra claramente que sin embargo el compuesto se puede calandrar muy bien.

Experimento 6: Compuesto de 9% en peso de micropartículas de superficie fosfatada 1 y 89% en peso de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 3 y 2% en peso de aglutinante 1

Se colocaron 854 g de micropartículas 1 (9% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) en un recipiente de 5 litros y, mientras se agitaba a 2.000 rpm por medio de un agitador de disco dentado de 5 cm de diámetro, antes de 5 minutos se adicionaron mediante goteo 120 g de aglutinante 1 (2% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto). Posteriormente, se adicionaron 1.079 g de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 3 (89% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) antes de 5 minutos mientras se agitaba el conjunto y a continuación se agitó con intensidad durante 15 minutos.

Resultados:

El ensayo de filtración se llevó a cabo como el ensayo de filtración del experimento 5.

Tiempo de filtración: 5 minutos

El tiempo de filtración tan breve muestra que la segregación de nanopartículas y micropartículas es pequeña. Casi no se forma torta de filtro secundaria de nanocarbonato alcalinotérreo sobre el filtro de membrana, que bloquee los poros.

La Fig. 5 muestra la buena cobertura de las micropartículas con nanopartículas y la Fig. 6 muestra claramente que sin embargo el compuesto se puede calandrar muy bien.

Experimentos 7 a 10: Compuestos de micropartículas de superficie fosfatada 2 y composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2 (en una relación en peso de 1:4, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes) y diferentes cantidades de aglutinante 1

Se colocaron 967,7 g de micropartículas 2 en un recipiente de 5 litros y las cantidades de aglutinante 1 que se enumeran a continuación se adicionaron mediante goteo antes de 5 minutos mientras se agitaban a 2.000 rpm por medio de un agitador de disco dentado de 5 cm de diámetro. Posteriormente, se adicionaron 1.000 g de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2 antes de otros 5 minutos y los mismos se agitaron con intensidad durante 15 minutos.

Experimento	Cantidad de aglutinante	
	[% En Peso] sobre la base del contenido total de sólidos de micropartículas y nanopartículas	[g]
7	0,5% en peso	30 g
8	1,0% en peso	60 g
9	2,0% en peso	120 g
10	3,0% en peso	180 g

Resultados:

1. Segregación

Los ensayos de filtración se llevaron a cabo como el ensayo de filtración del experimento 5.

Tiempos de filtración:	experimento 7:	9 minutos
	experimento 8:	15 minutos
	experimento 9:	20 minutos
	experimento 10:	23 minutos

El tiempo de filtración tan breve muestra que la segregación de nanopartículas y micropartículas es pequeña. Casi no se forma torta de filtro secundaria de nanocarbonato alcalinotérreo sobre el filtro de membrana, que bloquee los poros.

2. Opacidad

Para someter a prueba la opacidad de los compuestos de la invención, se prepararon las siguientes muestras de color de recubrimiento:

Muestra A:

Se mezclaron mientras se agitaban, 90 g, sobre la base del contenido de sólidos, del compuesto del experimento 10 (3% en peso de aglutinante 1) y 10 g, sobre la base del contenido de sólidos, de Acronal S 360 D.

Muestra B: (Muestra comparativa)

Se mezclaron mientras se agitaban, 72 g de nanopartículas de carbonato 2, sobre la base del contenido de sólidos, con 18 g de micropartículas 2, sobre la base del contenido de sólidos, y 10 g de Acronal S 360 D, sobre la base del contenido de sólidos.

5 Los colores de recubrimiento resultantes se aplicaron a una película plástica Synteape (Arjo Wiggins Teape) utilizando una cuchilla doctor espiral, lo cual dio como resultado pesos de aplicación entre aproximadamente 5 g/m² y 30 g/m². Las muestras recubiertas se secaron a 60°C a un peso constante.

10 Los valores de opacidad se determinaron a través de la medición de la blancura de una muestra recubierta correspondiente a la longitud de onda R-457 (UV) sobre negro y la blancura sobre una pila de >15 películas plásticas no recubiertas del tipo Synteape. El instrumento de medición utilizado fue un espectrofotómetro del tipo Elrepho 2000 de la compañía Datacolor. En cada caso se utilizó el promedio de 10 mediciones. Mediante la representación gráfica de los valores de opacidad resultantes en función del peso aplicado en un diagrama X-Y, se determinó la opacidad a un peso de aplicación de 10 g/m², con el siguiente resultado:

15 Opacidad a 10 g/m²: muestra A: 95,0%
muestra B: 94,6%

20 **Experimentos 11 a 14: Compuestos de micropartículas de superficie fosfatada 2 y composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2 (en varias relaciones en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes) y 2% en peso (sobre la base del contenido total de sólidos de las micropartículas y nanopartículas) de aglutinante 1:**

25 Las cantidades de las micropartículas 2 que se enumeran a continuación se colocaron en un recipiente de 5 litros, y antes de 5 minutos se adicionaron mediante goteo mientras se agitaba 120 g de aglutinante 1 a 2.000 rpm por medio de un agitador de disco dentado de 5 cm de diámetro. A continuación la cantidad de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2 que se enumera a continuación se adicionó antes de otros 5 minutos mientras se agitaba el conjunto y se agitó con intensidad durante 15 minutos.

Experimento	Cantidad de micro-/nanopartículas	
	[% En Peso] sobre la base del contenido total de sólidos de micro- y nanopartículas	[g]
11	10/90	484 g/1.125 g
12	20/80	968 g/1.000 g
13	30/70	1.452 g/875 g
14	50/50	2.419 g/625 g

30 **Resultados:**

1. Segregación

35 Los ensayos de filtración se llevaron a cabo como el ensayo de filtración del experimento 5.

40 **Tiempos de filtración:**
experimento 11: 45 minutos
experimento 12: 20 minutos
experimento 13: 7 minutos
experimento 14: 3 minutos

El tiempo de filtración tan breve muestra que la segregación de nanopartículas y micropartículas es pequeña. Casi no se forma torta de filtro secundaria de nanocarbonato alcalinotérreo sobre el filtro de membrana, que bloquee los poros.

2. Opacidad

45 Para investigar la opacidad de los compuestos de la invención, los compuestos de los experimentos 11 a 14 se procesaron como el experimento 10 (muestra A) para formar un color de recubrimiento, a continuación se aplicaron a un tipo de película plástica Synteape y la opacidad de la película recubierta se sometió a prueba con un peso de aplicación de 10 g/m² y 20 g/m².

50 Los resultados fueron los siguientes:

Experimento	Opacidad (%) a	
	10 g/m ²	20 g/m ²
11	93,6	94,8
12	94,2	95,7
13	94,8	96,4
14	95,0	96,8

Experimento 15: Compuesto de 19,5% en peso de micropartículas de superficie fosfatada 1 y 78,5% en peso de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2 y 2% en peso de aglutinante 1

Se colocaron primero 1.143 kg de la composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2 (78,5% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) en un envase de 5 m³ que tenía un agitador y los mismos se mezclaron con 11,25 kg de NaOH al 10% en peso y 19,7 kg de poliacrílico de sodio comercial al 40% en peso (Mw: 12.000 g/mol) como dispersante. Después de un tiempo de mezclado de 5 minutos, se adicionaron en aproximadamente 35 minutos, mientras se agitaba, 2.222 kg de micropartículas de superficie fosfatada 1 (19,5% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) que se habían tratado previamente con 2% en peso (sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) del aglutinante de la invención 1. En el transcurso del experimento, la viscosidad se incrementó bruscamente, pero siempre se garantizó la miscibilidad. El consumo de potencia del agitador fue de 24 kW. Se tomó una muestra de 1 litro. La viscosidad fue de 3.200 mPa·s, el pH fue 8,33, el contenido de sólidos fue del 48,92% en peso, la temperatura fue de 35°C. Mediante la adición de otros 5,625 kg de NaOH al 10% en peso, la viscosidad descendió hasta 2.400 mPa·s. A continuación el pH resultó ser de 8,81.

A continuación se adicionaron a esta suspensión otros 28,12 kg de poliacrilato de sodio comercial (Mw: 12.000 g/mol), y después de mezclar durante 2 horas, la viscosidad fue de aproximadamente 700 mPa·s a un pH de 8,8. El consumo de potencia del agitador se redujo hasta 10,5 kW. El contenido de sólidos del producto final fue de 48,87%.

Resultados:

Absorción:

Se llevaron a cabo los siguientes experimentos para investigar la absorción de los compuestos de la invención:

Preparación de comprimidos

Primero, se comprimieron comprimidos del compuesto del experimento 15 y, con fines comparativos, de las micropartículas de superficie fosfatada 1 y de la composición de nanocarbonato alcalinotérreo 2.

Los comprimidos se formaron ejerciendo una presión constante (15 bares) sobre la suspensión/suspensión (*suspension/slurry*) hasta que el agua se liberó mediante filtración a través de una membrana de filtro fina de 0,025 µm, lo cual condujo a un comprimido compactado. El tiempo requerido para ello fue de 2 minutos para el comprimido de micropartículas (el tiempo extremadamente corto es una prueba de la permeabilidad tan elevada de la muestra); para el compuesto del experimento 15, fue de aproximadamente 1 hora y para el comprimido de nanopartículas fue de aproximadamente 2 horas.

A través de este método se prepararon comprimidos con un diámetro de aproximadamente 4 cm y un espesor de 1,5-2,0 cm, los cuales se pudieron dividir y conformar en configuraciones de muestras adecuadas para un análisis adicional. El método y el dispositivo utilizados para ello se describen en C.J. Ridgway, P.A.C. Gane, J. Schoelkopf (2004): "Modified Calcium Carbonate Coatings with Rapid Absorption and Extensive Liquid Uptake Capacity", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Asp.*, vol. 236, (1-3), págs. 91-102.

Los comprimidos se extrajeron del dispositivo y se secaron en un horno a 80°C durante 24 horas.

A continuación los comprimidos se dividieron, sometiéndose a prueba una parte de cada comprimido por medio de un porosímetro de mercurio y usándose dos partes utilizadas mediciones de absorción de líquidos.

Porosimetría

Una parte de cada comprimido se sometió a prueba en cuanto a su porosidad así como también su tamaño de poro por medio de porosimetría de mercurio utilizando un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV. La presión de mercurio máxima utilizada fue de 414 MPa, la cual es equivalente a un diámetro de cuello capilar de Laplace de 0,004 µm.

La Fig. 7 muestra las curvas de intrusión de mercurio para las tres muestras de comprimidos diferentes. Los datos se corrigieron con respecto a la compresión de mercurio, los efectos de penetrómetro y con respecto a la compresión de la muestra utilizando el software Pore-Comp (obtenible en *Environmental and Fluid Modelling Group*, Plymouth, Reino Unido) (véase P.A.C. Gane, J. P. Kettle, G.P. Matthews, C.J. Ridgway (1996): "Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35 (5), pág. 1753).

La muestra de micropartículas 1 tiene definitivamente el volumen de poro más alto. Los valores de porosidad y el volumen de intrusión hacia las muestras se resumen en la siguiente tabla:

Muestra	Porosidad [%]	Volumen de intrusión total [cm ³ g ⁻¹]
Micropartículas 1	83,6	1,94
Experimento 15	52,7	0,41
Nanopartículas 2	28,6	0,15

Si se considera la primera derivación de la curva de intrusión acumulada, resulta evidente sobre la base de la distribución del tamaño del poro, basándose en los diámetros de Laplace equivalentes, que existe evidentemente un blindaje de los poros. Ello se ilustra en la Fig. 8.

El comprimido de micropartículas 1 tiene una distribución de tamaño de poro bimodal con poros más grandes entre las partículas y poros más pequeños dentro de las partículas. El pico mayor a la derecha en el diagrama para el diámetro mayor de 1,5 µm conjuntamente con el pico mucho más amplio para los tamaños de poro más pequeños de 0,11 µm se corresponde con el elevado volumen de intrusión que se representa en la Fig. 7.

La muestra del experimento 15 tiene un pico principal a 0,14 µm. A la izquierda de este máximo hay una meseta que sugiere un volumen de poro bajo debido a poros inferiores a 0,1 µm. Estas distribuciones se encuentran por debajo del pico para poros pequeños de la muestra de comprimido de micropartículas 1.

La muestra de nanopartículas 2 tiene un pico en los mismos diámetros de poro que la meseta a la izquierda de la curva para la muestra del experimento 15 y se encuentra por debajo de esta curva. También hay una meseta a la izquierda de este pico, lo cual indica la presencia de poros más pequeños, pero la muestra de nanopartículas 2 tiene la curva más baja en esta área y de este modo la menor contribución de estos pequeños poros en el volumen.

Se puede deducir, a partir de la distribución del tamaño de poro, que la mayor distribución del producto del experimento 15 se encuentra exactamente en la ubicación correcta para una reflexión de luz óptima (aproximadamente 0,10-0,2 µm).

Las micropartículas 1 también tienen muchos poros en esta área, aunque también tienen un intervalo de volumen de poro grande el cual se pierde debido al tamaño de poro "incorrecto". Estos datos explican por qué la muestra del experimento 15 tiene el potencial de una mayor opacidad.

Absorción de líquidos

El volumen de poro accesible de las estructuras de los comprimidos se puede medir a través de la absorción de líquidos, por ejemplo, de hexadecano, del cual se sabe que puede llenar el volumen de poros completo de una estructura de un pigmento poroso accesible a la saturación (véase P.A.C. Gane, J. Schoelkopf, D.C. Spielmann, G.P. Matthews, C.J. Ridgway (2000): "Fluid Transport Into Porous Coating Structures: Some Novel Findings", *Tappi Journal*, 83 (5), pág. 77).

Utilizando un molino rotatorio de discos planos y un dispositivo de sujeción regulable con precisión, especialmente diseñado, se cortaron bloques regulares con una sección transversal de 12 x 12 mm² a partir de porciones de comprimido y los mismos se molieron. Para evitar artefactos debido a la humectación de su superficie externa, las muestras se dotaron de una capa protectora delgada de silicona alrededor de la base de los bordes verticales que se extienden desde la superficie de la base. Las otras superficies externas no se recubrieron para permitir que el aire desplazado se escapara durante la absorción de líquido y para minimizar cualesquiera interacciones entre la silicona y el líquido absorbido.

El dispositivo utilizado para medir la absorción del líquido lo describen detalladamente P.A.C. Gane, J. Schoelkopf, D.C. Spielmann, G.P. Matthews, C.J. Ridgway (2000): "Fluid Transport Into Porous Coating Structures: Some Novel Findings", *Tappi Journal*, 83 (5), pág. 77.

En cuanto la muestra se hace descender para ponerla en contacto con el líquido a absorber, la pérdida de peso del plato de pesaje con el suministro de líquido se registra continuamente utilizando una microbalanza automática, a saber una balanza Mettler Toledo AT460 con una precisión de 0,1 mg, que se conectó a un PC y posibilitó llevar a cabo 10 mediciones por segundo. En cuanto el peso registrado es constante, lo cual indica la saturación de la absorción, la

medición se ha completado. Sobre la base del conocimiento del peso al comienzo y al final de la medición de la absorción, se puede calcular el volumen de intrusión por gramo de muestra (la división de la diferencia de peso por la densidad del líquido da como resultado el volumen que ha penetrado en la muestra y de este modo el volumen por gramo de muestra).

Según se ha explicado anteriormente, las curvas de absorción durante la absorción del líquido se pueden expresar como una relación lineal entre $V(t)/A$ y $\sqrt{t}$ con el siguiente gradiente:

$$\frac{d(V(t)/A)}{d\sqrt{t}} = \frac{d((m(t)/\rho)/A)}{d\sqrt{t}}$$

en donde $m(t)$ es la captación de peso en el tiempo t definida por un volumen $V(t)$ de un líquido con la densidad ρ . Estos datos se normalizan con respecto al área de sección transversal A de la muestra de modo que los datos se puedan expresar como $V(t)/A$, el volumen absorbido por unidad de área de sección transversal de la muestra. El gradiente se puede obtener directamente mediante regresión lineal a partir de los datos impresos, produciendo la velocidad de absorción de la captación de líquido.

La Fig. 9 muestra el volumen de saturación total por peso de muestra utilizando hexadecano como líquido absorbido; estos datos son los promedios de las mediciones de dos bloques del mismo comprimido de cada muestra.

La muestra de micropartículas 1 definitivamente tiene un mayor volumen de poro, según ya se ha observado en la medición de la porosidad. La muestra del experimento 15 tiene valores menores y la muestra de nanopartículas 2 tiene el volumen total absorbido más bajo. Estos valores se corresponden con los volúmenes de intrusión totales medidos durante los ensayos de porosidad.

Las Figs. 10 y 11 muestran las velocidades de absorción de la captación de hexadecano en los bloques de muestra, calculadas como el gradiente lineal de la captación de volumen por unidad de área de sección transversal representada gráficamente en función de la raíz cuadrada del tiempo. Nuevamente, cada valor es un promedio de dos bloques del mismo comprimido de cada muestra. Esta propiedad depende no solamente de la capilaridad sino también de la permeabilidad. La Fig. 10 muestra los resultados para las mediciones durante un período de tiempo corto; la Fig. 11 muestra los resultados para las mediciones durante un período de tiempo largo.

Los respectivos períodos de tiempo hasta llegar a la velocidad de absorción correspondiente se proporcionan en la siguiente tabla:

	Tiempo (velocidad de absorción a corto plazo) [s]	Tiempo (velocidad de absorción a largo plazo) [s]
Micropartículas 1	1,0	900
Nanopartículas 2	1,3	25.600
Experimento 15	1,45	9.000

Las mediciones durante un período de tiempo corto muestran que las micropartículas 1 tienen una velocidad de absorción más rápida. Los poros más grandes entre las partículas permiten que el líquido utilice los poros más pequeños dentro de las partículas que tienen un diámetro de absorción óptimo, es decir, inferior a $0,1 \mu\text{m}$. Las otras dos muestras tienen velocidades de captación iniciales más lentas, comparables.

En cuanto se ha establecido un equilibrio a largo plazo, las velocidades de captación se hacen más lentas en un orden de magnitud. Las muestras de micropartículas 1 todavía presentan una captación más rápida pero ahora son discernibles diferencias más claras entre las otras muestras. Los comprimidos del experimento 15 tienen velocidades de captación de líquido más altas que las nanopartículas 2, debido al mayor número de poros pequeños por debajo de $0,1 \mu\text{m}$. La muestra del experimento 15 tiene una absorción mucho más baja en comparación con las micropartículas 1. La muestra de nanopartículas ahora tiene la velocidad de absorción más baja durante un período de tiempo más prolongado.

Experimento 16: Compuesto de color de recubrimiento de micropartículas de superficie fosfatada 1 y composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1 y 2% en peso de aglutinante 1 y látex

Se colocaron 970 g de micropartículas 1 (11% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) en un recipiente de 5 litros y antes de 5 minutos se adicionaron mediante goteo 120 g de aglutinante 1 (2% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los componentes del compuesto) mientras se agitaba a 2.000 rpm por medio de un agitador de disco dentado de 5 cm de diámetro. Posteriormente, se adicionaron 1.000 g de composición de nanocarbonato alcalinotérreo 1 (87% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los

componentes del compuesto) antes de otros 5 minutos mientras se agitaba y se agitó con intensidad durante 15 minutos.

Resultados:

Opacidad:

Mientras se agitaba, se adicionó a la suspensión de compuesto resultante un 12% en peso de Látex Acronal S 360 D (BASF), sobre la base del contenido total de sólidos del compuesto, produciendo un color de recubrimiento de 43% en peso ($\pm 1\%$ en peso).

La opacidad se determinó de acuerdo con el experimento 10, equivaliendo a:

	Opacidad (%) a	
	10 g/m ²	20 g/m ²
Experimento 16	95,4	96,7

Se puede discernir con claridad a partir de los valores medidos que el compuesto de color de recubrimiento crea una muy buena opacidad.

Experimento 17: Neutralización de la carga del aglutinante 1

Para determinar el contenido de sólidos del aglutinante 1, se pesaron aproximadamente 0,8-1 g con precisión a 1 mg y los mismos se secaron durante 1 hora a 150°C en una cámara de secado por aire circulante. A continuación el contenido de sólidos de un poliacrilato de sodio con Mw 25.000-28.000 g/mol tal como aquel que también se utilizó para producir la composición de nanocarbonato alcalinotérreo 3, se determinó del mismo modo, y a continuación se preparó una solución de prueba acuosa del 1% en peso.

Se diluyó 1 g, sobre la base del contenido de sólidos del aglutinante 1, con agua hasta 1% en peso y el mismo se tituló con 1% en peso de solución de prueba de poliacrilato de sodio utilizando el detector de carga de partícula Müttek PCD 02 (BTG Instruments GmbH, 82211 Herrsching) hasta que la carga se neutralizó.

Resultado:

Para lograr una neutralización, basada en la carga, de 100 g de aglutinante 1, se necesitan 10,36 g de una solución de poliacrilato de sodio al 42,8% en peso con un Mw de 25.000-28.000. Sobre la base de los sólidos, fueron necesarios 29,2 g de poliacrilato de sodio al 100% en peso con un Mw de 25.000-28.000 g/mol para la neutralización de la carga de 100 g de aglutinante 1 al 100% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto, que comprende micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga inorgánicas, que tienen una superficie fosfatada, recubiertas por lo menos parcialmente con una composición que comprende nanopartículas de carbonato alcalinotérreo por medio de un aglutinante, caracterizado porque
 - el diámetro equivalente esférico de las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada es de orden micrométrico, determinado por el método de sedimentación, y el diámetro equivalente esférico de las nanopartículas de carbonato alcalinotérreo es de orden nanométrico, determinado por el método de sedimentación; y
 - el aglutinante es un copolímero que comprende uno o más ácidos dicarboxílicos como monómero; uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epiclorhidrina.
2. Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga y las nanopartículas de carbonato alcalinotérreo se seleccionan de forma independiente entre sí del grupo que comprende carbonato de calcio molido natural, carbonato de calcio precipitado natural y/o sintético, carbonatos mixtos tales como dolomita y mezclas de los mismos, en donde el área superficial de las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga se fosfata antes de su uso, seleccionándose preferentemente dicho carbonato de calcio molido natural del grupo consistente en mármol, caliza, creta y mezclas de los mismos y presentando preferentemente dicho carbonato de calcio precipitado natural y/o sintético una estructura cristalina bacteriética, calcítica o aragonítica.
3. Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado porque la dolomita es preferentemente roca dolomítica natural molida que contiene por lo menos un 50 % en peso, preferentemente más de un 75 % en peso de mineral de dolomita, más preferentemente más de un 90 % en peso, de forma especialmente preferente más de un 98 % en peso de mineral de dolomita.
4. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la superficie de las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga comprende fosfato de calcio seleccionado del grupo que comprende hidrogenofosfato de calcio, OCP (fosfato octacálcico), HAP (hidroxiapatita) y mezclas de los mismos.
5. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la superficie de las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga se fosfata con ácido fosfórico y/o ácido fosfórico y uno o más proveedores adicionales moderadamente fuertes a fuertes de iones H_3O^+ y dióxido de carbono gaseoso, realizándose preferentemente la fosfatación en presencia de un compuesto seleccionado del grupo que comprende silicatos de aluminio, silicatos de calcio, silicatos de una sal monovalente tales como silicatos de sodio, de potasio o de litio, dióxidos de silicio sintéticos, hidróxido de aluminio, aluminato de sodio o de potasio, óxido de magnesio o mezclas de los mismos.
6. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los micro pigmentos y/o sustancias de carga de superficie fosfatada tienen un área superficial específica de entre $5 \text{ m}^2/\text{g}$ y $200 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente entre $20 \text{ m}^2/\text{g}$ y $80 \text{ m}^2/\text{g}$ e incluso más preferentemente entre $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y $60 \text{ m}^2/\text{g}$, medida bajo nitrógeno con el método BET según la ISO 9277.
7. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada tienen una estructura de superficie esencialmente de tipo plaqueta.
8. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el diámetro equivalente esférico de las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada se encuentra esencialmente en el intervalo de entre aproximadamente $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ y aproximadamente $100 \text{ }\mu\text{m}$, preferentemente en un intervalo de entre aproximadamente $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ y aproximadamente $75 \text{ }\mu\text{m}$, más preferentemente en un intervalo de entre aproximadamente $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ y aproximadamente $50 \text{ }\mu\text{m}$, incluso más preferentemente en un intervalo de entre aproximadamente $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ y aproximadamente $25 \text{ }\mu\text{m}$, de la forma

más preferente en un intervalo de entre 0,3 μm y aproximadamente 15 μm , en particular en un intervalo de entre aproximadamente 0,3 μm y aproximadamente 12 μm , determinado por el método de sedimentación.

- 5 9. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
caracterizado porque entre aproximadamente el 90% y el 100%, preferentemente entre el 92% y el 99%, más preferentemente entre el 94% y el 98%, de forma especialmente preferente entre el 96% y el 98%, por ejemplo, el $97\pm 0,5\%$ de las nanopartículas de carbonato alcalinotérreo, sobre la base del número N de las nanopartículas de carbonato alcalinotérreo, tiene/tienen un diámetro equivalente esférico inferior a 200 nm, por ejemplo, en un
10 intervalo de entre 20 nm y 200 nm o entre 50 nm y 180 nm, preferentemente inferior a 150 nm, por ejemplo, en un intervalo de entre 70 nm y 150 nm, más preferentemente inferior a 100 nm, determinado con el método de sedimentación.
- 15 10. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,
caracterizado porque las partículas de carbonato alcalinotérreo se muelen en una o más etapas de molienda en seco o húmedo, preferentemente varias, por ejemplo, una o dos, etapas de molienda, preferentemente acuosas, en seco y/o húmedo, hasta el diámetro equivalente esférico.
- 20 11. Compuesto según la reivindicación 10,
caracterizado porque las partículas de carbonato alcalinotérreo se dispersan y/o muelen en presencia de uno o más medios auxiliares de molienda y/o dispersantes, en particular cuando están presentes en una suspensión acuosa con un contenido de sólidos mayor que el 10 % en peso, preferentemente mayor que el 30 % en peso, más
25 preferentemente mayor que el 60 % en peso.
- 30 12. Compuesto según la reivindicación 11,
caracterizado porque los dispersantes y/o medios auxiliares de molienda en la molienda en húmedo se usan en una cantidad de entre aproximadamente el 0,05 % en peso y aproximadamente el 2 % en peso, preferentemente en una cantidad de entre el 0,3 % en peso y el 1,5 % en peso, por ejemplo, el 1 % en peso, en particular en una cantidad de entre aproximadamente el 0,85 % en peso y aproximadamente el 0,95 % en peso.
- 35 13. Compuesto según la reivindicación 11 ó 12,
caracterizado porque los dispersantes y/o medios auxiliares de molienda en la molienda en seco se usan en una cantidad de entre aproximadamente el 0,01 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso, sobre la base del peso seco total del compuesto, preferentemente en una cantidad de entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 0,5 % en peso, en particular entre el 0,1 y el 0,3 % en peso.
- 40 14. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13,
caracterizado porque los dispersantes y/o medios auxiliares de molienda se usan en una cantidad de entre 0,2 y 1 mg/m^2 de área superficial de las nanopartículas, preferentemente en una cantidad de entre 0,3 y 0,7 mg/m^2 de
45 área superficial de las nanopartículas.
- 50 15. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14,
caracterizado porque contiene, sobre la base del peso seco total de las micropartículas y nanopartículas, entre un 5 % en peso y un 95 % en peso, preferentemente entre un 20 y un 80 % en peso, más preferentemente entre un 25 % en peso y un 75 % en peso, por ejemplo, un 50 % en peso de micro-partículas de pigmento y/o sustancia de carga.
- 55 16. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15,
caracterizado porque contiene, sobre la base del peso seco total de las micropartículas y nanopartículas, entre un 95 % en peso y un 5 % en peso, preferentemente entre un 80 % en peso y un 20 % en peso, más preferentemente entre un 75 % en peso y un 25 % en peso, por ejemplo, un 50 % en peso de nanopartículas de carbonato alcalinotérreo.
- 60 17. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16,
caracterizado porque las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga y el nanocarbonato alcalinotérreo, sobre la base del peso seco, están presentes en una relación de preferentemente entre 1:20 y 20:1, en particular

en una relación de entre 1:4 y 4:1, más preferentemente en una relación de entre 1:3 y 3:1 ó entre 1:2 y 2:1, en particular en una relación de 1:1, 1:3 ó 3:1.

- 5 18. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17,
caracterizado porque como monómeros de ácido dicarboxílico del aglutinante se utilizan ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₀, preferentemente ácidos dicarboxílicos C₃-C₉, ácidos dicarboxílicos C₄-C₈, ácidos dicarboxílicos C₅-C₇ ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, en particular ácido adípico.
- 10 19. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18,
caracterizado porque, como monómero de diamina, triamina, dialcanolamina o trialcanolamina del aglutinante se usan diaminas y triaminas lineales y ramificadas, sustituidas y no sustituidas, y di- y trialcanolaminas, en particular N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina, dietanolamina, N-alquildialcanolaminas tales como N-metil- y N-etildietanolamina y trietanolamina.
- 15 20. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19,
caracterizado porque el aglutinante es un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorhidrina.
- 20 21. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20,
caracterizado porque el aglutinante está cargado catiónicamente.
- 25 22. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21,
caracterizado porque el aglutinante está neutralizado parcial o completamente por polímeros aniónicos, por ejemplo, poliacrilatos de sodio con un Mw de entre 25.000 y 28.000 g/mol o polivinil sulfatos de sodio.
- 30 23. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22,
caracterizado porque contiene, sobre la base del peso seco total del compuesto, entre aproximadamente un 0,1 y aproximadamente un 10 % en peso, de forma preferente entre aproximadamente un 0,5 y aproximadamente un 5 % en peso, de forma especialmente preferente entre aproximadamente un 1 y aproximadamente un 3 % en peso de aglutinante.
- 35 24. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23,
caracterizado porque tiene una porosidad de mercurio de entre el 25 y el 75 %, preferentemente entre el 40 % y el 60 %, especialmente entre el 45 % y el 55 %, teniendo preferentemente los poros del compuesto un diámetro de Laplace equivalente de principalmente entre 0,1 y 0,3 µm, preferentemente entre 0,12 y 0,25 µm, más preferentemente entre 0,18 y 0,22 µm, determinado por medio de porosimetría de mercurio.
- 40 25. Compuesto según la reivindicación 24,
caracterizado porque los poros del compuesto tienen un diámetro de Laplace equivalente de principalmente entre 0,1 y 0,12 µm, preferentemente entre 0,02 y 0,1 µm, más preferentemente entre 0,03 y 0,08 µm, determinado por medio de porosimetría de mercurio.
- 45 26. Compuesto según la reivindicación 24 ó 25,
caracterizado porque tiene un volumen de intrusión total para el mercurio de entre 0,25 y 1 cm³/g, preferentemente entre 0,3 y 0,6 cm³/g, más preferentemente entre 0,35 y 0,45 cm³/g, determinado por medio de porosimetría de mercurio.
- 50 27. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26,
caracterizado porque los diámetros de Laplace equivalentes de los poros contenidos en el compuesto, determinados por medio de porosimetría de mercurio, tienen una distribución bimodal con respecto al volumen de intrusión, preferentemente con un máximo en diámetros de entre 0,1 y 0,2 µm, por ejemplo, en un intervalo de entre 0,18 y 0,22 µm, y el otro máximo en diámetros menores que 0,1 µm, preferentemente en un intervalo de entre 0,03 y 0,08 µm, determinados por medio de porosimetría de mercurio, de manera que la relación de volumen

de poros en estos intervalos está preferentemente entre 1:1 y 3:1, de forma especialmente adecuada 2:1 para impresión offset.

- 5 28. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27,
- caracterizado porque tiene un volumen de absorción total para hexadecano de entre 0,3 y 1,0 g/cm³, preferentemente entre 0,35 y 0,45 g/cm³, siendo preferentemente la velocidad de absorción a largo plazo $d(V/A)/d(\sqrt{t})$ para hexadecano de entre $7 \cdot 10^{-5}$ y $2 \cdot 10^{-4}$ ms^{-0,5}, aún mejor entre $9 \cdot 10^{-5}$ y $1,1 \cdot 10^{-4}$ ms^{-0,5}, por ejemplo, $1 \cdot 10^{-4}$ ms^{-0,5}, y siendo preferentemente la velocidad de absorción a corto plazo $d(V/A)/d(\sqrt{t})$ para hexadecano de entre $1 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-3}$ ms^{-0,5}, aún mejor entre $1,3 \cdot 10^{-3}$ y $1,5 \cdot 10^{-3}$ ms^{-0,5}.
- 10 29. Método para producir un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada;
 - b) proporcionar la composición de nano carbonato alcalinotérreo;
 - c) proporcionar el aglutinante en forma acuosa;
 - d) mezclar las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada y la composición de nanocarbonato alcalinotérreo de a) y b),
- en donde, el aglutinante se adiciona a las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada de a) o a la composición de nanocarbonato alcalinotérreo de b) antes de la etapa d), y a continuación la mezcla de reacción resultante se homogeneiza.
- 15 30. Método para producir un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada;
 - b) proporcionar la composición de nano carbonato alcalinotérreo;
 - c) proporcionar el aglutinante en forma acuosa;
 - d) mezclar las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada y la composición de nanocarbonato alcalinotérreo de a) y b),
- en donde el aglutinante se adiciona a la mezcla resultante.
- 20 31. Método para producir un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar las micropartículas inorgánicas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada;
 - b) proporcionar la composición de nanocarbonato alcalinotérreo;
 - 25 c) proporcionar el aglutinante en forma acuosa;
- en donde el aglutinante se adiciona en primer lugar y a continuación se mezcla con las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga de superficie fosfatada de a) y la composición de nanocarbonato alcalinotérreo de b), y la mezcla de reacción resultante se homogeneiza.
- 30 32. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31,
- 35 caracterizado porque, después de combinar el aglutinante con las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga de a) o la composición de carbonato alcalinotérreo de b) u opcionalmente con la mezcla de d), se adiciona(n) uno o más dispersantes.
33. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31,

caracterizado porque, antes de combinar el aglutinante con las micropartículas de pigmento y/o sustancia de carga de a) o la composición de carbonato alcalinotérreo de b) u opcionalmente con la mezcla de d), se adiciona(n) uno o más dispersantes.

- 5 34. Método según la reivindicación 32 ó 33,

caracterizado porque los dispersantes se seleccionan del grupo que comprende sales de ácido poliacrílico tales como la sal de sodio, polifosfato de sodio o copolímeros polimaleicos/de acrilato.
- 10 35. Suspensión acuosa,

caracterizada porque comprende un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28.
- 15 36. Uso de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 ó una suspensión según la reivindicación 35, en la fabricación de papel o el acabado de papel, la producción de pintura o la producción de plásticos, usándose preferentemente dicho compuesto como sustancia de carga o pigmento.
37. Uso según la reivindicación 36,

20 caracterizado porque el compuesto se usa para modificar o controlar el volumen de poros del papel o recubrimiento.
38. Uso de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 ó una suspensión según la reivindicación 35, como medio auxiliar de filtración.
- 25 39. Sustancia de carga que comprende un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 ó una suspensión según la reivindicación 35.
40. Pigmento que comprende un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 ó una suspensión según la reivindicación 35.
- 30 41. Medio auxiliar de filtración que comprende un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 ó una suspensión según la reivindicación 35.
- 35 42. Colorante de recubrimiento que comprende un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 ó una suspensión según la reivindicación 35, teniendo preferentemente dicho colorante de recubrimiento un contenido de sólidos de entre el 25 y el 75 % en peso, más preferentemente entre el 30 y el 60 % en peso, de forma especialmente preferente entre el 30 y el 40 % en peso.
- 40 43. Colorante de recubrimiento según la reivindicación 42,

caracterizado porque el contenido del compuesto, sobre la base del contenido de sólidos total del colorante de recubrimiento, es de entre el 3 y el 97 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 90 % en peso, de forma especialmente preferente el 85±10 % en peso.
- 45 44. Colorante de recubrimiento según la reivindicación 42 ó 43,

caracterizado porque contiene además medios auxiliares de recubrimiento tales como copolímeros de éster de ácido acrílico/estireno, copolímeros de estireno-butadieno y/o acrilonitrilo o copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, acrilato de butilo y estireno o almidones.
- 50 45. Uso de un copolímero que comprende, como monómero, uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epíclorhidrina, para el recubrimiento por lo menos parcial de micropartículas de pigmento y/o micropartículas de sustancia de carga inorgánicas, que tienen una superficie fosfatada y un diámetro equivalente esférico de orden micrométrico, determinado por el método de sedimentación, con una composición que comprende partículas de carbonato alcalinotérreo con un diámetro equivalente esférico de orden nanométrico, determinado por el método de sedimentación.
- 55 46. Uso según la reivindicación 45,

60 caracterizado porque el copolímero comprende, como monómeros, ácido adípico, N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorhidrina.

Fig. 1

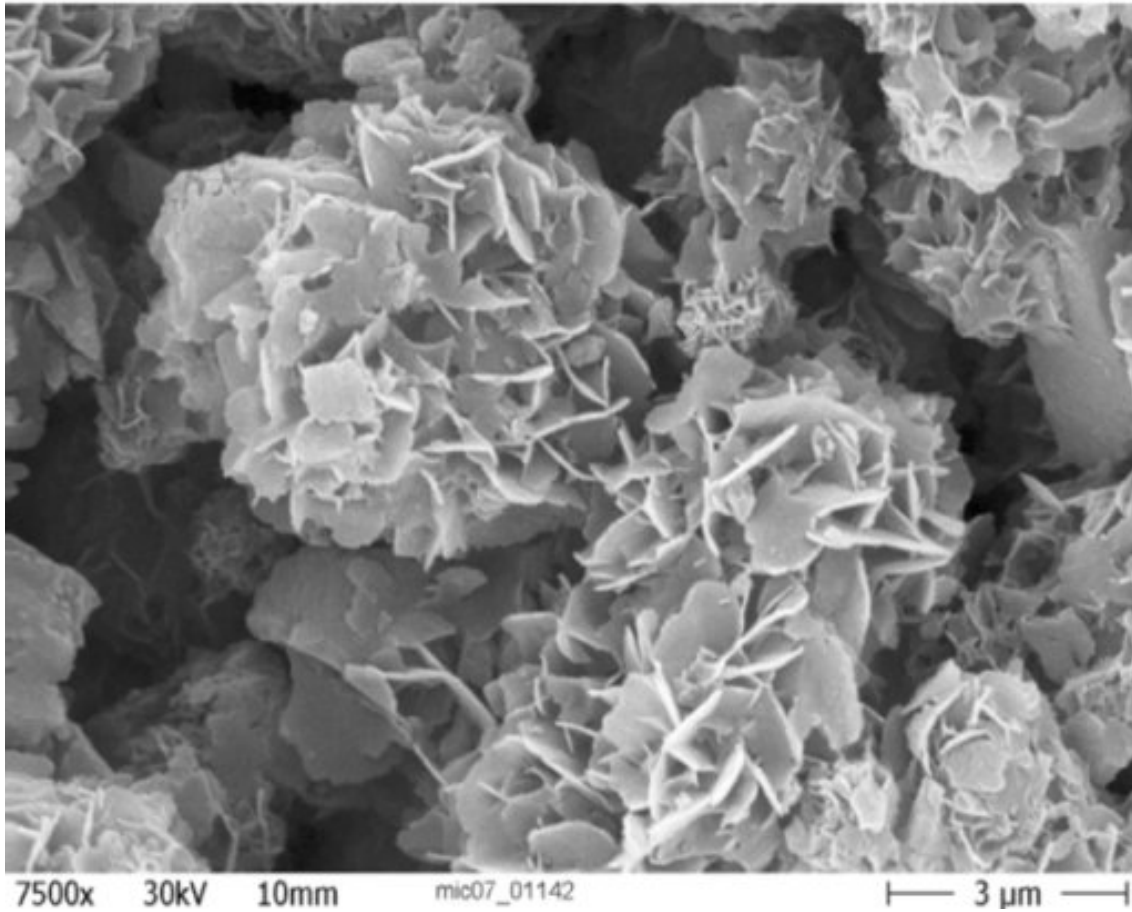


Fig. 2

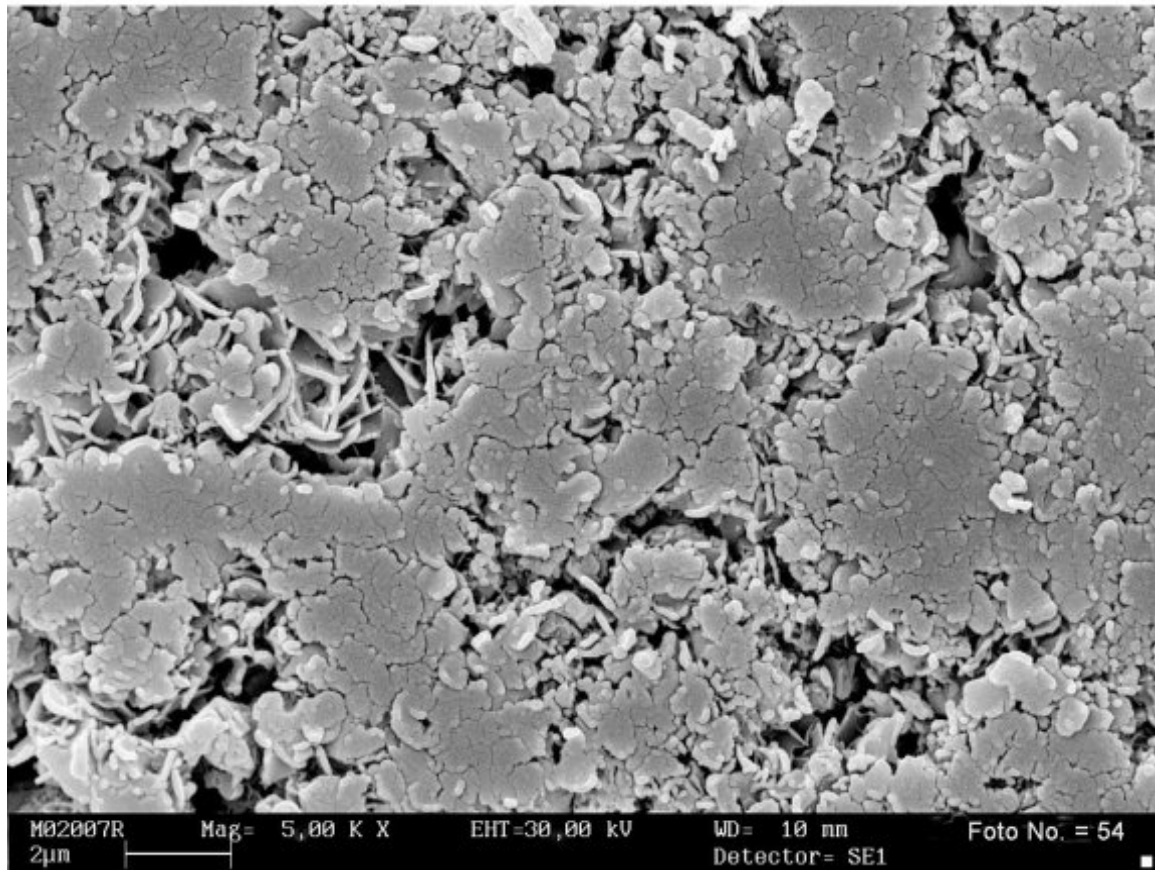


Fig. 3

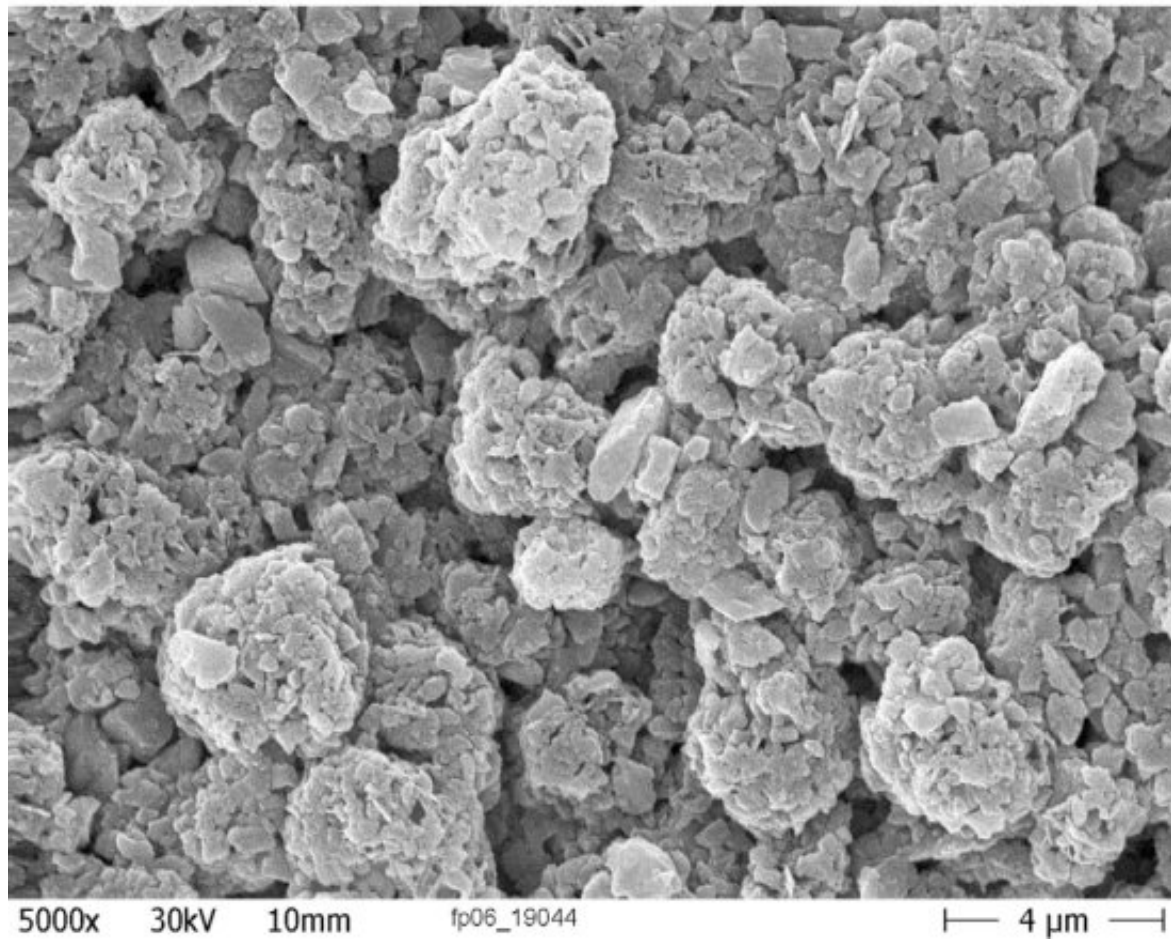


Fig. 4

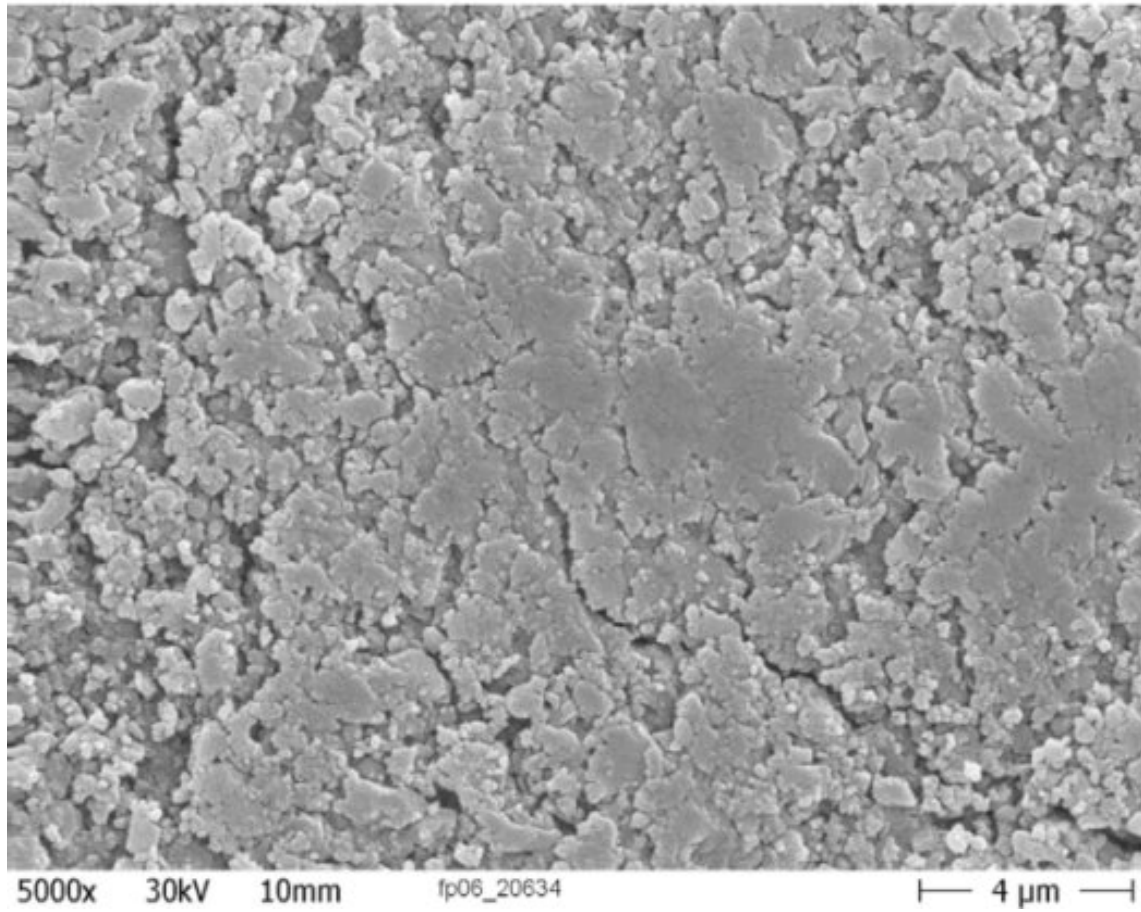


Fig. 5

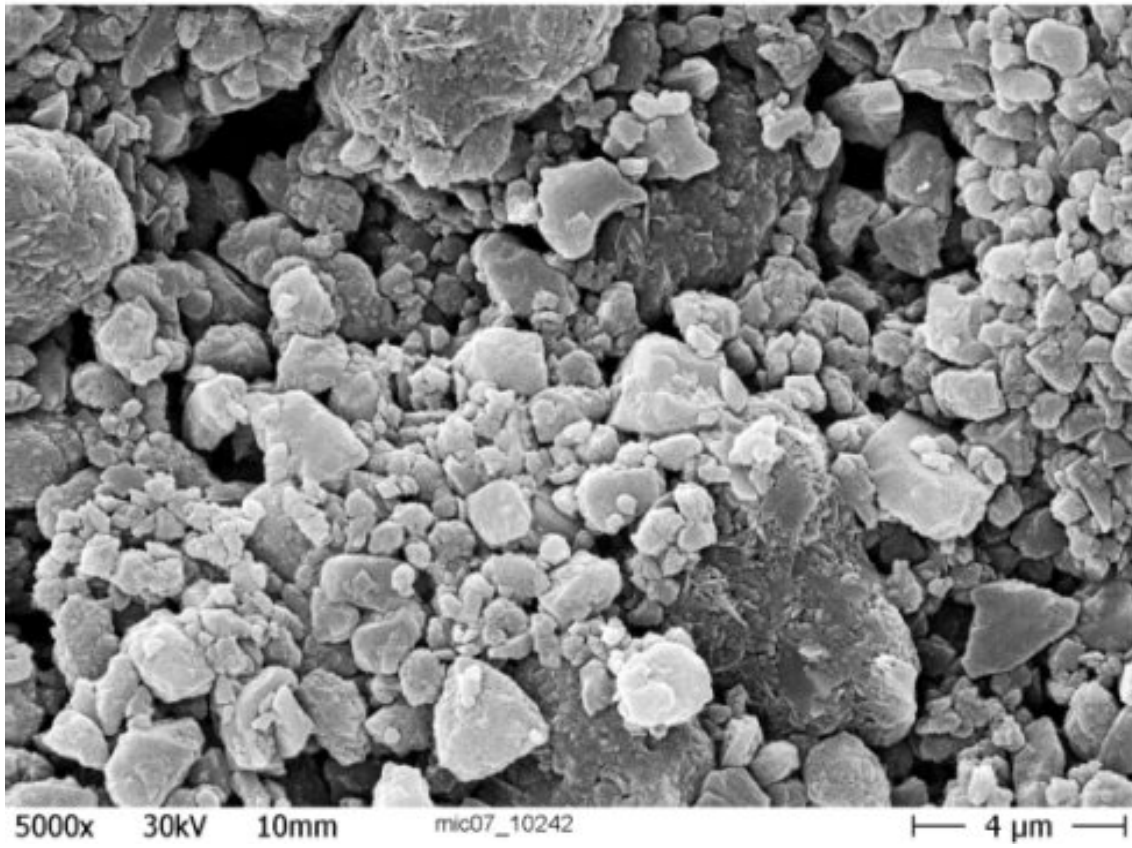


Fig. 6

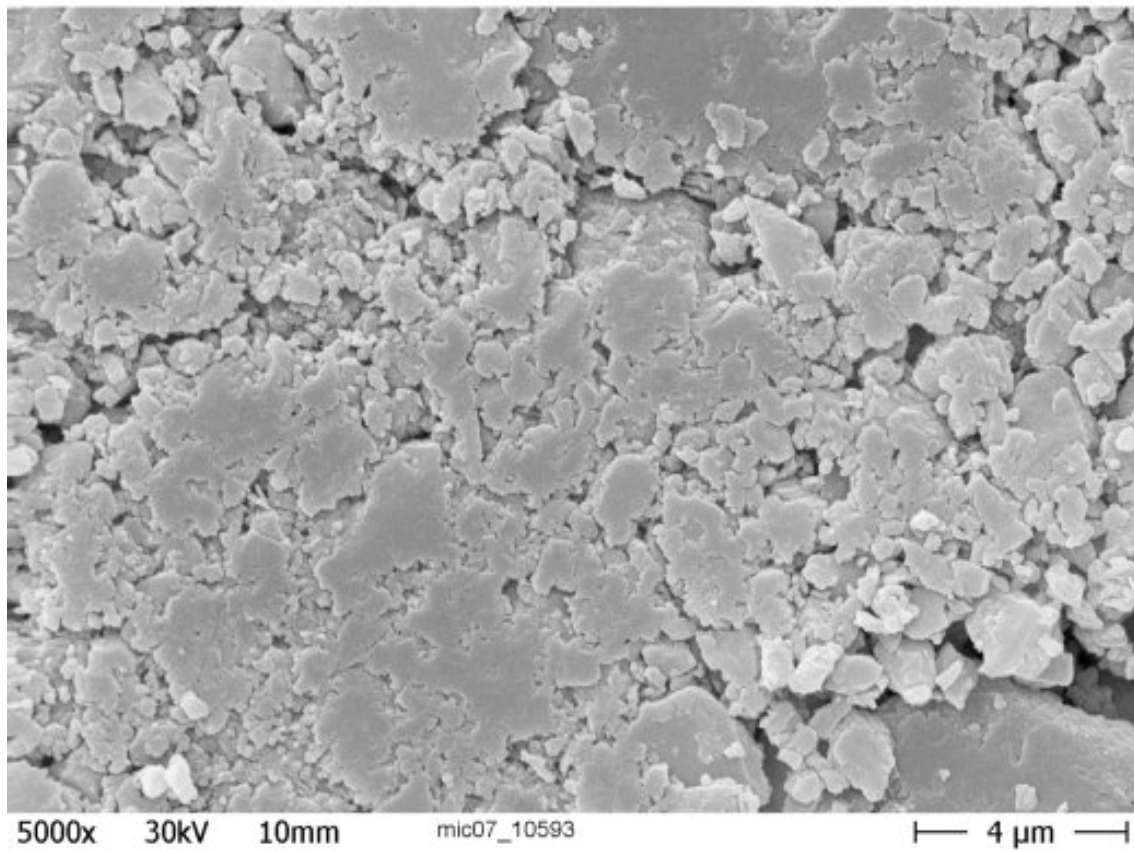


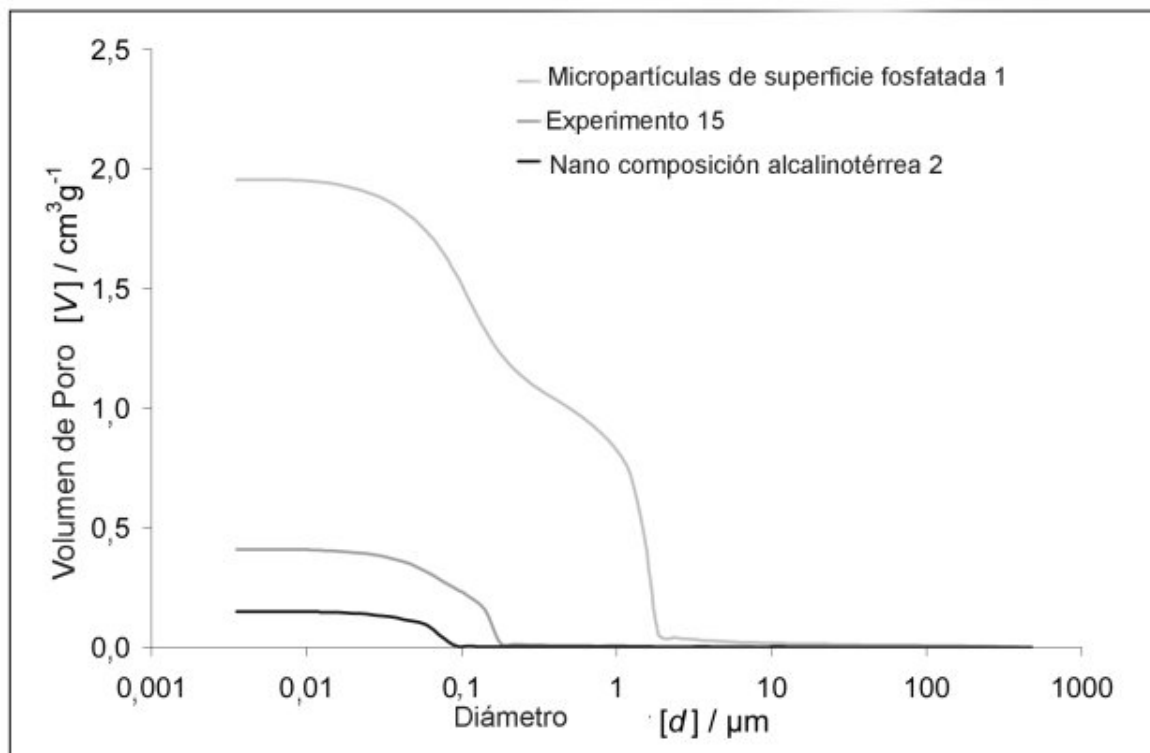
Fig. 7

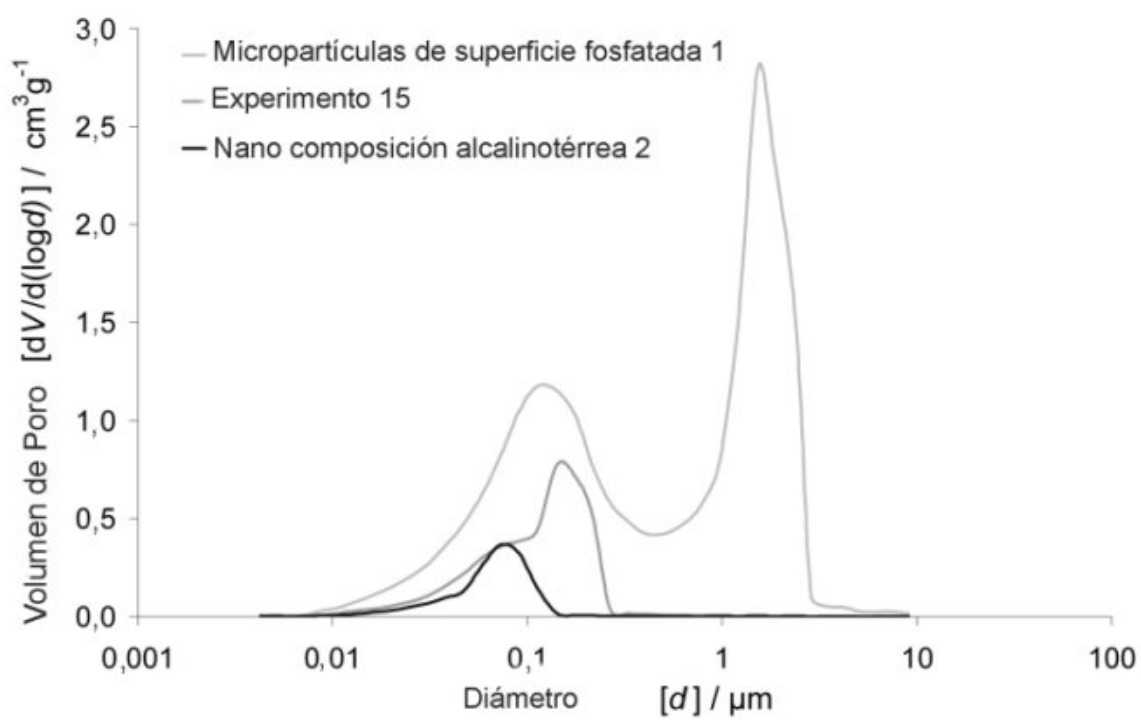
Fig. 8

Fig. 9

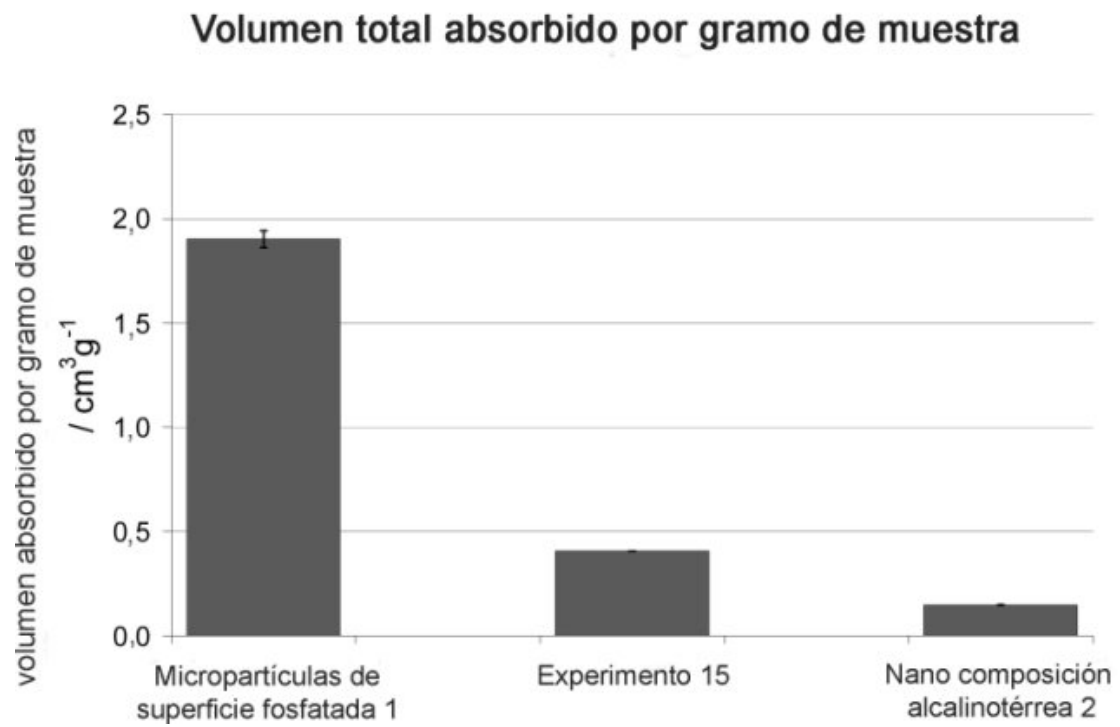


Fig. 10

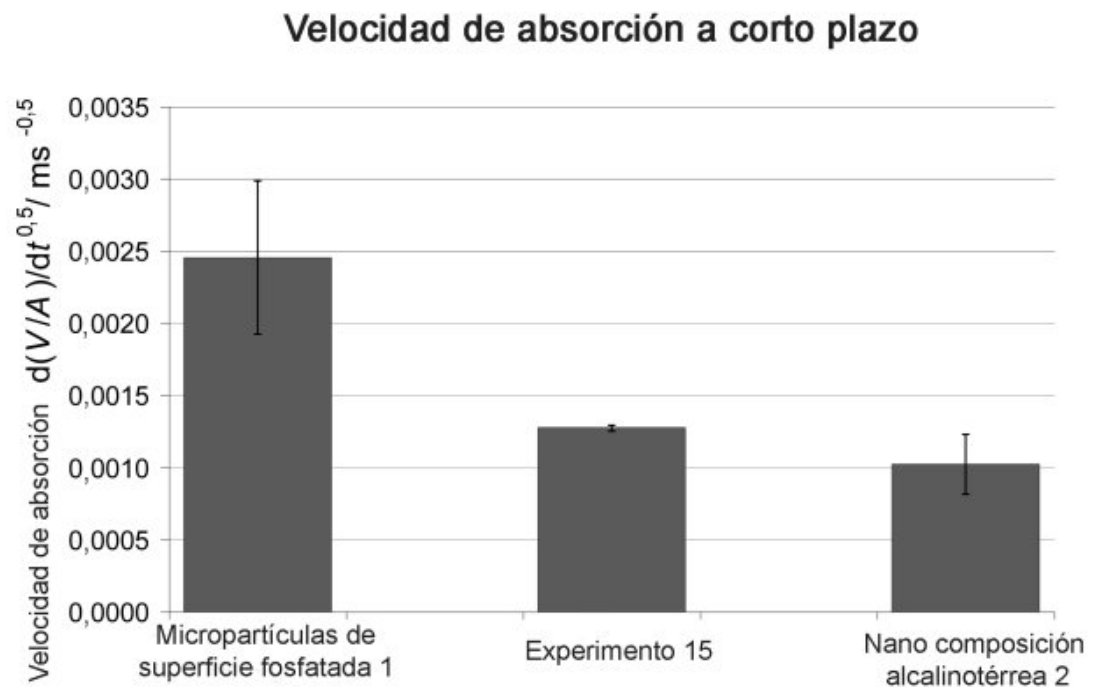


Fig. 11