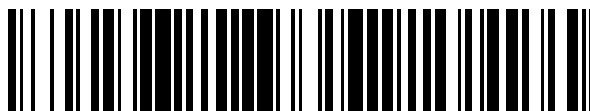


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 678**

51 Int. Cl.:

D21H 17/67	(2006.01)	D21H 11/20	(2006.01)
D21H 17/69	(2006.01)	D21C 9/00	(2006.01)
D21H 17/52	(2006.01)		
D21H 17/55	(2006.01)		
D21H 19/38	(2006.01)		
D21H 19/44	(2006.01)		
D21H 19/62	(2006.01)		
C01F 11/18	(2006.01)		
C09C 1/02	(2006.01)		
D21H 21/52	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2008 E 08858754 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 2227597**

54 Título: **Fibras orgánicas con superficie mineralizada**

30 Prioridad:

12.12.2007 DE 102007059736
19.12.2007 US 8220

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2013

73 Titular/es:

OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)
BASLERSTRASSE 42
4665 OFTRINGEN, CH

72 Inventor/es:

BURI, MATTHIAS;
BLUM, RENÉ VINZENZ y
GANE, PATRICK A. C.

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 398 678 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fibras orgánicas con superficie mineralizada

5 Descripción

10 [0001] La presente invención se refiere a fibras orgánicas con superficie mineralizada, que comprenden fibras orgánicas que tienen una longitud de orden milimétrico, estando recubierta su superficie por lo menos parcialmente con partículas de carbonato alcalino térreo finamente divididas, de orden nanométrico, por medio de aglutinantes, a un método para producir dichas fibras orgánicas con superficie mineralizada, a suspensiones (*slurries*) acuosas de las mismas, a su uso en la fabricación de papel, en el acabado de la superficie del papel, en y/o sobre plásticos, superficies de cemento y de arcilla, en pinturas y tintas, y al uso de aglutinantes de la invención para recubrir las fibras orgánicas con nanopartículas de carbonatos alcalino térreos.

15 [0002] Los pigmentos y/o sustancias de carga basados en partículas de carbonato de calcio de orden nanométrico (las denominadas "nanopartículas") son conocidos y se utilizan en numerosas aplicaciones incluyendo aplicaciones en papel, tinta y plástico. Dichos pigmentos y sustancias de carga finos se fabrican de forma económica por medio de molienda húmeda en presencia de dispersantes. Opcionalmente, también se conectan aguas abajo una o más etapas de fraccionamiento, por ejemplo, por medio de centrifugas. Los dispersantes y los medios auxiliares de molienda incluyen, por ejemplo, poliacrilatos de sodio y polifosfatos fuertemente aniónicos.

25 [0003] Las fibras de materiales de partida renovables, denominadas fibras orgánicas "sostenibles", por ejemplo, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras de algodón, también son conocidas y se utilizan en aplicaciones iguales o similares. También se conoce la combinación de las mismas como una mezcla en la fabricación de papel.

30 [0004] Se sabe también que los pigmentos o sustancias de carga muy finos de orden nanométrico, tales como los nanocarbonatos alcalino térreos en mezcla con fibras están sujetos a una segregación notable, especialmente bajo la influencia de un flujo. El término "segregación" se refiere al proceso de separación de diferentes elementos en un campo de observación con una tendencia a una distribución espacial de los elementos de acuerdo con ciertas propiedades. Por ejemplo, el material de fibra se separa del nanocarbonato alcalino térreo al tamizar una mezcla de fibras y nanocarbonatos alcalino térreos. Se produce una separación, "segregándose" los nanocarbonatos alcalino térreos o una fracción parcial de los mismos con respecto al conjunto.

35 [0005] Esta segregación conduce a una distribución heterogénea de la sustancia de carga en el eje Z del papel, por ejemplo, o en el recubrimiento sobre una superficie porosa, y esto a su vez es una desventaja al imprimir el papel. El contenido de sustancia de carga que se obtiene también depende en gran medida de la segregación de los dos componentes en la fabricación de papel.

40 [0006] La segregación de mezclas de fibras de pigmento y/o de sustancia de carga también da como resultado un contenido de sustancia de carga diferente en el papel, y también un volumen diferente de poros del papel, por ejemplo en la fabricación de papel, porque las nanopartículas libres se segregan de las fibras y se separan de estas últimas, alterando de ese modo los poros del papel, lo cual es importante en particular cuando el papel debe absorber un cierto volumen de líquido de la tinta de impresión en un cierto período de tiempo en la posterior operación de impresión.

45 [0007] En el estado de la técnica se conocen varias de estas mezclas, y su producción y su uso en la fabricación de papel. Se sabe que se pueden utilizar agentes de retención basados en polímeros de vinilo tales como poliacrilamidas, que sirven principalmente como floculantes. También se conocen sistemas duales en los cuales se utilizan minerales de arcilla hinchables tales como bentonitas o silicatos en combinación con poliacrilamidas.

50 [0008] Un método para mejorar la blancura de acuerdo con el documento WO 97/32934 consiste en recubrir las partículas de pigmento con otras partículas de pigmento tales como partículas de carbonato de calcio precipitado divididas finamente, pero utilizándolo sin ningún aglutinante, lo cual puede conducir a los problemas mencionados anteriormente. Además, la partícula interna consta de una composición mineralógica muy especial de feldespatos formada calcinando carbonato de calcio y caolín.

55 [0009] El documento EP 0 403 849 A2 describe una estructura de papel que tiene tanto una alta opacidad como una alta resistencia a la tracción debido a la introducción de fibras expandidas y a un pigmento mineral opacificante tal como dióxido de titanio o carbonato de calcio. La adición de fibras expandidas a la estructura del papel permite un aumento de la opacidad del papel debido al uso de pigmentos minerales convencionales sin tener una influencia negativa sobre la resistencia a la tracción del papel. Sin embargo, no se describe ninguna mineralización de la superficie de las fibras por medio del pigmento, ya sea con o sin aglutinantes. Durante la fabricación de papel las fibras y el pigmento se adicionan a la pulpa independientemente uno del otro, y por lo tanto están sujetos al efecto de segregación.

5 **[0010]** El documento WO 97/01670 A1 se refiere a una sustancia de carga utilizada en la fabricación de papel y que consta primordialmente de carbonato de calcio, así como también a su producción. La sustancia de carga consta de agregados porosos de partículas de carbonato de calcio que se precipitan sobre la superficie de fibras, por ejemplo fibras de celulosa. Las sustancias de carga descritas en la presente se basan en el hecho de que el carbonato de calcio se puede precipitar sobre las fibras muy finas de manera que se adhiere a las fibras. Entre otras cosas, esto se debe a la gran finura de las fibras, que tienen una longitud máxima de 400 µm. En este caso, no se hace ninguna mención a aglutinante alguno para aglutinar sustancias de carga con fibras.

10 **[0011]** Los documentos EP 0 930 345 A2 y EP 0 935 029 A1 describen sustancias de carga similares a aquellas descritas en el documento WO 97/01670 A1, pero en este caso el carbonato de calcio no se precipita sobre la superficie de las fibras, sino que en su lugar se mezcla con ellas, en donde se puede utilizar no sólo el carbonato de calcio precipitado previamente sino que también se puede utilizar carbonato de calcio natural molido. Las fibras tienen una finura similar a la mencionada anteriormente, es decir como máximo una fracción de tamiz P50, es decir, una longitud máxima de aproximadamente 300 µm. Una vez más, en este caso no se utiliza o menciona aglutinante alguno para formar fibras con superficie mineralizada. Las fibras y los pigmentos se adicionan a la pulpa de forma independiente entre sí, de manera que los componentes están en gran medida separados unos de los otros en la pulpa y presentan las desventajas asociadas a la segregación.

20 **[0012]** El documento WO 2007/063182 A2 se refiere al control de diferentes fracciones de fibra en la fabricación de papel, y describe la producción de papel a partir de un material de partida de fibra que se fracciona en una fracción de fibra larga y una fracción de fibra corta las cuales se mezclan con aditivos, se combinan nuevamente y a continuación se suministran a los procesos de fabricación de papel. Los aditivos incluyen sustancias de carga, sustancias que capturan sustancias aniónicas interferentes, medios auxiliares de retención, etc. En la presente se menciona que la retención de sustancias de carga se puede aumentar mezclándolas con la fracción de fibras finas, y adicionando agentes de retención tales como almidón, ya que las fibras finas forman aglomerados con las sustancias de carga. No se menciona el uso de aglutinantes que permiten una distribución uniforme de las sustancias de carga sobre las fibras y evitan la aglomeración.

30 **[0013]** El documento WO 98/35095 describe un método para fabricar papel que comprende mezclar una suspensión (*slurry*) acuosa de sustancia de carga mineral con una suspensión (*slurry*) acuosa de fibras de madera y la adición de floculantes, en donde una parte esencial de la sustancia de carga se encuentra en el interior de las fibras de celulosa. La sustancia de carga y el floculante se adicionan a las fibras de pulpa de manera independiente entre sí. Las sustancias de carga floculan dentro de las fibras y se mantienen en el interior, mientras que la sustancia de carga forma aglomerados fuera de las fibras. Tampoco se menciona aquí el uso de un aglutinante que produce una distribución uniforme de la sustancia de carga sobre la superficie de las fibras.

40 **[0014]** 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 este caso pueden incluir, entre otros, poliDADMAC (cloruro de polidialil-dimetilamonio), 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, esta publicación afirma que partículas de la misma especie se agregan consigo mismas utilizando una pluralidad de diferentes medios auxiliares químicos, con un aumento del 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.

50 **[0015]** 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 orgánicos y/o inorgánicos en forma de micropartículas, cuya superficie se recubre por lo menos parcialmente con partículas de carbonato de calcio y/o 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 que no forman adicionalmente un compuesto con las fibras y, por lo tanto, no se pueden retener a un nivel suficiente en la filtración, lo cual conduce, por ejemplo, a los problemas antes descritos en la impresión de papel.

60 **[0016]** El documento DE 10115570 describe un papel decorativo no elaborado que tiene un contenido de pigmentos de 10 a 60% en peso. Los pigmentos comprenden un dióxido de titanio en el intervalo de 0,4 a 1,5 µm, especialmente pre-tratado con silicio y aluminio, y talco que tiene un diámetro promedio de partícula en el intervalo de <2 a 3 µm. Estos dos tipos de pigmentos, el dióxido de titanio y el talco, tienen propiedades de superficie completamente diferentes con respecto a los carbonatos alcalino térreos. Los minerales de carbonato, además, no pueden usarse en esta aplicación porque cuando el papel decorativo no elaborado posteriormente se prensa con resinas fenólicas, el ácido se separa y descompondría por tanto parcialmente el carbonato. El índice de refracción del carbonato es además 1,5-1,7, que se

encuentra en el mismo intervalo que las resinas utilizadas, y por lo tanto la opacidad es inadecuada. Por lo tanto, los nanocarbonatos alcalino térreos no se mencionan. Además, se describe la impregnación de celulosa con epíclorhidrina y aminas terciarias, pero no en presencia de nanocarbonatos alcalino térreos. Para obtener el reforzamiento en húmedo del papel, se utiliza > 1% de epíclorhidrina, pero esto ocurre también sin la presencia de nanocarbonatos alcalino térreos. La formación de un compuesto no se menciona en general o específicamente con respecto a fibras y pigmentos como posibles componentes.

[0017] El documento WO 99/14432 describe un método para fabricar papel mezclando almidón aniónico, carboximetil celulosa u otros aglutinantes poliméricos, junto con un coagulante polimérico o inorgánico catiónico para formar una pulpa de celulosa en suspensión fluida, y a continuación esta suspensión se flocula por medio de una arcilla aniónica hinchable u otros medios auxiliares de retención aniónicos.

[0018] De este modo, se conoce en el estado de la técnica una serie de mezclas y compuestos que pueden utilizarse para controlar ciertas propiedades de pigmentos y/o sustancias de carga. Sin embargo, ninguno de estos documentos establece cómo superar las desventajas, mencionadas en la introducción, sobre la segregación de mezclas pigmento-fibra, especialmente cuando se debe lograr un alto contenido de sustancia de carga en el papel o un recubrimiento superficial uniforme de nanopigmento y fibras.

[0019] Además, aparecen problemas con varios de los compuestos antes mencionados, tales como aglomeración de los componentes individuales consigo mismos o los compuestos entre sí, lo cual conduce a la formación de partículas mucho más grandes.

[0020] En general, las partículas finas también son más difíciles de retener. Por lo tanto, hoy en día, como sustancias de carga se utilizan preferentemente micropartículas. Cuando deben retenerse partículas más finas, es necesaria una cantidad grande de agente de retención, pero esto también conduce a la floculación de las fibras y a una formación deficiente del papel.

[0021] En consecuencia, el objetivo de la presente invención es proporcionar compuestos de fibra-pigmento y/o sustancia de carga así como suspensiones (*slurries*) acuosas de los mismos, que no sólo tengan buenas propiedades ópticas, por ejemplo, con respecto a opacidad y blancura y buenas propiedades de impresión, y que presenten solamente una tendencia a la segregación, insignificante, o inexistente en absoluto, bajo las condiciones de procesado a las cuales están expuestos, sino que también permitan la producción de un papel y/o cartón que tenga un contenido aumentado de sustancia de carga de nanopartículas que de otro modo son difíciles de retener a causa de su finura.

[0022] Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir dichos compuestos.

[0023] Otro objetivo de la presente invención es el uso de los compuestos de la invención, por ejemplo en la fabricación de papel y en pinturas y masillas para ser utilizados sobre un sustrato poroso tal como arcilla, cemento o madera que tienden a la absorción de partículas de diferentes tamaños en diferentes cantidades, lo cual a su vez puede conducir a la segregación de mezclas.

[0024] Otro aspecto de la presente invención es la utilización de los compuestos de la invención como sustancias de carga en plásticos para promover y apoyar la biodegradabilidad.

[0025] Finalmente, otro objetivo de la presente invención es el uso de aglutinantes seleccionados especialmente en el recubrimiento de partículas de fibras con nanopartículas de carbonato alcalino térreo.

[0026] Las características definidas en las reivindicaciones independientes sirven para lograr estos objetivos.

[0027] Las realizaciones ventajosas de la presente invención derivan de las reivindicaciones subordinadas y de la siguiente descripción.

[0028] El objetivo de la presente invención se logra por medio de fibras orgánicas con superficie mineralizada, que comprenden fibras orgánicas recubiertas por lo menos parcialmente con una composición que comprende nanopartículas de carbonato alcalino térreo por medio de un aglutinante.

[0029] El aglutinante 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 epíclorhidrina.

[0030] De acuerdo con la invención, la longitud de las fibras es principalmente de orden milimétrico, y la anchura y el espesor de las fibras es de orden micrométrico, mientras que el diámetro esférico equivalente de las nanopartículas de carbonato alcalino térreo utilizado para el recubrimiento es principalmente de orden nanométrico.

[0031] Una partícula de orden nanométrico se define de acuerdo con la presente invención como una partícula que tiene un diámetro esférico equivalente menor que o igual a 200 nm.

5 **[0032]** De acuerdo con esta invención una fibra se define como una partícula que tiene una longitud de orden milimétrico. El orden milimétrico de acuerdo con esta invención se encuentra en el intervalo de 0,1 mm a 9,9 mm. La anchura o espesor de las fibras de la invención se encuentra en el intervalo de 10 μm a aproximadamente 1.000 μm , en particular de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 500 μm .

10 **[0033]** 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 diferencian varios diámetros equivalentes. En el presente caso, el diámetro equivalente se considera con respecto a las propiedades de sedimentación de las partículas investigadas.

15 **[0034]** La sedimentación y por lo tanto el diámetro equivalente de las partículas así como su distribución según esta invención se determinan a través del método de sedimentación, es decir, un análisis de sedimentación en un campo gravimétrico utilizando el Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, Estados Unidos. Aquellos expertos en la materia tienen conocimiento de 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.

20

[0035] La longitud y la anchura de las fibras se pueden determinar por medio de SEM y microscopía óptica.

25 **[0036]** El aglutinante de la invención tiene propiedades de unión especialmente buenas en combinación con las fibras y las composiciones de nanocarbonato alcalino térreo. Así, la mayor parte de la composición de nanocarbonato alcalino térreo utilizada está permanentemente unida a la superficie de las fibras, lo cual conduce a una estructura mejorada cuando se utilizan las fibras orgánicas con superficie mineralizada, y así permite optimizar el volumen de poros para la aplicación respectiva. Del mismo modo, se puede regular mejor el contenido de cenizas de un papel o cartón. En este caso se entiende por contenido de cenizas el residuo de un papel después de la incineración en un horno de calcinación a 550°C hasta alcanzar un peso constante.

30

[0037] El nanocarbonato alcalinotérreo utilizado para el recubrimiento 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.

35

[0038] El GCC se prefiere especialmente para ser usado en forma de nanopartículas, en particular de mármol, caliza y/o creta, que contienen preferentemente al menos un 95% en peso, en particular más del 98% en peso de carbonato de calcio.

40 **[0039]** Si se utiliza(n) GCC y/o PCC en forma de nanopartículas, el mismo tiene preferentemente una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica. Es en particular ventajosa la estructura cristalina calcítica.

[0040] En una realización preferida, el GCC y/o PCC puede tener un componente de isótopo ^{14}C , que tiene una velocidad de desintegración preferentemente de 1 a 890 desintegraciones por hora por gramo, y con especial preferencia de 10 a 450 desintegraciones por hora por gramo para el GCC natural y de 250 a 890 desintegraciones por hora por gramo para el PCC. Dichos carbonatos se describen, por ejemplo, en el documento WO 2006/123235.

45

[0041] Se entiende que la dolomita de acuerdo con la presente invención se refiere a 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 , aún mejor, más del 35% en peso, más del 40% en peso, idealmente de un 45 a un 46% en peso de MgCO_3 .

50

[0042] En comparación con la caliza, que consta principalmente de carbonato de calcio CaCO_3 , la roca dolomítica es más dura y más frágil y tiene una densidad más elevada. Se diferencia de la primera en particular porque la dolomita apenas ofrece reacción alguna cuando se trata con ácido frío, mientras que la caliza se disuelve con efervescencia (formación de CO_2).

55

[0043] Con respecto a la nanodolomita 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, 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.

60

- [0044]** Las dolomitas especialmente adecuadas de acuerdo con la presente invención aparecen, por ejemplo, en Europa, por ejemplo, Noruega, o en América del Sur. Se usa de forma especialmente preferente la dolomita obtenida en el suroeste de Noruega, la región en torno a Bergen.
- 5 **[0045]** En una realización preferida, las fibras orgánicas tienen esencialmente una longitud de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 9,9 mm, preferentemente de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 7,5 mm, en particular de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 5 mm, por ejemplo, 3 mm. Una forma especialmente preferida contiene mezclas de las mismas.
- 10 **[0046]** La anchura o espesor de las fibras orgánicas de la invención se encuentra preferentemente en un intervalo de 10 μm a aproximadamente 1.000 μm , preferentemente de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 750 μm , en particular de aproximadamente 50 μm a aproximadamente 200 μm , por ejemplo 100 μm .
- 15 **[0047]** La relación de la longitud con respecto a la anchura, o de la longitud con respecto a la altura de las fibras orgánicas es preferentemente 1:1 a 100:1; para fibras de celulosa es preferentemente por lo menos 25:1, más preferentemente por lo menos 50:1, mejor aún por lo menos 75:1, más preferentemente por lo menos 100:1, y para pulpa de madera molida es preferentemente 2:1 a 10:1.
- 20 **[0048]** En una realización especialmente preferida, las denominadas fibras orgánicas sostenibles, es decir, fibras de materiales de partida renovables, son especialmente adecuadas para ser usadas en la presente invención, por ejemplo fibras de madera, fibras de celulosa, fibras de algodón o mezclas de las mismas.
- 25 **[0049]** En una realización especialmente preferida, aproximadamente 90% a 100%, preferentemente 92% a 99%, más preferentemente 94% a 98%, en especial preferentemente 96% a 98%, por ejemplo $97 \pm 0,5\%$ de las nanopartículas de carbonato alcalino térreo, basándose en el número N de nanopartículas de carbonato alcalino térreo, tienen un diámetro esférico equivalente menor que 200 nm, preferentemente menor que 150 nm, más preferentemente menor que 100 nm. El diámetro se encuentra preferentemente en un intervalo de 20 nm a 200 nm, de 50 nm a 180 nm o de 70 nm a 150 nm. La distribución del tamaño de grano 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 suma de rendimiento utilizando un trazador gráfico X-Y, en donde el eje X muestra el diámetro de partícula como diámetro equivalente esférico correspondiente y el eje Y muestra el contenido 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).
- 30 **[0050]** La magnitud en porcentaje del recuento de partículas N% de nanopartículas se calcula a partir de los resultados de medición obtenidos utilizando el siguiente método.
- 35 **[0051]** 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 μm y 0,4 μm produce el valor 0,3 μm (300 nm), etc. El total 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 de diferencia. El volumen V de una partícula se calcula a partir de lo siguiente:
- 40
- $$V = 0,5236 d^3$$
- 45 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/cm^3):
- $$G = V/2,7.$$
- 50 **[0052]** 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 continuación la distribución de porcentaje en N%.
- 55 **[0053]** Si el nanocarbonato alcalinotérreo a utilizar para el recubrimiento todavía no tiene la finura, es decir, el tamaño de partícula, deseada o requerida, el mismo se puede moler en una o varias etapas de molienda en húmedo o en seco, con preferencia varias, por ejemplo, una o dos etapas de molienda en seco y/o en húmedo, con preferencia acuosas, para producir el diámetro de partícula correspondiente.
- 60 **[0054]** La molienda se puede llevar a cabo en todo equipo de molienda conocido por los expertos en la materia para moler carbonatos alcalinotérreos. Son especialmente adecuados para la molienda en seco los habituales molinos de bolas, molinos de placas de impacto (*jet plate mills*); son también 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 ejemplo por la compañía Dymill.

- 5 **[0055]** En el caso de la molienda en seco, se prefieren molinos de bolas y como cuerpos de molienda se prefieren especialmente para su uso bolas de hierro y/o 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 realizadas con 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.
- 10 **[0056]** No obstante, las partículas de carbonato alcalinotérreo de orden nanométrico con preferencia se producen a través de molienda en húmedo y/o se llevan al diámetro equivalente deseado, en particular cuando el mismo es carbonato alcalinotérreo natural.
- 15 **[0057]** Además, las etapas de molienda tanto en seco como en húmedo se pueden llevar a cabo de forma sucesiva, pero entonces la última etapa de molienda es con preferencia una molienda en húmedo.
- 20 **[0058]** El carbonato alcalinotérreo se puede dispersar y/o moler en presencia de uno o más dispersantes y/o medios auxiliares de molienda, , por ejemplo, en forma de una suspensión (*slurry*) acuosa, con preferencia con un contenido de sólidos del carbonato alcalinotérreo de más del 10% en peso, más del 20% en peso, por ejemplo, del 15 al 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 del 65 al 68% en peso, con especial preferencia más del 70% en peso, por ejemplo, con un contenido de sólidos del 72 al 80% en peso.
- 25 **[0059]** Sin dispersantes y/o medios auxiliares de molienda, el carbonato alcalinotérreo con preferencia se puede dispersar y/o moler con 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 del material en presencia de medios auxiliares de molienda y/o dispersantes.
- 30 **[0060]** En concentraciones inferiores o iguales al 30% en peso, la molienda en húmedo se puede llevar a cabo incluso sin medios auxiliares químicos. Dichos productos, aunque también suspensiones (*slurries*) de carbonato alcalinotérreo con un bajo contenido de sólidos menor que o igual al 60% en peso, por ejemplo, pueden concentrarse, con preferencia físicamente, 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. Las concentraciones finales después de la acción 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.
- 35 **[0061]** Como medios auxiliares de molienda y/o dispersantes se pueden utilizar medios auxiliares de molienda y/o dispersantes 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 M_w de dichos productos se encuentra con preferencia en el intervalo de 2.000 a 15.000 g/mol; se prefiere especialmente un M_w de 3.000-7.000 g/mol. No obstante, el peso molecular M_w de dichos productos también se encuentra con preferencia en el intervalo de 2.000 a 150.000 g/mol; se prefiere especialmente un M_w de 15.000 g/mol a 50.000 g/mol, por ejemplo, 35.000 g/mol a 45.000 g/mol. El peso molecular de los medios auxiliares de molienda y/o dispersantes se selecciona de modo que no actúen como aglutinantes sino por el contrario como compuestos 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. Pueden utilizarse ventajosamente, de forma individual o en combinación con otros, medios auxiliares de molienda y/o dispersantes tales como polifosfatos de sodio y/o ácido poliaspártico así como también sus sales alcalinas y/o alcalinotérreas, citrato de sodio y aminas y/o alcanolaminas, tales como trietanolamina y triisopropanolamina.
- 40 **[0062]** En la molienda en seco en especial, los dispersantes y/o medios auxiliares de molienda también se pueden seleccionar del grupo que comprende glicoles, poliglicoles, por ejemplo, polietilen 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; se prefiere especialmente 1:4 a 1:10, y 1:5 es excelente.
- 45 **[0063]** 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 de las fibras orgánicas con superficie mineralizada, por ejemplo, en molienda en seco, 0,01-0,5% en peso, con preferencia 0,1-0,3% en peso.
- 50
- 55
- 60

[0064] Se usan de forma especialmente preferente 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.

5 **[0065]** 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 0,4 a aproximadamente 0,95% en peso.

10 **[0066]** El dispersante y/o medio auxiliar de molienda respalda la molienda de las partículas de carbonato alcalinotérrico de orden nanométrico mediante la reducción de la viscosidad de la suspensión (*slurry*), aumentando así la movilidad y la longitud de trayecto libre de las partículas a moler y de las perlas de molienda. Esto es ventajoso en la posterior formación de las fibras orgánicas con superficie mineralizada. La viscosidad de la suspensión (*slurry*) en la molienda en húmedo es con preferencia inferior a 2.500 mPa·s, con más preferencia inferior a 1.500 mPa·s, en especial inferior a 1.000 mPa·s, más preferentemente 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.

20 **[0067]** También es posible utilizar otros aditivos monoméricos o poliméricos tales como copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) o sales, solos o en combinación, durante la molienda y/o dispersión, además del uso de los medios auxiliares de molienda y/o dispersantes. 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 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 mPa·s a 25.000 mPa·s, de 15.000 mPa·s a 100.000 mPa·s y de 50.000 mPa·s a 400.000 mPa·s a 200°C, 170°C y/o 140°C, con preferencia de 3.000 mPa·s a 7.000 mPa·s, de 15.000 mPa·s a 20.000 mPa·s y de 50.000 mPa·s a 100.000 mPa·s a 200°C, 170°C y/o 140°C, y en particular con una viscosidad del fundido de 15.000 mPa·s a 25.000 mPa·s, de 50.000 mPa·s a 100.000 mPa·s y de 300.000 mPa·s a 400.000 mPa·s a 200°C, 170°C y/o 140°C.

25 **[0068]** 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.

30 **[0069]** Los EAAs disponibles comercialmente, muy adecuados, que tienen con preferencia un contenido de ácido acrílico de 20 % molar son distribuidos por BASF, Alemania, o Dow, Estados Unidos, por ejemplo.

35 **[0070]** El uso de copolímeros de EAA o sus sales produce, entre otros efectos, la hidrofobización parcial o completa de los poros del sustrato, por ejemplo, del papel recubierto y/o los poros de las propias fibras orgánicas con superficie mineralizada, de modo que se reduce, controla y/o evita la humectación de los poros abiertos del papel y/o del recubrimiento y/o de las fibras orgánicas con superficie mineralizada por parte del agua.

40 **[0071]** Si se utilizan 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-hidroxi)etil]aminojetanol 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.

45 **[0072]** Se pueden utilizar EAAs y sus sales en una cantidad de 0,01% en peso a 10% en peso, sobre la base del peso seco total de las fibras orgánicas con superficie mineralizada, con preferencia de 0,01% en peso a 5% en peso, con más preferencia 0,05 a 5% en peso, 0,1% en peso a 2% en peso, por ejemplo, en una cantidad de 1,0% en peso.

50 **[0073]** Las fibras con superficie mineralizada de la invención preferentemente contienen de 5 a 50% en peso, más preferentemente de 10 a 30% en peso, aún más preferentemente de 17 a 27% en peso, por ejemplo 25% en peso de fibras, basándose en el peso total seco de las fibras y nanopartículas. Las fibras con superficie mineralizada de la invención preferentemente contienen, basándose en el peso total seco de las fibras y nanopartículas, de 95 a 50% en peso, preferentemente de 90 a 70% en peso, más preferentemente de 87 a 73% en peso, por ejemplo, 75% en peso de nanopartículas de carbonato alcalino térreo.

55 **[0074]** Las fibras y el nanocarbonato alcalino térreo preferentemente están presentes en una relación de 1:20, en particular en una relación de 1:4, más preferentemente en una relación de 1:3 ó de 1:2, pero también en una relación de 1:1, basándose en el peso seco. De la forma más especialmente preferente, la relación en peso de las fibras con respecto a las nanopartículas de carbonato alcalino térreo es 1:1 ó 1:10.

60 **[0075]** El aglutinante que se utiliza en las fibras con superficie mineralizada 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 epíclorhidrina.

- [0076]** Con preferencia como monómeros de ácido dicarboxílico 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 el ácido adípico.
- 5 **[0077]** Las diaminas y triaminas sustituidas y no sustituidas, lineales y ramificadas, en particular N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina, son especialmente adecuadas como segundo monómero del polímero aglutinante. Las dialcanolaminas y trialcanolaminas usadas preferentemente incluyen, por ejemplo, dietanolamina, N-alquildialcanolaminas, tales como N-metil y N-etildietanolamina y trietanolamina.
- 10 **[0078]** 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 usa preferentemente el monoetanol.
- [0079]** El producto intermedio resultante se hace reaccionar posteriormente con epíclorhidrina.
- 15 **[0080]** 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 epíclorhidrina.
- [0081]** El aglutinante de la invención puede tener una carga neutra o catiónica. Con preferencia tiene una carga catiónica.
- 20 **[0082]** Para controlar la carga se pueden utilizar polímeros aniónicos tales como poliácridatos de sodio o polivinil sulfatos de sodio.
- 25 **[0083]** Para la neutralización, basada en la carga, de 100 g de aglutinante, se necesitan por ejemplo de 10 a 50 g, con especial preferencia de 20 a 40 g, idealmente de 25 a 30 g, sobre la base del contenido de sólidos, de un poliácridato de sodio con un Mw de 25.000 a 28.000 g/mol.
- 30 **[0084]** El aglutinante sirve para mejorar la adhesión de las nanopartículas a la superficie de las fibras y es selectivo en la medida en que esencialmente sólo las nanopartículas se unen a las fibras, pero las nanopartículas y/o fibras no se unen a sí mismas para formar agregados de mayor tamaño no deseados.
- [0085]** Sobre la base del peso seco total de las fibras orgánicas con superficie mineralizada, el aglutinante se encuentra presente de modo ventajoso en una cantidad de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 10% en peso, con preferencia aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en peso, con especial preferencia aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en peso.
- 35 **[0086]** Las fibras orgánicas con superficie mineralizada contienen de forma especialmente preferente de aproximadamente 3 a aproximadamente 15% en peso, por ejemplo, 9% en peso de aglutinante, basándose en las fibras orgánicas.
- 40 **[0087]** Otro aspecto de la presente invención es un método para producir las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención, en el cual se proporcionan y mezclan las fibras orgánicas, la composición de nanocarbonato alcalino térreo y el aglutinante.
- 45 **[0088]** El aglutinante se adiciona tanto a las fibras como a la composición de nanocarbonato alcalino térreo, que a continuación se mezclan bien entre sí. También es posible mezclar primero entre sí las fibras o la composición de nanocarbonato alcalino térreo y a continuación adicionar el aglutinante a la mezcla resultante.
- 50 **[0089]** Sin embargo, el aglutinante también puede estar presente en forma acuosa, por ejemplo, una solución o suspensión (*slurry*) acuosa a la cual primero se adicionan las fibras y a continuación se adiciona la composición de nanocarbonato alcalino térreo, o primero se adiciona la composición de nanocarbonato alcalino térreo y a continuación se adicionan las fibras y seguidamente la mezcla se homogeneiza.
- 55 **[0090]** En principio, las fibras así como también la composición de nanocarbonato alcalino térreo se pueden utilizar o bien secas o bien como una suspensión (*slurry*) acuosa. Sin embargo, si las fibras y la composición de nanocarbonato alcalino térreo se utilizan en forma seca, se debe adicionar primero suficiente agua para formar una suspensión (*slurry*) acuosa.
- 60 **[0091]** La composición de nanocarbonato alcalino térreo generalmente se proporciona en forma de una suspensión acuosa, mientras que las fibras se pueden utilizar en forma sólida o en forma de suspensión acuosa.
- [0092]** El término "sólido" no debe entenderse necesariamente como "seco". El término "sólido" debería describir solamente la consistencia de la sustancia utilizada, que definitivamente puede tener un contenido sustancial de

humedad. Por ejemplo, una mezcla de 50% en peso de fibras con 50% en peso de agua puede tener, sin embargo, una consistencia sólida.

5 **[0093]** El aglutinante se proporciona preferentemente en forma acuosa, por ejemplo, en forma de solución, emulsión o suspensión (*slurry*), especialmente de forma preferente como solución.

10 **[0094]** Para garantizar una mejor dispersión, se puede adicionar un dispersante a cada uno de los componentes o mezclas, por ejemplo en forma de solución acuosa y/o un polvo de un dispersante seleccionado del grupo que comprende sales de ácido poliacrílico, tales como la sal de sodio, polifosfato de sodio o copolímeros polimaleicos/de acrilato.

15 **[0095]** Después de combinar el aglutinante con la mezcla de la reacción resultante o antes de combinar el aglutinante con las fibras o con la composición de carbonato alcalino térreo, el(los) dispersante(s) se puede(n) adicionar al componente al cual se adiciona posteriormente el aglutinante, o al componente que se mezcla con él.

20 **[0096]** En una realización especial, las dos suspensiones de fibras y/o la composición de nanocarbonato alcalino térreo se mezclan primero entre sí. A continuación se adiciona el aglutinante a esta mezcla, y la suspensión resultante se homogeneiza. En la homogeneización, se puede adicionar un dispersante antes, con o después del aglutinante; preferentemente se adiciona antes del aglutinante.

25 **[0097]** En otra realización, el aglutinante se adiciona a una suspensión (*slurry*) de las fibras y la mezcla resultante se homogeneiza. La mezcla homogeneizada a continuación se combina con la suspensión de la composición de nanocarbonato alcalino térreo, opcionalmente con la adición de un dispersante.

30 **[0098]** Estos dispersantes se pueden utilizar en una cantidad de 0,01% en peso a 2% en peso, basándose en el peso total seco de las fibras orgánicas con superficie mineralizada, preferentemente en una cantidad de 0,1% en peso a 1% en peso, por ejemplo, 0,5% en peso. Refuerzan la adsorción del aglutinante. De forma especialmente preferente, se usa de 0,2 a 1 mg/m², por ejemplo 0,5 mg de dispersante/m² de superficie de nanocarbonato.

35 **[0099]** Es especialmente ventajoso si la relación de la cantidad de dispersante con respecto a la cantidad de aglutinante en las fibras orgánicas con superficie mineralizada es de 1:5 a 1:20, por ejemplo, 1:10, basadas todas ellas en el contenido de sólidos.

40 **[0100]** La mezcla y la homogeneización de las suspensiones de las fibras y/o de la composición de nanocarbonato alcalino térreo que incluyen la mezcla y la agitación del aglutinante, pueden realizarse con un agitador del tipo Pendraulic, por ejemplo, con un disco dentado que tiene un diámetro de 3,5 cm como agitador, preferentemente a 5-90°C, de forma especialmente preferente a temperatura ambiente, a aproximadamente 20-25°C.

45 **[0101]** Del mismo modo, también es posible la mezcla y la homogeneización de las suspensiones por medio de un mezclador de reja (de arado), en particular cuando las nanopartículas de carbonato seco se mezclan primero con el aglutinante. Los mezcladores de reja funcionan de acuerdo con el principio de lecho fluidificado inducido mecánicamente. Las hojas de la reja rotan cerca de la pared interior de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla fuera del lecho del producto y al espacio de mezcla abierto. El lecho fluidificado inducido mecánicamente garantiza una mezcla intensa de lotes incluso grandes en un período de tiempo muy corto. Se utilizan picadoras y/o dispersadores para dispersar los grumos en una operación en seco. El equipo utilizado en este caso está disponible en Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH (Lödige Brothers Mechanical Engineering, Inc.), Paderborn, Alemania.

50 **[0102]** Si la composición de nanocarbonato alcalino térreo seca se adiciona solamente cuando las fibras ya han sido tratadas previamente con el aglutinante, esto se puede llevar a cabo por medio de un aparato mezclador tubular, por ejemplo bombeando la suspensión a través del aparato mezclador tubular por medio de una bomba centrífuga, e introduciendo la suspensión de fibras tratadas previamente de forma continua a través de un tubo de admisión al aparato mezclador tubular. Dicho aparato mezclador tubular está disponible, por ejemplo en Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania.

55 **[0103]** La mezcla puede realizarse a una temperatura ambiente de aproximadamente 20-25°C. No se requiere contrarrestar necesariamente el calentamiento durante el proceso de producción, por ejemplo debido a la fricción durante la operación de dispersión. La temperatura durante el proceso puede ser generalmente de 20-90°C, preferentemente entre 20°C y 70°C.

60 **[0104]** Se puede utilizar una combinación de varios sistemas de mezcla.

[0105] Se puede reducir el contenido de agua de las fibras orgánicas con superficie mineralizada obtenidas de acuerdo con el proceso de fabricación de la invención. Se pueden secar de manera que las fibras orgánicas con

superficie mineralizada se obtengan como sólidos, pero también se pueden procesar además como una suspensión o como una suspensión acuosa renovada de las fibras orgánicas con superficie mineralizada secas, de manera que no solo las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención *per se*, sino también una suspensión acuosa de las mismas puede constituir una solución de acuerdo con la presente invención.

5

[0106] El contenido de sólidos de la suspensión de fibras orgánicas con superficie mineralizada también se puede incrementar, térmicamente, por ejemplo en un microondas o en un horno, o mecánicamente, por ejemplo, por filtración, reduciendo el contenido de agua, o puede reducirse adicionando agua.

10

[0107] Aspectos adicionales de la presente invención incluyen los usos posibles de las fibras orgánicas con superficie mineralizada, ya sea en estado sólido, húmedo o seco, o como una suspensión acuosa.

15

[0108] De este modo, uno de los usos principales de las fibras orgánicas con superficie mineralizada o de la suspensión de las mismas es el uso en la fabricación de papel. Se pueden utilizar, por ejemplo, como sustancia de carga o pigmento. La ventaja de utilizar las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención en la fabricación de papel es que pueden obtenerse contenidos de sustancia de carga especialmente altos de nanocarbonatos alcalino térreos. La retención de estas nanosustancias de carga se facilita especialmente por su presencia en las fibras orgánicas con superficie mineralizada.

20

[0109] En la fabricación de papel, las fibras orgánicas con superficie mineralizada se usan preferentemente en cantidades de 5 a 70% en peso, preferentemente 10 a 50% en peso, basándose en el peso total del papel. Las cantidades preferidas de las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención por m² de papel son, por ejemplo, 0,5 a 500 g/m², más preferentemente 2 a 100 g/m², en especial preferentemente 5 a 50 g/m².

25

[0110] Las fibras orgánicas con superficie mineralizada también se pueden usar en sistemas multicapa, por ejemplo, en cartón.

30

[0111] Es especialmente ventajoso su uso en pinturas y en masillas para su aplicación a un sustrato poroso tal como arcilla, cemento o madera, que tienen una tendencia a una absorción diferente de partículas de tamaños diferentes, lo cual a su vez puede conducir a la segregación de mezclas.

35

[0112] Las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención también se pueden utilizar junto con otros pigmentos y/o sustancias de carga convencionales, por ejemplo, talco, caolín, y materiales de fibra convencionales tales como fibras de madera, fibras de celulosa y fibras de algodón.

[0113] La presente invención también incluye así sustancias de carga o pigmentos y fibras que comprenden fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención o una suspensión de las mismas.

40

[0114] Las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención son también muy adecuadas para utilizarlas en el acabado de la superficie del papel, por ejemplo, en y/o sobre superficies de plásticos, de cemento y de arcilla, en pinturas y barnices.

45

[0115] Además, las fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con la presente invención son utilizadas ventajosamente en su forma seca como sustancias de carga en plásticos para reforzar y promover la biodegradabilidad, por ejemplo, la desintegración de películas de envases de poliolefinas, tales como polietileno o polipropileno, después de su uso.

50

[0116] Otro aspecto de la presente invención incluye el uso de las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención o una suspensión de las mismas como medios auxiliares de filtración, ya sea solas como una capa de filtración o en o sobre un material portador natural y/o sintético tal como fibras de algodón, de celulosa y de poliamida. Debido a la estructura porosa y a la baja segregación de las fibras orgánicas con superficie mineralizada, se produce una transferencia de líquidos óptima que tiene al mismo tiempo un buen poder de retención para materia particulada.

55

[0117] De este modo, un medio auxiliar de filtración que comprende fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención o una suspensión de las mismas es también un aspecto de la presente invención.

60

[0118] Finalmente, en vista de las excelentes propiedades de unión de los aglutinantes en las fibras orgánicas con superficie mineralizada 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 por lo menos el recubrimiento parcial de fibras con una composición que comprende nanopartículas de carbonato alcalino térreo, 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.

[0119] Las figuras, los ejemplos y los experimentos descritos a continuación sirven para ilustrar la invención y no deberían restringirla en modo alguno.

Descripción de las figuras

5

[0120] Algunas de las figuras descritas a continuación son micrografías electrónicas de barrido (SEM) de varias mezclas del estado de la técnica y fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención. Las mezclas y las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención se ajustaron a una concentración de 10% en peso en agua. Unas cuantas gotas (aproximadamente 100 mg) de cada una de ellas 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 en el filtro de membrana se bombardearon iónicamente con oro y se evaluaron en la SEM.

10

La Figura 1 muestra una mezcla de fibras adecuada para las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención.

15

La Figura 2 muestra una mezcla de fibras adecuada para las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención.

20

Las Figuras 3 y 4 muestran cada una de ellas las micrografías SEM de mezclas del estado de la técnica con dos aumentos diferentes.

25

Las Figuras 5 y 6 muestran cada una de ellas las micrografías SEM de una preparación de fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención, que consta de fibras, composición de nanocarbonato de calcio y aglutinante con dos aumentos diferentes.

25

Las Figuras 7 y 8 muestran cada una de ellas las micrografías ópticas de una preparación de fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención, que consta de fibras, composición de nanocarbonato de calcio y aglutinante, en calidad de pintura sobre una placa de arcilla sin tratar, con dos aumentos diferentes.

30

Las Figuras 9 y 10 muestran cada una de ellas las micrografías SEM de una preparación de fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención, que consta de fibras, composición de nanocarbonato de calcio y aglutinante con dos aumentos diferentes.

35

La Figura 11 muestra la micrografía SEM de una preparación de fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención, que consta de fibras, composición de nanocarbonato de calcio y aglutinante.

40

Las Figuras 12 y 13 muestran cada una de ellas las micrografías SEM de una preparación de fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención, que consta de fibras, composición de nanocarbonato de calcio y aglutinante con dos aumentos diferentes.

40

Ejemplos

Preparación y descripción de nanopartículas utilizables de acuerdo con la invención

45

[0121] Se describe a continuación la preparación de composiciones de nanocarbonato alcalino térreo adecuadas para las fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención:

50

[0122] La composición de nanocarbonato alcalino térreo 1 se molió de forma continua por medio de molienda húmeda en un molino de bolas, vertical, de atrición, de 160 litros, en dos pasadas utilizando piedra caliza del sur de Francia, pre-molida en seco a un diámetro esférico promedio de partícula de 45 μm en un molino de bolas convencional con cyples de hierro que tenían un diámetro de 2,5 cm, y utilizando un total de 0,4% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio que tenía un Mw = 4.000-8.000 g/mol, basándose en el peso seco total del nanocarbonato alcalino térreo como dispersante/medio auxiliar de molienda, con un contenido de sólidos de 72% en peso para obtener la siguiente distribución de tamaño:

55

Diámetro(nm)	Número (N) de partículas en % de N	% en peso
<200	95,6	15,2
200-400	3,2	14,0
400-600	0,7	14,1
600-800	0,2	12,2
800-1.000	0,1	10,8

La viscosidad Brookfield de la suspensión (*slurry*) obtenida después de la molienda húmeda fue de 285 mPa.s. El área superficial específica medida según BET, fue de 11,2 m^2/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. A continuación la suspensión se secó por atomización (secador atomizador tipo Mobile NIRO, modelo año 2005, GEA Niro AVS). El contenido de humedad después del secado fue de 0,13% en peso.

5 **[0123]** La composición de nanocarbonato alcalino térreo 2 se molió de forma continua por medio de molienda húmeda en un molino de bolas, vertical, de atrición, de 160 litros, en dos pasadas, utilizando mármol noruego, pre-molido, seco en un molino de bolas convencional a un diámetro esférico promedio de partícula de 45 μm , y utilizando un total de 0,55% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio que tenía un Mw de 4.000-8.000 g/mol, basándose en el peso seco total del nanocarbonato alcalino térreo como dispersante/medio auxiliar de molienda, con un contenido de sólidos de 72%, en peso para obtener la siguiente distribución de tamaño:

Diámetro(nm)	Número (N) de partículas en % de 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 **[0124]** La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de la molienda húmeda fue de 128 mPa.s. El área superficial específica medida según BET, fue de 12,6 m^2/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.

20 **[0125]** La composición de nanocarbonato alcalino térreo 3 se fraccionó utilizando 45 kg de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 2 por medio de una centrífuga. La suspensión (*slurry*) se dosificó a la centrífuga (modelo de centrífuga clasificadora KVT LAB-CUT LC 1000, Krettek Verfahrenstechnik GMBH [Process Engineering Inc.], D-41749 Viersen, Alemania) utilizando una bomba peristáltica tubular Ismatec modelo GV-BES. La velocidad de dosificación fue de 15-25 litros por hora. Cuando la centrífuga se llenó con la torta de centrifugación en aproximadamente un 60%, el ciclo se interrumpió y la fracción gruesa se extrajo mecánicamente por medio de un limpiador a alta presión. Posteriormente se utilizó la fracción ultrafina. La fracción de grano deseada se produjo por medio de la separación repetida del material grueso, es decir se centrifugó a una velocidad de rotación baja al principio y a continuación los finos resultantes se centrifugaron de nuevo a una velocidad de rotación más alta, etc., hasta lograr la finura deseada. Se produjeron varios lotes para obtener material suficiente.

25 **[0126]** La centrífuga se hizo funcionar a 3.500 rpm en 9 pasadas. Se descartó la fracción gruesa. Se realizaron otros 8 pasadas a 5.000 rpm con la fracción fina. Finalmente, se procesaron 4 lotes más a 6.000 rpm. Se produjo 1 kg de nanocarbonato alcalino térreo 3 que tenía 50% en peso de sólidos y la siguiente distribución de tamaño.

Diámetro (nm)	Número (N) de partículas en% de N	% en peso
<200	97,6	49
200-400	2,1	27,9
400-600	0,25	15,8
600-800	0,03	5,3
800-1.000	0,003	1,4

35 **[0127]** La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida después de esta preparación es 150 mPa.s. El área superficial específica medida según BET, fue de 27,5 m^2/g (ISO 9277).

Descripción de fibras utilizables de acuerdo con la invención

[0128] Se utilizaron las siguientes fibras para los siguientes experimentos:

40 Mezcla de fibras 1

[0129] Mezcla de 20% en peso de celulosa de pino (fibras largas) y 80% en peso de celulosa de haya (fibras cortas), grado SR de 23° de la mezcla de Papierfabrik Biberist, Suiza.

Humedad 85% en peso.

45 Longitud de fibra aproximadamente 0,5-3 mm.

Anchura de fibra aproximadamente 0,02-1 mm.

La mezcla de las fibras 1 se muestra en la Figura 1.

Mezcla de fibras 2

50 **[0130]** Mezcla de 10% en peso de celulosa de pino (fibras largas), grado SR de 27° y 90% en peso de pulpa de madera, grado SR de 79° de Papierfabrik Albbbruck, Alemania.

Humedad 85% en peso.
 Longitud de fibra aproximadamente 0,5-3 mm
 Anchura de fibra aproximadamente 0,1-0,5 mm

5 **[0131]** La mezcla de fibras 2 se muestra en la Figura 2.

Producción y descripción de aglutinantes utilizables de acuerdo con la invención

Aglutinante 1

10

[0132] 15 ± 0,5% en peso de solución acuosa de un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorhidrina que tiene las siguientes características:

15

- contenido total de cloro: aproximadamente 1,5%.
- contenido orgánico de cloro: <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 250mL).
- pH 3,0

20

[0133] Dichos productos se pueden producir en un proceso de síntesis de dos etapas, por medio de un método con el cual los expertos en la técnica de la síntesis orgánica están familiarizados. La producción se realiza, por ejemplo, obteniendo un producto intermedio que consta del producto de reacción de dietilentriamina, monoetanolamina y ácido adípico. A continuación, en una segunda reacción, este producto intermedio se hace reaccionar con epíclorhidrina utilizando ácido sulfúrico y sorbato de potasio como catalizador para formar el producto final; el contenido de sólidos se diluye con agua a 12-20% en peso, y el pH se ajusta a pH 3 con más ácido sulfúrico. Dichos polímeros son comercializados por la compañía Lanxess, de Alemania, por ejemplo, bajo el nombre comercial Nadavin, por ejemplo Nadavin BHN (15%), o por la compañía Mare, de Italia, bajo el nombre comercial de Maresin PD 125 (12,5%).

25

30

Preparación y descripción de mezclas del estado de la técnica

Experimento comparativo 1: Mezcla de 25% en peso de la mezcla de fibras 1 y 75% en peso de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 2

35

[0134] La mezcla de fibras 1 se diluyó con agua a un contenido de sólidos de 5% en peso. La composición de nanocarbonato alcalino térreo 2 se diluyó con agua a un contenido de sólidos de 30% en peso. A continuación 300 g de la mezcla de fibras diluida 1 se mezclaron con 150 g de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 2 diluida mientras las mismas se agitaban (500 rpm; agitador de paletas, diámetro 30 mm). La mezcla resultante tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 12,6% en peso.

40

Resultados

a) Prueba para la segregación por medio de un filtro de membrana

45

[0135] Se realizó una prueba de filtro para ilustrar la tendencia a la segregación de la mezcla y para determinar la velocidad de filtración.

50

[0136] Se diluyeron 8 g de la mezcla obtenida con 200 mL de agua y esta suspensión (*slurry*) se filtró utilizando un filtro de membrana que tenía un diámetro de poro de 0,2 µm (presión aproximadamente 25 mbares, bomba de chorro de agua, temperatura ambiente). Se midió el tiempo requerido para filtrar 200 mL. Cuando tiene lugar la segregación, el nanocarbonato alcalino térreo penetra primero a través de los poros y dentro de los mismos (filtrado turbio). Con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

Tiempo de filtración: > 4 horas

55

[0137] Después de 2 horas, se obtuvieron sólo 139 mL de filtrado. La filtración concluyó sólo después de 4 horas y 30 minutos.

60

[0138] El tiempo de filtración definitivamente muestra el atascamiento de los poros del filtro debido a la segregación de nanopartículas y fibras.

[0139] Las Figuras 3 y 4 también muestran claramente la segregación de las nanopartículas de las fibras.

b) Prueba para segregación sobre un tamiz

[0140] En otra prueba de segregación, una muestra de 72 g de la mezcla descrita anteriormente se diluyó con agua a 10 litros mientras se agitaba y filtraba a través de un tamiz que tenía una malla diagonal de 150 µm. El residuo resultante se secó a 110°C y aproximadamente 100 mbares durante 5 minutos en un secador al vacío de la misma máquina formadora de láminas, y a continuación se sometió a prueba en relación con el contenido de cenizas. Para este experimento se utilizó una máquina formadora de láminas de laboratorio de la compañía de Gerd Schenkel (antiguamente Ernst Haage), D-45478 Mühlheim, Alemania.

[0141] La prueba se realizó dos veces con los siguientes resultados:

	Residuo 1	Residuo 2	Promedio
Peso del papel	73,4 g/m ²	65,5 g/m ²	69,5 g/m ²
Ceniza 550°C (basado en g/m ²)	10,6 g/m ²	9,5 g/m ²	10,1 g/m ²
Ceniza 550°C (% en peso del peso del papel)	14,4%	14,5%	14,5%

Producción y descripción de fibras orgánicas con superficie mineralizada de la invención

Experimento 2: Mezcla de 22% en peso de la mezcla de fibras 1 y 75% en peso de la composición 2 de nanocarbonato alcalino térreo y 3% en peso del aglutinante 1

[0142] La mezcla de fibras 1 se diluyó con agua a un contenido de sólidos de 5% en peso. Se mezclaron 600 g de la mezcla de fibras diluida con 24 g del aglutinante 1 mientras los mismos se agitaban (a 500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm; 5 minutos). A continuación, se mezclaron 300 g de la mezcla resultante con 54 g de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 2 mientras los mismos se agitaban (500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm). La suspensión de las fibras orgánicas con superficie mineralizada resultante tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 12,4% en peso.

Resultados

a) Prueba para segregación por medio de un filtro de membrana

[0143] Se realizó una prueba de filtro para ilustrar la tendencia a la segregación reducida de las fibras orgánicas con superficie mineralizada y para determinar la velocidad de filtración. Se diluyeron 8 g de la suspensión de fibras orgánicas con superficie mineralizada con 200 mL de agua y esta suspensión se filtró utilizando un filtro de membrana que tenía un diámetro de poro de 0,2 µm (presión aproximadamente 25 mbares, bomba de chorro de agua, temperatura ambiente). Se midió el tiempo requerido para filtrar 200 mL. Cuando tiene lugar la segregación, el nanocarbonato alcalino térreo penetra primero a través de los poros y dentro de los mismos (filtrado turbio). Con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 4 minutos

[0144] El tiempo de filtración muestra claramente que se evitó la segregación de nanopartículas y fibras.

b) Prueba para la segregación sobre un tamiz

[0145] En otra prueba de segregación, se diluyeron 72 g de una muestra de la suspensión descrita anteriormente con agua hasta 10 litros mientras se agitaba y los mismos se filtraron a través de un tamiz que tenía una malla diagonal de 150 µm. El residuo así formado se secó a 110°C y aproximadamente 100 mbares durante 5 minutos en un secador al vacío de la misma máquina formadora de láminas, y a continuación se sometió a prueba en relación con el contenido de cenizas. Para este experimento se utilizó una máquina formadora de láminas de laboratorio de la compañía Gerd Schenkel (antiguamente Ernst Haage), D-45478 Mühlheim, Alemania.

[0146] La prueba se realizó dos veces con los siguientes resultados:

	Residuo 1	Residuo 2	Promedio
Peso del papel	89,9 g/m ²	82,0 g/m ²	86,0 g/m ²
Ceniza 550°C (basado en g/m ²)	36,1 g/m ²	32,3 g/m ²	34,2 g/m ²
Ceniza 550°C (% en peso del peso del papel)	40,2%	39,4%	39,8%

[0147] En comparación con las mezclas del estado de la técnica del experimento comparativo 1, este resultado muestra claramente que el nanocarbonato alcalino térreo se retuvo 2,75 veces mejor, basándose en el peso total de la lámina, y que se retuvo aproximadamente 3,5 veces más de nanocarbonato alcalino térreo por metro cuadrado. La segregación se redujo drásticamente en comparación con el experimento comparativo 1.

[0148] Esto también lo confirman las Figuras 5 y 6, que claramente muestran la buena cobertura de las fibras con nanocarbonato de calcio.

5 [0149] Las Figuras 7 y 8 muestran que las fibras orgánicas con superficie mineralizada no presentan ninguna segregación significativa, ni siquiera cuando se aplican como pintura en una placa de arcilla sin tratar.

Experimento 3: Mezcla de 22% en peso de la mezcla de fibras 1 y 75% en peso de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 2 y 3% en peso del aglutinante 1

10 [0150] La mezcla de fibras 1 se diluyó con agua a un contenido de sólidos de 5% en peso. Se mezclaron 300 g de la mezcla de fibras diluida con 54 g de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 2 mientras los mismos se agitaban (a 500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm; 5 minutos). A continuación, la mezcla resultante se mezcló con 24 g del aglutinante 1 mientras los mismos se agitaban (500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm). La suspensión de las fibras orgánicas con superficie mineralizada resultante tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 12,2% en peso.

Resultados

a) Prueba para segregación por medio de un filtro de membrana

20 [0151] Se realizó una prueba de filtro para ilustrar la tendencia a la segregación reducida de las fibras orgánicas con superficie mineralizada y para determinar la velocidad de filtración.

25 [0152] Se diluyeron 8 g de la suspensión de las fibras orgánicas con superficie mineralizada con 200 mL de agua y esta suspensión se filtró utilizando un filtro de membrana que tenía un diámetro de poro de 0,2 µm (presión aproximadamente 25 mbares, bomba de chorro de agua, temperatura ambiente). Se midió el tiempo requerido para filtrar 200 mL. Cuando tiene lugar la segregación, el nanocarbonato alcalino térreo penetra primero a través de los poros y dentro de los mismos (filtrado turbio). Con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

30 **Tiempo de filtración:** 9 minutos

[0153] El tiempo de filtración muestra claramente que se evitó la segregación de nanopartículas y fibras.

35 b) Prueba para la segregación sobre un tamiz

[0154] En otra prueba de segregación, una muestra de 72 g de la suspensión descrita anteriormente se diluyó con agua hasta 10 litros mientras se agitaba y se filtró a través de un tamiz que tenía una malla diagonal de 150 µm. El residuo así formado se secó durante 5 minutos a 110°C y aproximadamente 100 mbares en un secador al vacío de la misma máquina formadora de láminas, y a continuación se sometió a prueba en relación con el contenido de cenizas. Para este experimento se utilizó una máquina formadora de láminas de laboratorio de Gerd Schenkel (antiguamente Ernst Haage), D-45478 Mühlheim, Alemania.

45 [0155] La prueba se realizó dos veces con los siguientes resultados:

	Residuo 1	Residuo 2	Promedio
Peso del papel	100,4 g/m ²	93,3 g/m ²	96,9 g/m ²
Ceniza 550°C (basado en g/m²)	39,0 g/m ²	37,8 g/m ²	38,4 g/m ²
Ceniza 550°C (% en peso del peso del papel)	39,0%	39,0%	39,0%

50 [0156] En comparación con las mezclas del estado de la técnica del experimento comparativo 1, este resultado muestra claramente que el nanocarbonato alcalino térreo se retuvo 2,6 veces mejor, basándose en el peso total del residuo, y que se retuvo aproximadamente 3,6 veces más de nanocarbonato alcalino térreo por metro cuadrado. La segregación se redujo drásticamente en comparación con el experimento comparativo 1.

[0157] Esto también lo confirman las Figuras 9 y 10, que claramente muestran la buena cobertura de las fibras con nanocarbonato de calcio.

55 **Experimento 4: Mezcla de 22% en peso de la mezcla de fibras 1 y 75% en peso de la composición 1 de nanocarbonato alcalino térreo y 3% en peso del aglutinante 1**

60 [0158] Se recubrieron 500 g de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 1 con 100 g del aglutinante 1 en 15 minutos en un mezclador de reja. La mezcla de fibras 1 se diluyó con agua a un contenido de sólidos de 5% en peso, y 300 g de la mezcla de fibras diluida y 45 g de agua se mezclaron con 39 g de la composición de nanocarbonato alcalino

térreo 1 tratada previamente mientras los mismos se agitaban (a 500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm; 5 minutos). La suspensión de las fibras orgánicas con superficie mineralizada resultante tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 12,1% en peso.

5 **Resultados**

a) *Prueba para la segregación por medio de un filtro de membrana*

10 [0159] Se realizó una prueba de filtro para ilustrar la tendencia a la segregación reducida de las fibras orgánicas con superficie mineralizada y para determinar la velocidad de filtración.

15 [0160] Se diluyeron 8 g de la suspensión de las fibras orgánicas con superficie mineralizada con 200 mL de agua y esta suspensión se filtró utilizando un filtro de membrana que tenía un diámetro de poro de 0,2 µm (presión aproximadamente 25 mbares, bomba de chorro de agua, temperatura ambiente). Se midió el tiempo requerido para filtrar 200 mL. Cuando tiene lugar la segregación, el nanocarbonato alcalino térreo penetra primero a través de los poros y dentro de los mismos (filtrado turbio). Con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 4 minutos

20 [0161] El tiempo de filtración muestra claramente que se evitó la segregación de nanopartículas y fibras.

b) *Prueba para la segregación sobre un tamiz*

25 [0162] En otra prueba de segregación, una muestra de 72 g de la suspensión descrita anteriormente se diluyó con agua hasta 10 litros mientras se agitaba y se filtró a través de un tamiz que tenía una malla diagonal de 150 µm. El residuo así formado se secó durante 5 minutos a 110°C y aproximadamente 100 mbares en un secador al vacío de la misma máquina formadora de láminas, y a continuación se sometió a prueba en relación con el contenido de cenizas. Para este experimento se utilizó una máquina formadora de láminas de laboratorio de Gerd Schenkel (antiguamente Ernst Haage), D-45478 Mühlheim, Alemania.

30 [0163] La prueba se realizó dos veces con los siguientes resultados:

	Residuo 1	Residuo 2	Promedio
Peso del papel	83,8 g/m ²	86,8 g/m ²	85,3 g/m ²
Ceniza 550°C (basado en g/m²)	23,4 g/m ²	24,4 g/m ²	23,9 g/m ²
Ceniza 550°C (% en peso del peso del papel)	27,9	28,1%	28,0

35 [0164] En comparación con las mezclas del estado de la técnica del experimento comparativo 1, este resultado muestra claramente que el nanocarbonato alcalino térreo se retuvo 2 veces mejor, basándose en el peso total del residuo, y que se retuvo aproximadamente 2,4 veces más de nanocarbonato alcalino térreo por metro cuadrado. La segregación se redujo drásticamente en comparación con el experimento comparativo 1.

40 [0165] Esto también lo confirma la Figura 11, que claramente muestra la buena cobertura de las fibras con nanocarbonato de calcio.

Experimento 5: Mezcla de 22% en peso de la mezcla de fibras 2 y 75% en peso de la composición 3 de nanocarbonato alcalino térreo y 3% en peso del aglutinante 1

45 [0166] La mezcla de fibras 2 se diluyó con agua a un contenido de sólidos de 5% en peso. Se mezclaron 300 g de la mezcla de fibras diluida con 90 g de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 3 y 700 g de agua mientras los mismos se agitaban (a 500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm; 5 minutos). A continuación, 24 g de aglutinante 1 se diluyeron con 100 mL de agua mientras los mismos se agitaban (500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm; 5 minutos) y se mezclaron con la mezcla también mientras se agitaban. La suspensión de las fibras orgánicas con superficie mineralizada resultante tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 5,5% en peso.

Resultados

55 a) *Prueba para la segregación por medio de un filtro de membrana*

[0167] Se realizó una prueba de filtro para ilustrar la tendencia a la segregación reducida de las fibras orgánicas con superficie mineralizada y para determinar la velocidad de filtración.

[0168] Se diluyeron 8 g de la suspensión de las fibras orgánicas con superficie mineralizada con 200 mL de agua y esta suspensión se filtró utilizando un filtro de membrana que tenía un diámetro de poro de 0,2 µm (presión aproximadamente 25 mbares, bomba de chorro de agua, temperatura ambiente). Se midió el tiempo requerido para filtrar 200 mL. Cuando tiene lugar la segregación, el nanocarbonato alcalino térreo penetra primero a través de los poros y dentro de los mismos (filtrado turbio). Con el tiempo se forma una torta de filtración secundaria sobre el filtro de membrana y la misma bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 4 minutos

[0169] El tiempo de filtración muestra claramente que se evitó la segregación de nanopartículas y fibras.

[0170] Esto también se confirmó por medio de las Figuras 12 y 13, que definitivamente muestran la buena cobertura de las fibras con nanocarbonato de calcio.

Experimento 6: Mezcla de 24% en peso de la mezcla de fibras 1 y 75% en peso de la composición 2 de nanocarbonato alcalino térreo y 1% en peso del aglutinante 1

[0171] La mezcla de fibras 1 se diluyó con agua a un contenido de sólidos de 5% en peso. Se mezclaron 300 g de la mezcla de fibras diluida con 54 g de la composición de nanocarbonato alcalino térreo 2 mientras los mismos se agitaban (a 500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm; 5 minutos). A continuación, se diluyeron adicionalmente 72 g de la mezcla resultante con agua hasta 10 litros y los mismos se mezclaron con 0,66 g del aglutinante 1 mientras los mismos se agitaban (500 rpm; agitador de paletas; diámetro 30 mm; 5 minutos). La suspensión de las fibras orgánicas con superficie mineralizada resultante tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 0,1% en peso.

b) Prueba para la segregación sobre un tamiz

[0172] En otra prueba de segregación, una muestra de 72 g de la suspensión descrita anteriormente se diluyó con agua hasta 10 litros mientras se agitaba y se filtró a través de un tamiz que tenía una malla diagonal de 150 µm. El residuo así formado se secó durante 5 minutos a 110°C y aproximadamente 100 mbares en un secador al vacío de la misma máquina formadora de láminas, y a continuación se sometió a prueba en relación con el contenido de cenizas. Para este experimento se utilizó una máquina formadora de láminas de laboratorio de Gerd Schenkel (antiguamente Ernst Haage), D-45478 Mühlheim, Alemania.

[0173] Esta prueba se realizó dos veces con los siguientes resultados:

	Residuo 1	Residuo 2	Promedio
Peso del papel	100,1 g/m ²	96,9 g/m ²	98,5 g/m ²
Ceniza 550°C (basado en g/m²)	38,0 g/m ²	35,6 g/m ²	36,8 g/m ²
Ceniza 550°C (% en peso del peso del papel)	38,0%	38,2%	38,1%

[0174] En comparación con las mezclas del estado de la técnica del experimento comparativo 1, este resultado muestra claramente que el nanocarbonato alcalino térreo se retuvo 2,5 veces mejor, basándose en el peso total del residuo, y que se retuvo aproximadamente 3,6 veces más de nanocarbonato alcalino térreo por metro cuadrado. La segregación se redujo drásticamente en comparación con el experimento comparativo 1.

Experimento 7: Neutralización en carga del aglutinante 1

[0175] Para determinar el contenido de sólidos del aglutinante 1 se pesaron 0,8-1 g con una precisión de 1 mg, y los mismos se secaron durante una hora en una cámara de secado de aire circulante a 150°C.

[0176] A continuación, el contenido de sólidos de un poliacrilato de sodio que tenía un Mw de 25.000-28.000 g/mol, tal como el que también se utilizó para producir la composición 3 de nanocarbonato alcalino térreo, se determinó de la misma forma y seguidamente se preparó una solución acuosa de medición del 1% en peso.

[0177] Se diluyó con agua a un 1% en peso 1 g, basándose en el contenido sólido del aglutinante 1, y el mismo se tituló para la neutralización de carga con una solución de medición de poliacrilato de sodio de 1% en peso utilizando el detector de carga de partículas Mütek PCD 02 (BTG Instruments GmbH, 82211 Herrsching).

Resultado

[0178] Para lograr una neutralización, basada en carga, de 100 g del aglutinante 1, se necesitan 10,36 g de una solución de poliacrilato de sodio del 42,8% en peso que tiene un Mw de 25.000-28.000. Basándose en el contenido de sólidos, se necesitaron 29,2 g de poliacrilato de sodio 100% en peso con un Mw de 25.000-28.000 g/mol para la neutralización de carga de 100 g del aglutinante 1, 100% en peso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fibras orgánicas con superficie mineralizada, que comprenden fibras orgánicas recubiertas por lo menos parcialmente con una composición que comprende nanopartículas de carbonato alcalino térreo por medio de un aglutinante, **caracterizadas porque**
 - la longitud de las fibras orgánicas sostenibles es de orden milimétrico y el diámetro esférico equivalente de las nanopartículas de carbonato alcalino térreo es de orden nanométrico; y
 - el aglutinante es un copolímero que comprende como monómeros uno o más ácidos dicarboxílicos; uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas; y epiclorigidrina.
- 10 2. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** las fibras orgánicas constan de materiales sostenibles, y preferentemente **porque** las fibras orgánicas se seleccionan del grupo que comprende fibras de madera, fibras de celulosa y fibras de algodón.
- 15 3. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas porque** las fibras orgánicas esencialmente tienen una longitud de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 9,9 mm, preferentemente de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 7,5 mm, en particular de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 5 mm, preferentemente 3 mm o mezclas de las mismas.
- 20 4. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** la anchura o el espesor de las fibras orgánicas está en un intervalo de 10 µm a aproximadamente 1.000 µm, preferentemente de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 750 µm, en particular de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 200 µm, preferentemente 100 µm.
- 25 5. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** la relación de longitud/anchura o la relación de longitud/altura de las fibras orgánicas es de 1:1 a 100:1; para la celulosa es preferentemente por lo menos 25:1, más preferentemente por lo menos 50:1, mejor aún, por lo menos 75:1, de la forma más preferente por lo menos 100:1 y para la pulpa de madera es preferentemente de 2:1 a 10:1.
- 30 6. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas porque** las nanopartículas de carbonato alcalino térreo se seleccionan 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, seleccionándose preferentemente dicho carbonato de calcio molido natural del grupo compuesto por mármol, piedra caliza, creta y mezcla de los mismos, presentando preferentemente dicho carbonato de calcio precipitado natural y/o sintético una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y siendo preferentemente dicha dolomita roca de dolomita natural molida que contiene por lo menos 50% en peso, preferentemente más de 75% en peso de mineral de dolomita, más preferentemente más de 90% en peso, en especial preferentemente más de 98% en peso de mineral de dolomita.
- 35 7. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas porque** 90% a 100%, preferentemente 92% a 99%, más preferentemente 94% a 98%, en especial preferentemente 96% a 98%, de la forma más preferente $97 \pm 0,5\%$ de las nanopartículas de carbonato alcalino térreo, basadas en el número N de las nanopartículas de carbonato alcalino térreo, tienen un diámetro esférico equivalente menor que 200nm, especialmente en un intervalo de 20 nm a 200 nm ó de 50 nm a 180 nm, preferentemente menor que 150 nm, más preferentemente en un intervalo de 70 nm a 150 nm, aún más preferentemente menor que 100 nm.
- 40 8. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con la reivindicación 1 a 7, **caracterizadas porque** la composición que comprende nanopartículas de carbonato alcalino térreo comprende dispersantes y/o medios auxiliares de molienda en una cantidad de 0,2 a 1 mg/m² del área superficial de las nanopartículas de carbonato alcalino térreo, preferentemente en una cantidad de 0,3 a 0,7 mg/m² del área superficial de las nanopartículas de carbonato alcalino térreo.
- 45 9. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizadas porque** la relación de la cantidad de dispersante a la cantidad de aglutinante en las fibras orgánicas con superficie mineralizada, cada una basada en el contenido de sólidos, es de 1:5 a 1:20, por ejemplo 1:10.
- 50 10. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas porque** contienen, basándose en el peso total seco de las fibras y las nanopartículas, de 5 a 50% en peso, preferentemente de 10 a 30% en peso, más preferentemente de 17 a 27% en peso, de la forma más preferente 25% en peso de fibras.

- 5
11. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas porque** contienen, basándose en el peso total seco de las fibras y las nanopartículas de 95% en peso a 50% en peso, preferentemente de 90% en peso a 70% en peso, más preferentemente de 87% en peso a 73% en peso, de la forma más preferente 75% en peso de nanopartículas de carbonato alcalino térreo.
- 10
12. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizadas porque** las fibras y el nanocarbonato alcalino térreo están presentes en una relación de preferentemente 1:20, en particular en una relación de 1:4, más preferentemente en una relación de 1:3 ó 1:2, en particular en una relación de 1:1 ó 1:10, basándose en el peso seco.
- 15
13. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizadas porque**, como monómero de ácido dicarboxílico del aglutinante se utilizan ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₀, preferentemente ácidos dicarboxílicos C₃-C₉, ácidos dicarboxílicos C₄-C₈, ácidos dicarboxílicos C₅-C₇, en particular ácido adípico, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados.
- 20
14. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizadas porque** como monómeros de diamina, triamina, dialcanolamina o trialcanolamina del aglutinante se utilizan diaminas y triaminas lineales y ramificadas, sustituidas y no sustituidas, y dialcanolaminas y trialcanolaminas, en particular N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina, dietanolamina, N-alkil-dialcanolaminas tales como N-metil y N-etil-dietanolamina, y trietanolamina.
- 25
15. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizadas porque** el aglutinante es un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epiclorhidrina.
- 30
16. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizadas porque** el aglutinante está cargado catiónicamente.
- 35
17. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizadas porque** el aglutinante está parcial o completamente neutralizado por polímeros aniónicos, preferentemente poliacrilatos de sodio que tienen un Mw de 25.000 g/mol a 28.000 g/mol o polivinil sulfatos de sodio.
- 40
18. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizadas porque**, basándose en el peso total seco de las fibras orgánicas con superficie mineralizada, contienen de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferentemente de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5% en peso, en especial preferentemente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 3% en peso de aglutinante.
- 45
19. Método para producir las fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende las etapas de:
 a) proporcionar las fibras orgánicas;
 b) proporcionar la composición de nanocarbonato alcalino térreo;
 c) proporcionar el aglutinante en forma acuosa;
 d) mezclar las fibras orgánicas y la composición de nanocarbonato alcalino térreo de a) y b);
 en donde el aglutinante se adiciona a las fibras orgánicas de a) o a la composición de nanocarbonato alcalino térreo de b) antes de la etapa d), y la mezcla de la reacción resultante se homogeneiza.
- 50
20. Método para producir las fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende las etapas de:
 a) proporcionar las fibras orgánicas;
 b) proporcionar la composición de nanocarbonato alcalino térreo;
 c) proporcionar el aglutinante en forma acuosa;
 d) mezclar las fibras orgánicas y la composición de nanocarbonato alcalino térreo de a) y b);
 en donde el aglutinante se adiciona a la mezcla de fibras orgánicas de a) y a la composición de nanocarbonato alcalino térreo de b) después de la etapa d), y la mezcla de la reacción resultante se homogeneiza.
- 55
21. Método para producir las fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende las etapas de:
 a) proporcionar las fibras orgánicas;
 b) proporcionar la composición de nanocarbonato alcalino térreo;
 c) proporcionar el aglutinante en forma acuosa;
 en donde el aglutinante se adiciona primero, y a continuación se mezcla con las fibras orgánicas de a) y con la composición de nanocarbonato alcalino térreo de b), y la mezcla de la reacción resultante se homogeneiza.
- 60

- 5
22. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, **caracterizado porque** se adicionan uno o más dispersantes después de combinar el aglutinante con las fibras orgánicas de a), o la composición de carbonato alcalino térreo de b), u opcionalmente la mezcla de d).
23. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, **caracterizado porque** uno o más dispersantes se adicionan antes de combinar el aglutinante con las fibras orgánicas de a), o la composición de carbonato alcalino térreo de b), u opcionalmente la mezcla de d).
- 10 24. Fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizadas porque** están en forma de una suspensión (*slurry*) acuosa.
- 15 25. Uso de fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 ó la reivindicación 24, **caracterizado porque** las fibras orgánicas con superficie mineralizada se usan como sustancias de carga o pigmentos.
- 20 26. Uso de fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 ó la reivindicación 24 en la fabricación de papel, usándose preferentemente dichas fibras orgánicas con superficie mineralizada en cantidades de 5 a 70% en peso, preferentemente de 10 a 50% en peso, basándose en el peso total del papel.
- 25 27. Uso de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizado porque** las fibras orgánicas con superficie mineralizada se usan en cantidades por m² de papel de 0,5 a 500 g/m², más preferentemente 2 a 100 g/m², en especial preferentemente 5 a 50 g/m².
- 30 28. Uso de fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 ó la reivindicación 24 en pinturas y masillas para su aplicación en un sustrato poroso tal como una arcilla, cemento o madera.
- 35 29. Uso de fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 ó la reivindicación 24 en plásticos.
- 40 30. Uso de fibras orgánicas con superficie mineralizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 ó la reivindicación 24 como medios auxiliares de filtración.
- 45 31. 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 fibras orgánicas que tienen una longitud de orden milimétrico con una composición que comprende partículas de carbonato alcalino térreo que tienen un diámetro esférico equivalente de orden nanométrico, comprendiendo preferentemente dicho copolímero, como monómeros, ácido adípico, N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorhidrina.

Fig. 1

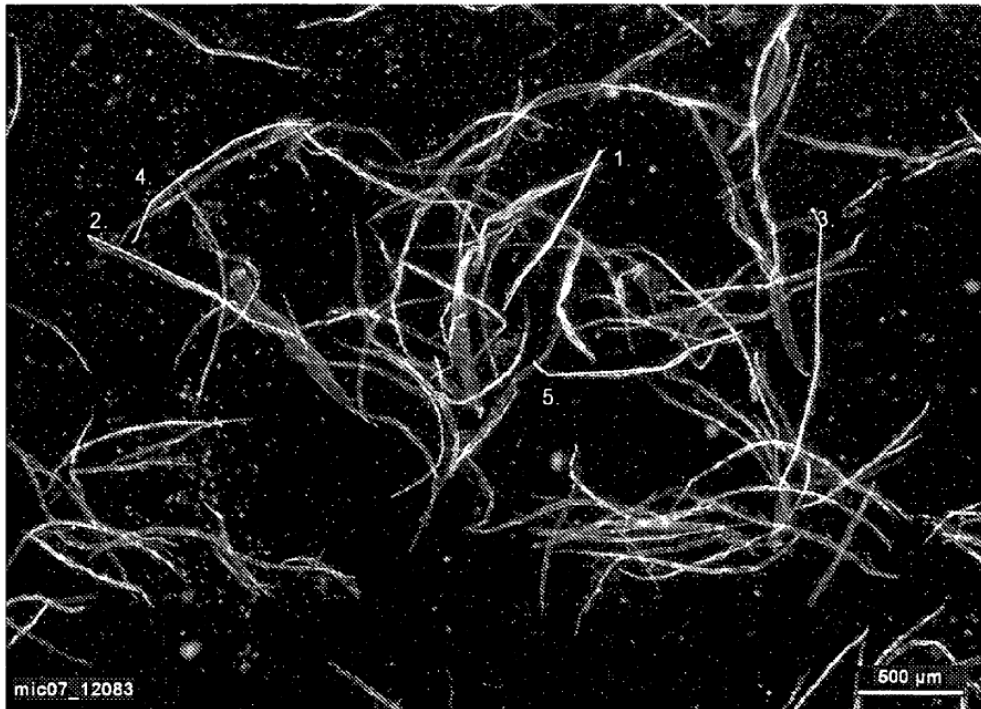


Fig. 2

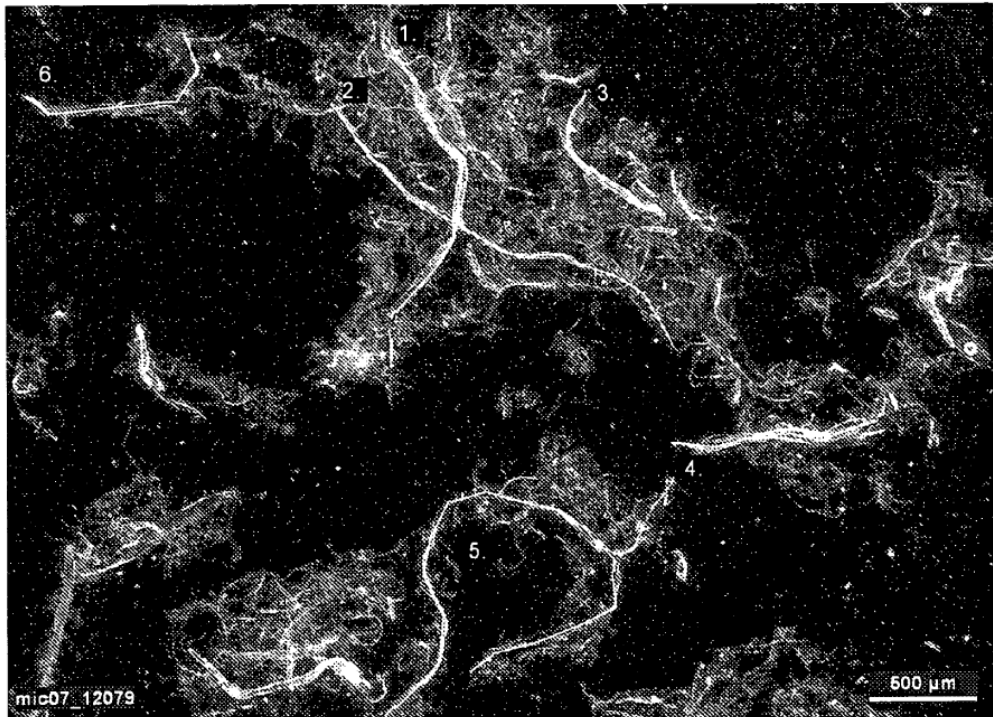


Fig. 3

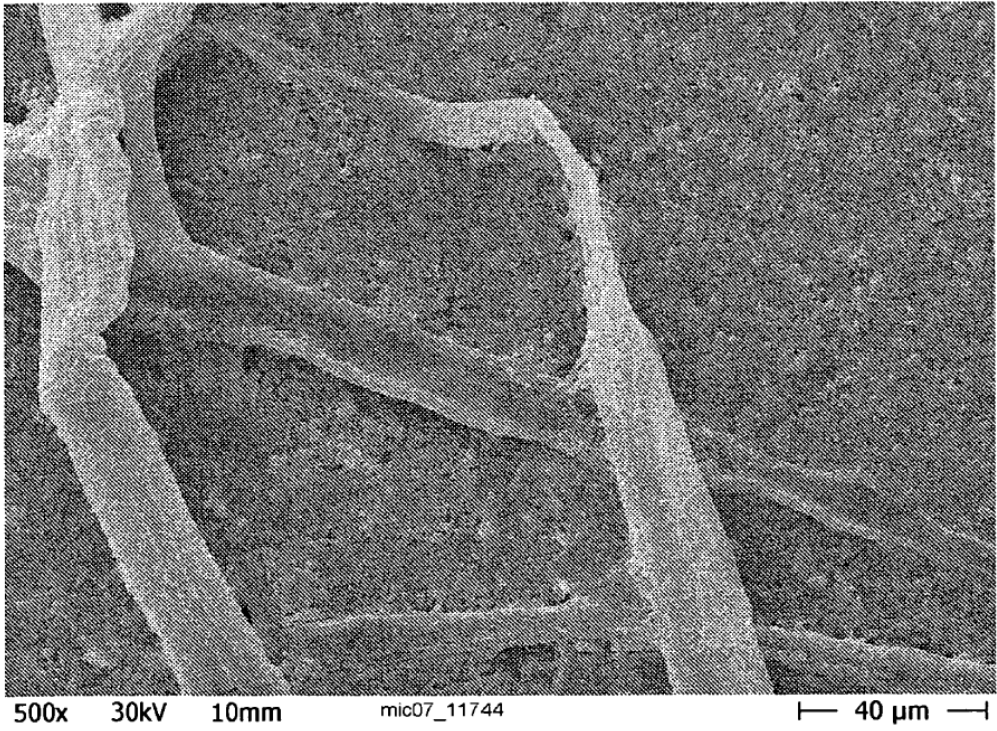


Fig. 4

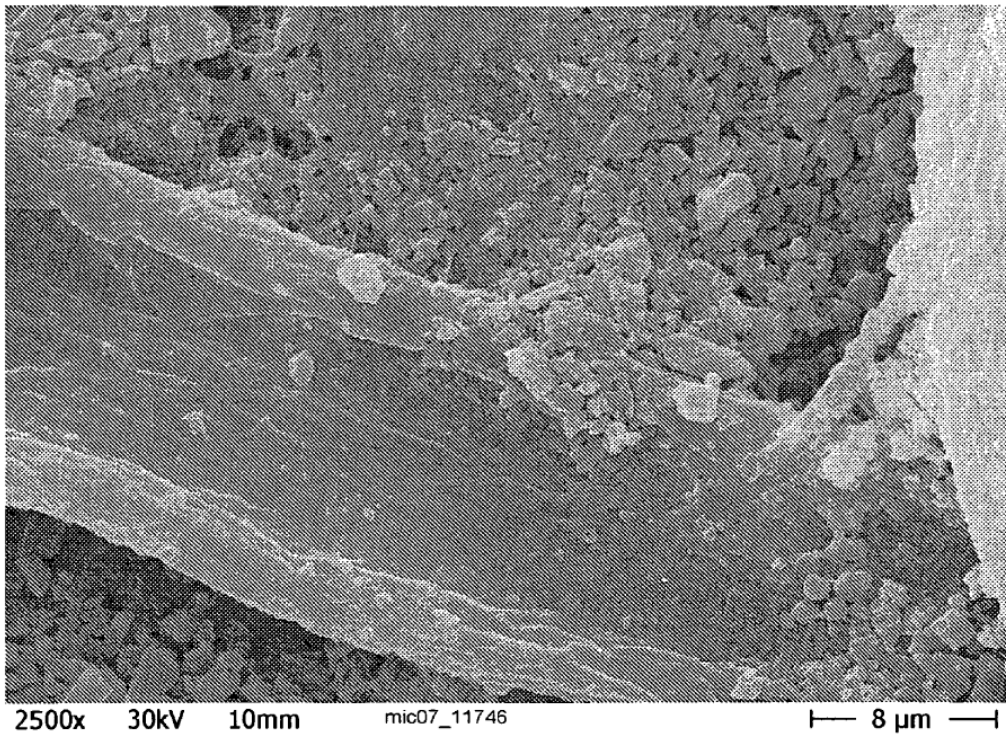


Fig. 5

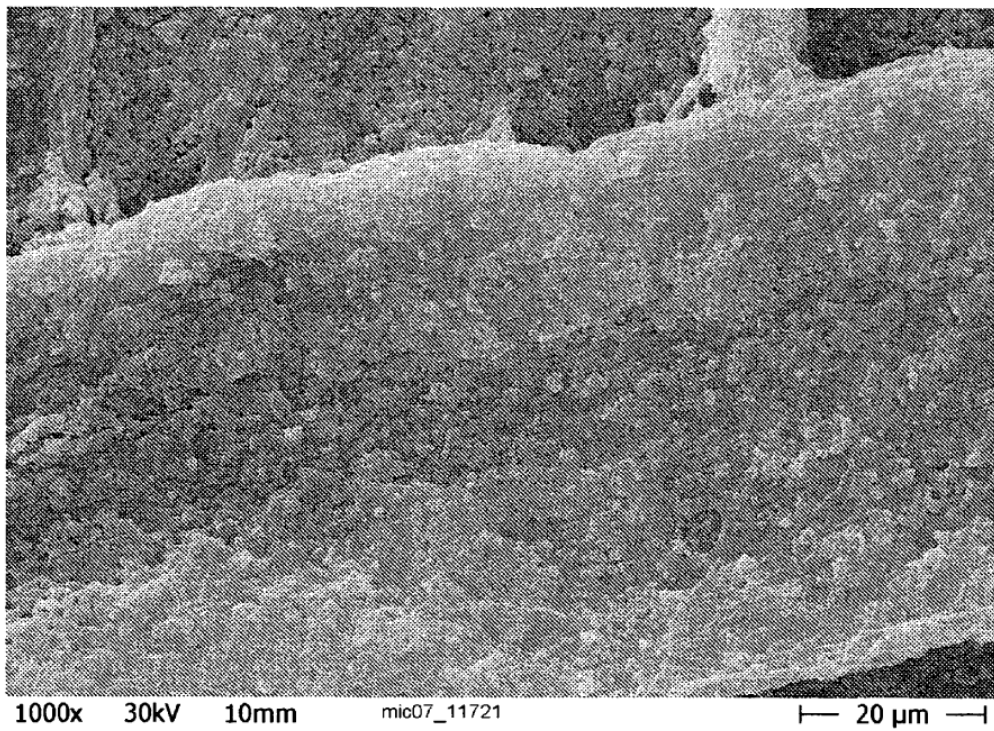


Fig. 6

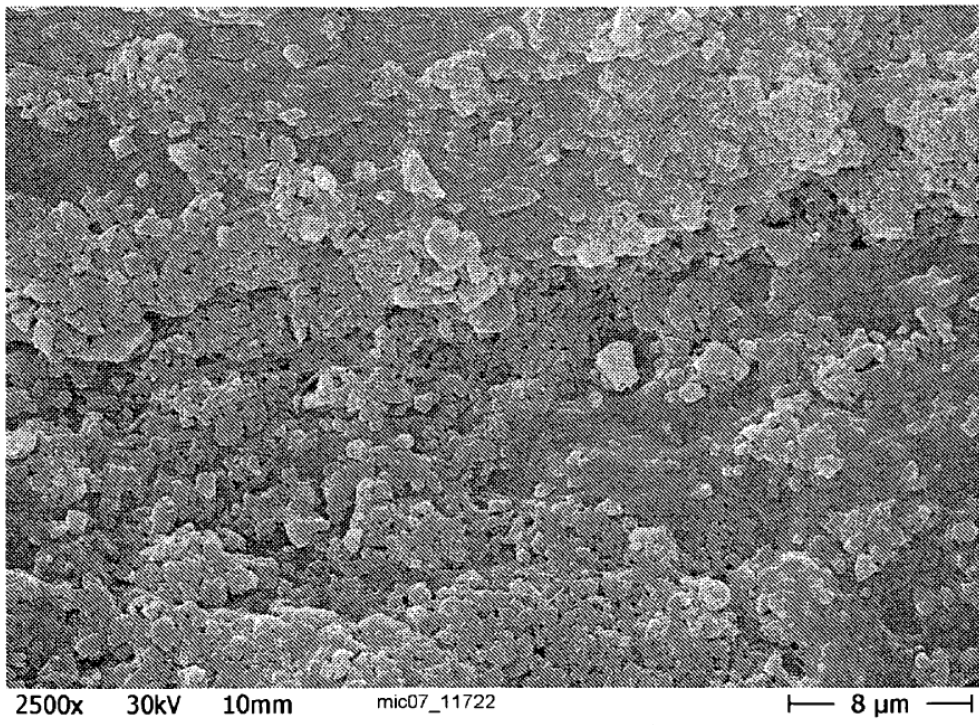


Fig. 7

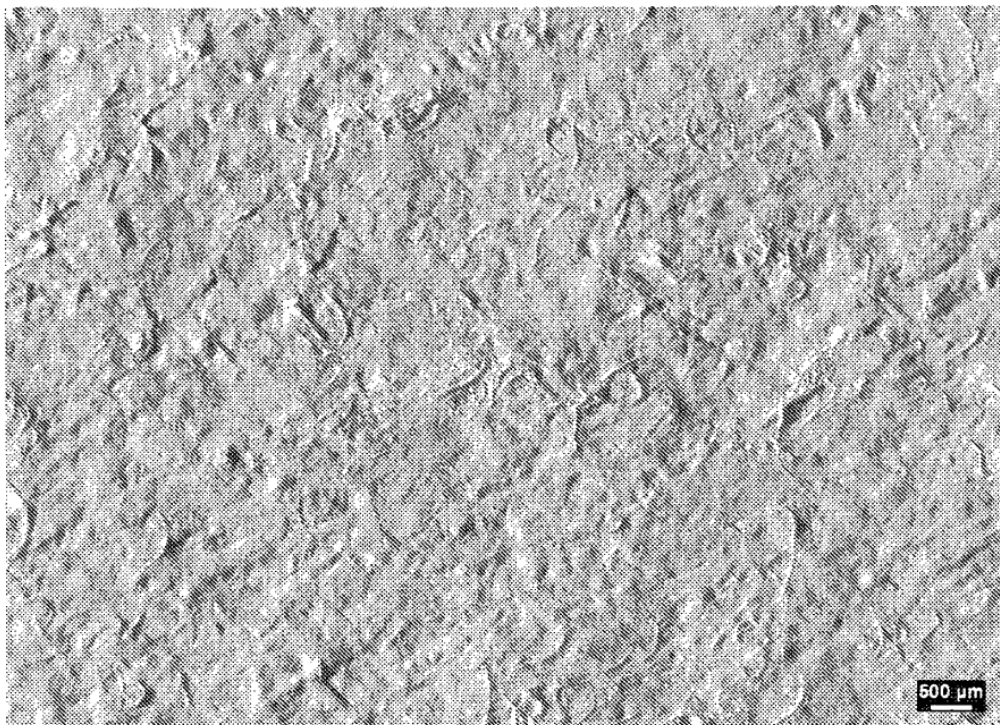


Fig. 8



Fig. 9

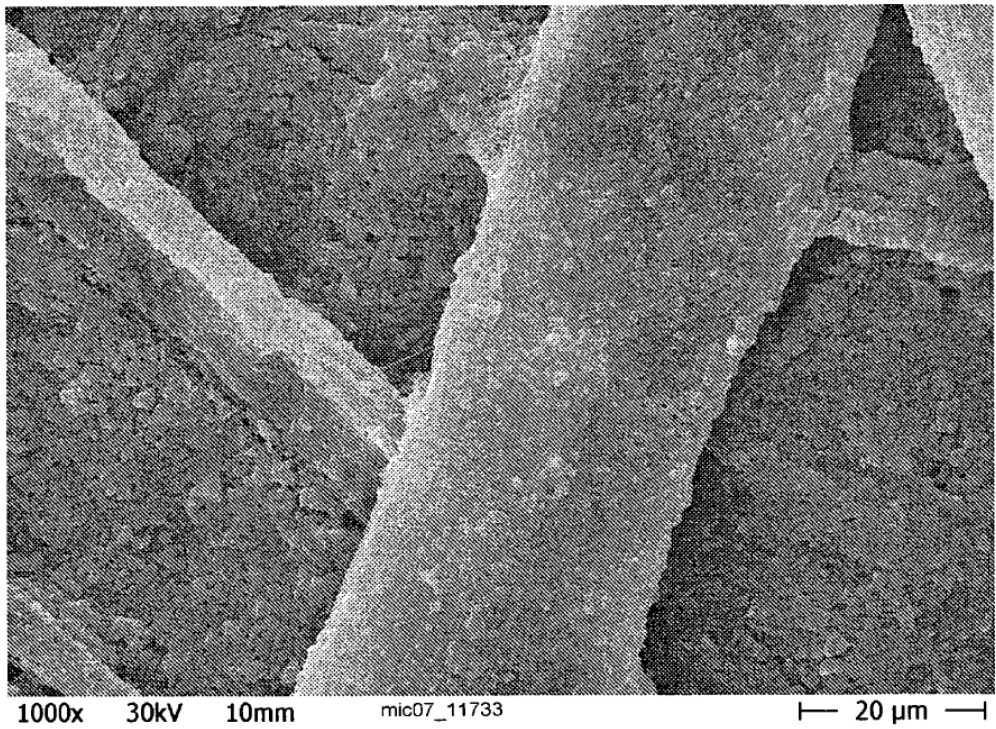


Fig. 10

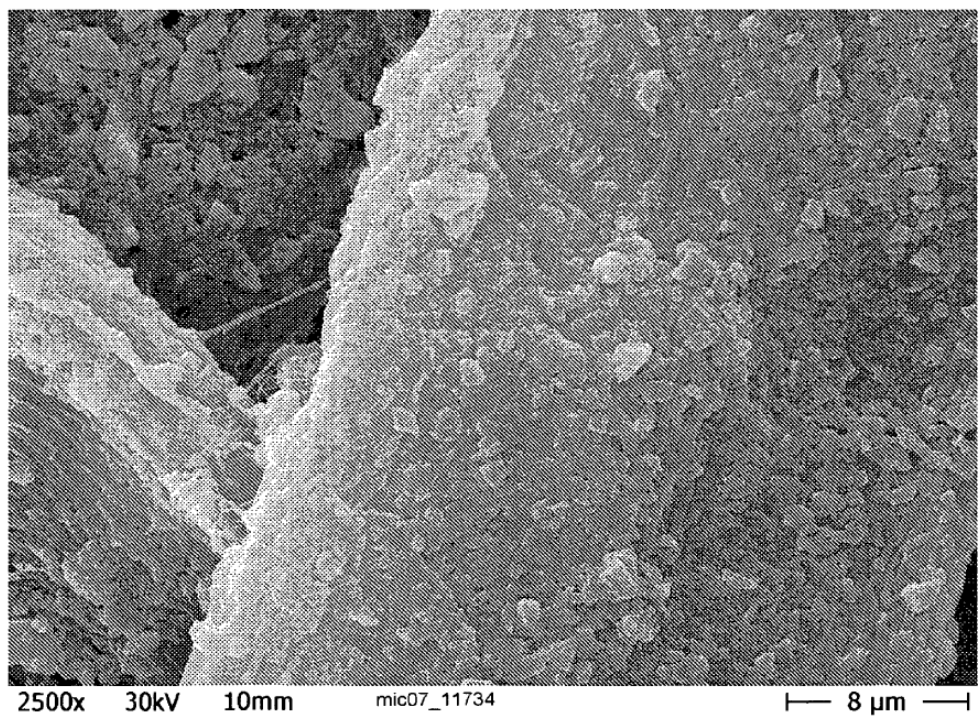


Fig. 11

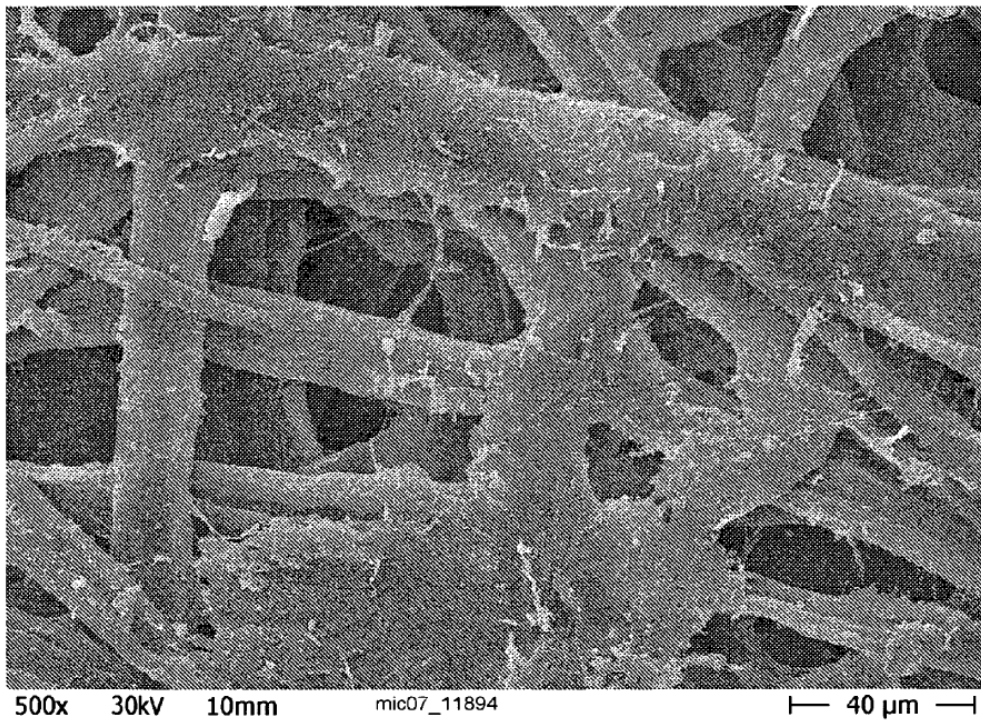


Fig. 12

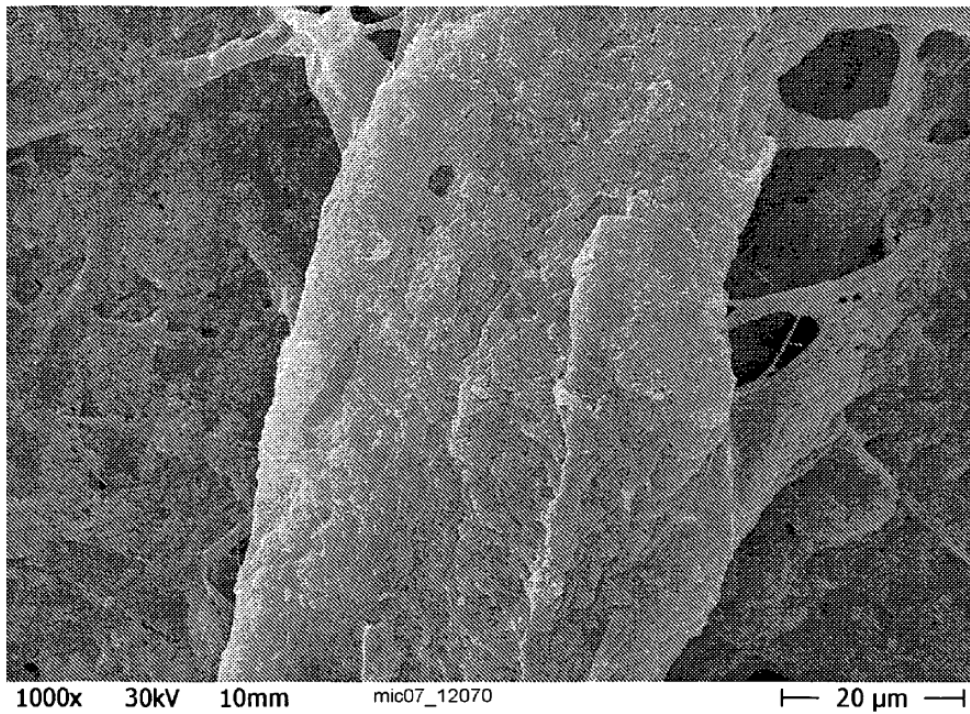


Fig. 13

