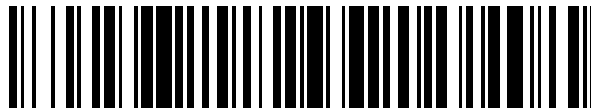


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 952**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

**D21H 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2011** **E 11160900 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013** **EP 2505614**

54 Título: **Procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.02.2014**

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)**  
**Baslerstrasse 42**  
**4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK A.C.;**  
**BURI, MATTHIAS;**  
**RENTSCH, SAMUEL y**  
**MEUWLY, JULIE M.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 444 952 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

Procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes

5 Los aglutinantes y materiales minerales están entre los principales constituyentes de las pinturas y de colorantes de revestimientos de papel. Los primeros, en general a base de látex y en forma de suspensiones o dispersiones acuosas, proporcionan la adhesión necesaria a un soporte y la cohesión entre los elementos que forman los artículos que van a producirse, tales como pintura o papel pero también tales como fertilizantes agrícolas. Los últimos, comúnmente carbonato de calcio, pueden proporcionar mejoras, por ejemplo, en la calidad del papel y la  
10 pintura y en las propiedades agrícolas, en particular en relación con sus propiedades ópticas.

En la industria se conoce el concepto de partículas de pigmento autoaglutinantes: se refiere a partículas sólidas, diferenciadas, formadas por material mineral y aglutinante, que están íntimamente unidos entre sí. Las fuerzas de cohesión internas son tales como para proporcionar a las partículas de pigmento autoaglutinantes una excelente  
15 estabilidad mecánica. Tales partículas pueden implementarse directamente en una variedad de aplicaciones.

La implementación de partículas de pigmento autoaglutinantes evita las dificultades logísticas de la manipulación de materiales minerales y aglutinantes por separado, y además evita las interacciones físicas y químicas no deseadas desarrolladas en mezclas comparables de minerales y aglutinantes.  
20

Las partículas de pigmento autoaglutinantes se preparan mediante un procedimiento que implementa al menos una etapa de molienda de materiales minerales en presencia de aglutinante, en el que la molienda se refiere a una operación que conduce a una reducción del tamaño de partícula; los materiales minerales en las partículas de pigmento autoaglutinantes tienen un diámetro menor que el material mineral inicial utilizado para producirlas. Tales  
25 partículas de pigmento autoaglutinantes se describen en varios documentos, incluyendo los documentos WO 2006/008657, WO 2006/128814 y WO 2008/139292.

Sin embargo, los procedimientos para preparar partículas de pigmento mineral autoaglutinantes conocidos en la técnica se limitan a la preparación o la molienda conjunta de suspensiones que tienen un bajo contenido en sólidos. Las suspensiones con alto contenido en sólidos sólo pueden procesarse si se añaden dispersantes correspondientes tal como se menciona, por ejemplo, en el documento EP 1 747 252, que se refiere a un método para producir cargas inorgánicas modificadas en superficie o pigmentos de un tamaño de partícula deseado. Dicho método se caracteriza porque se muelen suspensiones espesas de carga o pigmento, de cargas o pigmentos inorgánicos, hasta el tamaño de partícula deseado, bajo la acción de fuerzas compresivas y de cizallamiento que  
30 utilizan dispersiones poliméricas en combinación con adyuvantes de molienda y/o agentes dispersantes.

Sin embargo, la adición de dispersante afecta, entre otras cosas, a la adsorción del aglutinante en las partículas durante la molienda conjunta. La preparación de suspensiones con bajo contenido en sólidos tiene la desventaja de que tiene que aumentarse la concentración del producto de la molienda obtenido antes de enviarse a otras instalaciones para su procesamiento adicional. Durante la etapa de aumento de la concentración, que requiere mucho tiempo y energía, se observa con mucha frecuencia una pérdida no deseada de aglutinante polimérico y, además, se forman aglomerados no deseados. Además, con frecuencia los procedimientos de la técnica anterior conducen a una suspensión que tiene un alto contenido en compuestos orgánicos total de la fase acuosa de la  
40 suspensión molida.

\*/\*/En vista de lo anterior, la mejora del procedimiento de producción de partículas de pigmento autoaglutinantes sigue siendo de interés para el experto. Sería especialmente deseable proporcionar un procedimiento para obtener partículas de pigmento mineral autoaglutinantes que pueda aplicarse a suspensiones de pigmento mineral que tienen un alto contenido en sólidos, evitando de ese modo una etapa de aumento de la concentración que consume mucho tiempo y energía, y, por ejemplo, la formación de cantidades significativas de aglomerados no deseados.  
50

Los objetivos anteriores y otros se resuelven mediante el contenido tal como se define en el presente documento en las reivindicaciones independientes.

55 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- a) proporcionar una suspensión acuosa de material de pigmento mineral;
- 60 b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos una carboximetilcelulosa que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g;
- c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral de la etapa a); y ajustar el contenido en sólidos de la suspensión obtenida para que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión;
- 65

d) moler la suspensión acuosa de material mineral de la etapa c).

5 Los inventores de la presente invención encontraron que es posible preparar partículas de pigmento autoaglutinantes directamente en una suspensión con alto contenido en sólidos del pigmento mineral. Esto se logra proporcionando, en una primera etapa, una suspensión acuosa de material de pigmento mineral. Además, se proporciona un aglutinante específico. El aglutinante se mezcla con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral. Tras ajustar la suspensión hasta un alto contenido en sólidos, de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, la suspensión se muele para obtener partículas de pigmento autoaglutinantes del tamaño de partícula deseado.

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento según la presente invención.

15 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes inventiva en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, hormigón y/o agricultura.

Las realizaciones ventajosas del método inventivo se definen en las reivindicaciones dependientes correspondientes.

20 Según una realización, en la etapa c), el aglutinante se añade a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10,0 % en peso, preferiblemente del 0,2 al 5% en peso, más preferiblemente de 0,25 al 3,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión. Según otra realización, el aglutinante está en forma de una disolución o un material seco, preferiblemente en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de aglutinante de desde el 1 hasta el 70% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 30 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la disolución.

30 Según una realización, el aglutinante sólo consiste en al menos una carboximetilcelulosa. Según otra realización, el aglutinante está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de carboximetilcelulosas, en el que al menos una tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g.

35 Según una realización, el contenido en sólidos se ajusta para que sea desde el 50 hasta el 80% en peso, más preferiblemente del 60 al 79% en peso, lo más preferiblemente del 65 al 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

40 Según una realización, los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes polivalentes, en los que los cationes polivalentes, se seleccionan preferiblemente de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  y lo más preferiblemente de  $\text{Ca}^{2+}$ , añadido en forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en suspensión y/o disolución. Según otra realización, los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo, a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, añadiendo un ácido, preferiblemente  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o sal reactiva ácida, preferiblemente  $\text{CaHPO}_4$ . Según todavía otra realización, los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes monovalentes, en los que los cationes monovalentes, se seleccionan preferiblemente de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ .

50 Según una realización, los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, en los que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  y lo más preferiblemente de  $\text{Ca}^{2+}$  añadido en forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en suspensión y/o disolución, y en los que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ .

60 Según una realización, la etapa de molienda d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula inferior a 1  $\mu\text{m}$  es superior al 5% en peso, preferiblemente superior al 20% en peso, más preferiblemente superior al 60% en peso, más preferiblemente superior al 75% en peso y lo más preferiblemente superior al 85% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento. Según otra realización, antes o durante o después de las etapas c) y/o d) se añade un agente dispersante.

65 Según una realización, dicho material de pigmento mineral se selecciona de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos, y en el que los minerales que contienen carbonato de calcio, comprenden preferiblemente dolomita, y las cargas a base de carbonatos mixtos, se seleccionan preferiblemente de calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de talco-

carbonato de calcio, mezclas de carbonato de calcio-caolín o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales, preferiblemente coestructuras de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-dióxido de titanio o talco-dióxido de titanio. Según una realización, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural molido, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos. Según una realización, el grado de carboxilación de la al menos una carboximetilcelulosa está en el intervalo de 0,4 a 2,0; de 0,5 a 1,8; de 0,6 a 1,6 o de 0,7 a 1,5. Según otra realización, la al menos una carboximetilcelulosa tienen un grado de carboxilación de 1 o más y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 150 ml/g y más preferiblemente de 10 a 100 ml/g. Según todavía otra realización, la al menos una carboximetilcelulosa tienen un grado de carboxilación inferior a 1 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 70 ml/g, preferiblemente de 5 a 50 ml/g y más preferiblemente de 10 a 30 ml/g.

Según una realización, la viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa proporcionada en la etapa b) se ajusta mediante la adición de al menos peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un peróxido alcalino, en de dos a cinco etapas.

Según una realización, la etapa de molienda d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 30 hasta 110°C, preferiblemente desde 55 hasta 105°C. Según otra realización, la etapa de molienda d) se lleva a cabo de manera discontinua o continua, preferiblemente de manera continua.

Según una realización, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes se usa en el procedimiento de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de revestimiento y/o papel de cigarrillos, como soporte para impresión en huecogrado y/u offset y/o digital.

Según otra realización, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes se usa para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de hojas de plantas.

El término “viscosidad intrínseca”, tal como se usa en el contexto de la presente invención, es una medida de la capacidad de un polímero en disolución para potenciar la viscosidad de la disolución, y se especifica en ml/g.

A lo largo del presente documento, el “tamaño de partícula” de un producto de carbonato de calcio se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor de  $d_x$  representa el diámetro en relación con el cual el x% en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a  $d_x$ . Esto significa que el valor de  $d_{20}$  es el tamaño de partícula en el que el 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor de  $d_{75}$  es el tamaño de partícula en el que el 75% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor de  $d_{50}$  es, por tanto, el tamaño de partícula como mediana en peso, es decir, el 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el fin de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula como mediana en peso  $d_{50}$ , a menos que se indique lo contrario. Para determinar el tamaño de partícula como mediana en peso, valor de  $d_{50}$ , para las partículas que tienen un valor de  $d_{50}$  de entre 0,4 y 2  $\mu\text{m}$ , puede usarse un dispositivo Sedigraph 5100, de la compañía Micromeritics, EE. UU.

Una “suspensión” o “suspensión espesa”, en el significado de la presente invención, comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales y habitualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscosa y puede ser de densidad superior que el líquido a partir del cual se forma.

El procedimiento inventivo para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes proporciona varias ventajas importantes. En primer lugar, el procedimiento inventivo proporciona una muy buena adsorción del aglutinante a la superficie de la partícula. Además, la formación de agregados no deseados se reduce aplicando el procedimiento inventivo, ya que puede evitarse una etapa de aumento de la concentración posterior debido al procesamiento de una suspensión con alto contenido en sólidos.

A continuación, los detalles y las realizaciones preferidas del procedimiento de la invención se expondrán en más detalle. Debe entenderse que estos detalles técnicos y realizaciones se aplican también a las suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes inventivas y a su uso.

#### Etapa a)

En la etapa a) del procedimiento según la presente invención, se proporciona una suspensión acuosa de material de pigmento mineral. La suspensión acuosa de material de pigmento mineral se obtiene mezclando un material de pigmento mineral con agua.

El material de pigmento mineral que va a procesarse según el procedimiento inventivo puede seleccionarse de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas a base de carbonatos mixtos o mezclas de los mismos.

Según una realización preferida de la presente invención, el material de pigmento mineral es un carbonato de calcio.

El carbonato de calcio puede ser un carbonato de calcio natural molido, también denominado carbonato de calcio pesado; un carbonato de calcio precipitado, también denominado carbonato de calcio ligero; un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.

- 5 El "carbonato de calcio natural molido" (GNCC), en el significado de la presente invención, es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, como caliza, mármol, calcita o creta, y procesado a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco, tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo, por un ciclón o un aparato clasificador.
- 10 El "carbonato de calcio modificado" (MCC), en el significado de la presente invención, puede caracterizar un carbonato de calcio natural molido o precipitado, con una modificación de estructura interna o un producto de reacción de superficie. Según una realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio con reacción en superficie.
- 15 El "carbonato de calcio precipitado" (PCC), en el significado de la presente invención, es un material sintetizado, obtenido generalmente mediante precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal, en un entorno acuoso, o mediante la precipitación de una fuente de ion de carbonato y calcio en agua. El PCC puede ser vaterita, calcita o aragonita.
- 20 Según una realización de la presente invención, el mineral que contiene carbonato de calcio comprende dolomita.

Según una realización preferida, las cargas a base de carbonatos mixtos se seleccionan de calcio asociado con magnesio y análogos o derivados; materia diversa tal como arcilla o talco o análogos o derivados; y mezclas de estas cargas, tales como por ejemplo mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín; o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales tales como coestructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio o carbonato de calcio-dióxido de titanio.

30 Según una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de material de pigmento mineral tiene un contenido en sólidos del 50 al 80% en peso, preferiblemente del 60 al 79% en peso, lo más preferiblemente del 65 al 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

#### Etapa b)

35 En la etapa b) del procedimiento según la presente invención, se proporciona al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos una carboximetilcelulosa (CMC) que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g.

40 Según otra realización de la presente invención, el aglutinante está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de carboximetilcelulosa, en el que al menos una tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g.

45 Según una realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0, preferiblemente de 0,5 a 1,8, más preferiblemente de 0,6 a 1,6 y lo más preferiblemente de 0,7 a 1,5.

Según otra realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca de la al menos una carboximetilcelulosa está en el intervalo de 5 a 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 220 ml/g y más preferiblemente de 10 a 200 ml/g.

50 Según una realización preferida de la presente invención, la al menos una carboximetilcelulosa tienen un grado de carboxilación de 1 o más y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 150 ml/g y más preferiblemente de 10 a 100 ml/g.

55 Según otra realización preferida de la presente invención, la al menos una carboximetilcelulosa tienen un grado de carboxilación inferior a 1 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 70 ml/g, preferiblemente de 5 a 50 ml/g y más preferiblemente de 10 a 30 ml/g.

60 La carboximetilcelulosa (CMC) es un derivado de celulosa, en la que los grupos carboximetilo (-CH<sub>2</sub>-COOH) están unidos a algunos de los grupos hidroxilo de las unidades de repetición de D-glucosa con un enlace 1,4-glicósido, que constituyen la estructura principal de la celulosa. La CMC puede prepararse a partir de celulosa mediante la reacción con ácido monocloroacético, en presencia de sosa cáustica para formar la sal sódica de carboximetilcelulosa. Cada unidad de repetición de D-glucosa contiene tres grupos hidroxilo que pueden someterse a eterificación, para dar una densidad de carga máxima de tres grupos carboxílicos por unidad de monómero (es decir, un grado de sustitución de tres). El peso molecular y la viscosidad intrínseca de los materiales aglutinantes a base de carboximetilcelulosa pueden ajustarse mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Se hace referencia al documento DE 1 543 116 A1 que describe un método para la preparación de CMC soluble en agua, de baja viscosidad, mediante la

degradación oxidativa con  $H_2O_2$ , y al documento DE 44 11 681 A1 que describe la dependencia de la degradación de éter de polisacárido de la cantidad de agente oxidante, la temperatura y la duración del tratamiento.

5 La viscosidad intrínseca puede ajustarse mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica, por ejemplo, mediante la adición de peróxidos, y el grado de carboxilación de viscosidad de la carboximetilcelulosa puede ajustarse mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica, por ejemplo, mediante la adición de ácido cloroacético o sales del mismo.

10 En una realización preferida de la presente invención, la viscosidad intrínseca se ajusta mediante una adición de múltiples etapas de peróxido, de manera más preferida en de dos a cinco etapas.

15 En una realización preferida adicional, se usan diferentes peróxidos en las diferentes etapas, tales como peróxidos alcalinos, por ejemplo, peróxido de sodio en combinación con peróxido de hidrógeno. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el peróxido para la adición de múltiples etapas es una combinación de peróxido de hidrógeno y peróxido alcalino, en el que la cantidad de peróxido alcalino controla el pH durante el procedimiento.

20 Según otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, la viscosidad intrínseca de la al menos una carboximetilcelulosa proporcionada en la etapa b) se ajusta mediante la adición de al menos peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un peróxido alcalino, preferiblemente en de dos a cinco etapas.

Según una realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa empleada en el procedimiento según la presente invención tiene un pH de desde 4,5 hasta 12, preferiblemente desde 7 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,0 hasta 10,5.

25 La carboximetilcelulosa puede proporcionarse como disolución o como material seco. Según una realización preferida, la carboximetilcelulosa está en forma de una disolución acuosa.

30 Según una realización de la presente invención, el aglutinante está en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de aglutinante de desde el 1 hasta el 70% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 30 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la disolución. La disolución de CMC puede concentrarse, por ejemplo, mediante ultrafiltración, tratamiento térmico o secado. La CMC seca se produce preferiblemente mediante secado térmico, más preferiblemente mediante secado por pulverización, y tiene un contenido en sólidos de más del 90, preferiblemente de desde el 95 hasta el 99,9% en peso, basándose en el peso total de la CMC.

35 Según una realización preferida de la presente invención, el aglutinante sólo consiste en al menos una carboximetilcelulosa.

#### 40 Etapa c)

En la etapa c) del procedimiento según la presente invención, el aglutinante de la etapa b) se mezcla con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral de la etapa a). Si el contenido en sólidos de la suspensión obtenida, si es inferior al 45% en peso, se ajusta para que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

45 El contenido en sólidos de la suspensión puede ajustarse mediante los métodos conocidos por el experto. Para de ajustar el contenido en sólidos de una suspensión acuosa que comprende material mineral, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente mediante un procedimiento de filtración, centrifugación o evaporación. Alternativamente, puede añadirse agua al material mineral sólido (por ejemplo, resultante de la filtración), hasta obtener el contenido en sólidos deseado.

50 Según una realización preferida de la presente invención, el contenido en sólidos de la suspensión que va a molerse en la etapa d) se ajusta para que sea de desde el 50 hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 60 hasta el 79% en peso, lo más preferiblemente desde el 65 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

55 Según una realización de la presente invención, en la etapa c), el aglutinante se añade a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad desde el 0,1 hasta el 10,0% en peso; preferiblemente en una cantidad de desde el 0,2 hasta el 5% en peso; más preferiblemente en una cantidad de desde el 0,25 hasta el 3,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

60 Según una realización de la presente invención, los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes monovalentes. Preferiblemente, los cationes monovalentes se seleccionan de  $Li^+$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ . Los cationes monovalentes pueden añadirse en forma de una disolución acuosa, suspensión o polvo, y preferiblemente en forma de una disolución.

- 5 Los inventores encontraron que la adición de cationes polivalentes a la suspensión proporciona otras ventajas y especialmente proporciona propiedades de adsorción mejoradas del aglutinante que comprende carboximetilcelulosa a la superficie del mineral. Los cationes polivalentes pueden añadirse durante la preparación de la CMC, el procedimiento de ajuste del peso molecular y/o durante el procedimiento de molienda según la etapa d). Los cationes polivalentes también pueden producirse *in situ*, por ejemplo, mediante la adición de un ácido o sal reactiva ácida. Los cationes polivalentes pueden añadirse en lugar de cationes monovalentes o en combinación con cationes monovalentes.
- 10 Según una realización, los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes polivalentes. Preferiblemente, los cationes multivalentes se seleccionan de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  y lo más preferiblemente de  $\text{Ca}^{2+}$  añadido en forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en suspensión y/o disolución.
- 15 Los cationes polivalentes pueden añadirse en una cantidad correspondiente a del 0,1 al 5% en peso, preferiblemente del 2 al 3% en peso, basándose en el peso total de la sal seca parcial o completamente neutralizada de CMC. El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  puede añadirse en una cantidad de desde 50 hasta 500 ppm, basándose en el peso total de los sólidos de pigmento seco en la suspensión acuosa de material mineral, preferiblemente en una cantidad de desde 200 hasta 300 ppm
- 20 Los cationes polivalentes pueden añadirse en forma de una disolución acuosa, suspensión o polvo, y preferiblemente en forma de una suspensión.
- 25 Según otra realización de la presente invención, los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, añadiendo de un ácido o sal reactiva ácida. Preferiblemente, el ácido es  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o una de sus sales reactivas ácidas, tales como  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , preferiblemente  $\text{CaHPO}_4$ .
- 30 El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o sal reactiva ácida del mismo puede añadirse en una cantidad de desde 50 hasta 500 ppm, basándose en el peso total de los sólidos de pigmento seco en la suspensión acuosa de material mineral; preferiblemente en una cantidad de desde 200 hasta 400 ppm, en forma de una suspensión o disolución acuosa.
- 35 Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, en los que los cationes polivalentes, se seleccionan preferiblemente de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  y lo más preferiblemente de  $\text{Ca}^{2+}$  añadido en forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en suspensión y/o disolución, y en los que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ .
- 40 Etapa d)
- 45 En la etapa d) del procedimiento según la presente invención, la suspensión acuosa de material mineral de la etapa c) se muele.
- Según una realización, el entorno acuoso de la suspensión que va a molerse tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 8 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 10,5.
- 50 El procedimiento de molienda puede llevarse a cabo mediante todas las técnicas y trituradoras bien conocidas por el experto en la técnica para la molienda en húmedo. La etapa de molienda puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones tales que el refinado resulte principalmente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir, uno o más de: un molino de bolas, un molino de barras, un molino vibratorio, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de fricción, u otro del equipo conocido por el experto. La etapa de molienda d) puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua,
- 55 preferiblemente de manera continua.
- Según una realización de la presente invención, la etapa de molienda d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 30 hasta 110°C, preferiblemente desde 55 hasta 105°C.
- 60 Según una realización de la presente invención, el procedimiento inventivo no implica el uso o la adición de un agente dispersante durante la molienda.
- Según otra realización de la presente invención, se añade un agente dispersante durante o después de las etapas de procedimiento c) y/o d).
- 65 Según todavía otra realización opcional de la presente invención, se añade un agente de reticulación para grupos

carboxilo e hidroxilo, tal como carbonato de amonio y zirconio, durante o después de las etapas de procedimiento c) y/o d).

5 Según una realización, el procedimiento de la invención puede conducir directamente a una suspensión con alto contenido en sólidos de partículas de pigmento autoaglutinantes. De hecho, el procedimiento de la invención posibilita evitar una etapa de concentración obligatoria.

10 Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento según la presente invención. Una suspensión de este tipo tiene un alto contenido en sólidos de partículas de pigmento mineral autoaglutinantes, y preferiblemente está libre de agentes estabilizantes o dispersantes.

15 La suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes inventiva tiene preferiblemente un bajo contenido orgánico total y/o un bajo contenido de aglutinante libre en la fase acuosa de la suspensión. El contenido orgánico total y/o el contenido de aglutinante libre en la fase acuosa pueden determinarse tras secado a 120°C, midiendo los valores de pérdida por ignición (LOI) a 450°C.

20 Las partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas mediante el procedimiento de la invención pueden tener un valor de  $d_{50}$  de desde 0,05 hasta 15  $\mu\text{m}$ , desde 0,1 hasta 10  $\mu\text{m}$ , desde 0,5 hasta 5, o desde 0,4 hasta 2  $\mu\text{m}$ . El valor de  $d_{50}$  se determina usando un aparato Sedigraph 5100 para el valor de  $d_{50}$  de entre 2 y 0,4  $\mu\text{m}$ , y un aparato Malvern Laser Mastersizer para el valor de  $d_{50}$  de entre 2 y 15  $\mu\text{m}$  y el valor de  $d_{50}$  de entre 0,05 y 0,4  $\mu\text{m}$ .

25 Según una realización de la presente invención, la etapa de molienda d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula inferior a 1  $\mu\text{m}$  es superior al 5% en peso, preferiblemente superior al 20% en peso, más preferiblemente superior al 60% en peso, más preferiblemente superior al 75% en peso y lo más preferiblemente superior al 85% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento, medido con un aparato Sedigraph 5100.

30 Las propiedades mecánicas mejoradas reflejadas por una adhesión muy buena del aglutinante a la superficie de las partículas minerales permiten el uso de las partículas de pigmento autoaglutinantes inventivas en varias aplicaciones, por ejemplo, en aplicaciones de pinturas. Además, las buenas propiedades de cohesión (efecto de unión entre partículas) proporcionan propiedades beneficiosas en tales aplicaciones.

35 Según una realización de la presente invención, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento inventivo se usa en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, hormigón y/o agricultura. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la suspensión de partículas autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento inventivo se usa en papel, por ejemplo, en el procedimiento de acabado en húmedo de una máquina de papel, preferiblemente en aplicaciones de revestimiento y/o papel de cigarrillos, o preferiblemente como soporte para la impresión en huecograbado y/u offset y/o digital.  
40 Otra aplicación es en el revestimiento de hojas de árboles y/u hojas de plantas para reducir la exposición a la luz solar o a los rayos UV de la superficie de la hoja.

45 Ha de entenderse que las realizaciones ventajosas descritas anteriormente con respecto al método inventivo para obtener partículas de pigmento autoaglutinantes también pueden usarse preparar o definir la suspensión inventiva y su uso. En otras palabras, las realizaciones preferidas descritas anteriormente y cualquier combinación de estas realizaciones también pueden aplicarse a la suspensión inventiva y a su uso.

50 El alcance y el interés de la invención se entenderán mejor basándose en los siguientes ejemplos que se pretende que ilustren determinadas realizaciones de la invención y no son limitativos.

## Ejemplos

### Métodos y materiales

55 A continuación se describen los materiales y métodos de medición implementados en los ejemplos.

### Viscosidad de Brookfield

60 Se midió la viscosidad de Brookfield de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes tras una hora de producción y tras un minuto de agitación a temperatura ambiente a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con un husillo apropiado.

### Tamaño de partícula

65 La distribución de partículas, de las partículas de pigmento autoaglutinantes, se midió usando un aparato Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE. UU. El método y el instrumento se conocen por el experto en la técnica y se



usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de las cargas y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una disolución acuosa que comprendía  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y supersónico.

#### 5 Contenido en sólidos de una suspensión acuosa

El contenido en sólidos (también conocido como "peso seco") de la suspensión se determinó usando un instrumento de análisis de humedad Moisture Analyser HR73, de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes parámetros: temperatura de 120°C, apagado automático 3, secado convencional, de 5 a 20 g de suspensión.

10

#### Prueba de adhesión

Se llevó a cabo la prueba de adhesión determinando la fuerza necesaria para separar una capa de revestimiento de un soporte. Con las suspensiones molidas se revistió un soporte de plástico (láminas de PP) con un intervalo de diferentes pesos de revestimiento usando un aparato de revestimiento de laboratorio Typ modelo 624 de la compañía Erichsen, Alemania. Las láminas de polipropileno (láminas YUPO Syntep) usadas en la prueba de adhesión se obtuvieron de la compañía Fischer Papier AG, Suiza. El grosor de las láminas de color blanco semimate fue de 80  $\mu\text{m}$ . Las láminas de plástico revestidas se secaron hasta un contenido en humedad inferior al 15% en peso. Se midió la adhesión a una altitud de 500 m sobre el nivel del mar, a 25°C y 50% de humedad relativa, de la siguiente manera:

15

20

Se adhirió una tira de cinta adhesiva de 20 mm (longitud de aproximadamente 30 mm, ancho de 19 mm, Scotch Magic 3M 810 producida por 3M) a la lámina revestida. Se unió el extremo sobresaliente a una balanza de resorte (balanza de precisión, tipo 20100 de Pesola, intervalo de medición de 0 a 100 g). Tras pegar la lámina revestida al suelo, se tiró verticalmente de la balanza de resorte (ángulo de 90°) con respecto al suelo, a una velocidad de aproximadamente 30 cm/min., midiéndose la desviación, es decir, la extensión del resorte. La adhesión del revestimiento a la lámina de PP se determinó por el peso necesario para inducir una retirada/desunión del revestimiento de la lámina de PP. Los valores superiores a 100 g indican que el revestimiento no se desunió durante la medición.

25

30

#### Medición de la cohesión

La medición de la cohesión se llevó a cabo para determinar la fuerza necesaria para separar las partículas de pigmento entre sí. Con el fin de estudiar el carácter autoaglutinante de las partículas de pigmento obtenidas, se prepararon comprimidos usando un procedimiento de filtración de membrana. Se usó un tipo de prensa de filtro de alta presión, fabricado a partir de un tubo de acero hueco. Dicho tubo podía cerrarse en la parte superior por medio de una tapa que tenía una entrada de tubo de presión y contenía la membrana de filtración en el fondo. Entonces se introdujo un volumen de 50 a 80 ml de una suspensión, en el que la suspensión era o bien una suspensión que contenía sólo la materia inorgánica (que se usó para fabricar las muestras de referencia), o una suspensión que contenía las partículas autoaglutinantes según la invención (que se usó para fabricar las muestras para la prueba). Tras cerrar la tapa, se aplicó una presión constante de 15 bar por medio del tubo de presión para eliminar el agua hasta obtener un comprimido de 20 mm de grosor. El comprimido obtenido se secó al aire durante una semana. Puede encontrarse una descripción detallada del aparato y el método usados en "Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity" (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, págs. 91-102).

35

40

45

Se molieron los bloques sólidos cuasicilíndricos de partículas de pigmento usando un molino de disco (Jean Wirtz, Phoenix 4000), para obtener muestras con forma de disco que tenían un diámetro de 25 mm y un grosor de aproximadamente 15 mm. Puede encontrarse una descripción detallada de este procedimiento en "Fluid transport into porous coating structures: some novel findings" (Tappi Journal, 83 (5), 2000, págs. 77-78).

50

Las muestras obtenidas se sometieron a una prueba de resistencia a la compresión en una máquina de tensión Zwick-Roell con una unidad de control WN158988, usando un sistema de rodillo/plano (con un extremo semiesférico). La fuerza de la célula fue de 20 kN. Se comprimieron las muestras a una velocidad de 3 mm/min. a lo largo de una longitud de 10 mm. Se determinaron los valores de la fuerza para una deformación de 2 mm.

55

#### Viscosidad intrínseca

Se determinó la viscosidad intrínseca mediante un sistema Schott AVS 370. Las muestras se disolvieron en una disolución de NaCl 0,2 M, y posteriormente se ajustó el pH a 10 con NaOH. Se efectuaron las mediciones a 25°C con un tipo de capilar 0a y se corrigieron usando la corrección de Hagenbach.

60

#### Grado de carboxilación

Se determinó el grado de carboxilación mediante valoración conductométrica según Katz *et al.* "The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps" (Svensk Papperstidn., 1984, 6, págs. 48-53).

65

Prueba de corte transversal

5 Se llevó a cabo la prueba de corte transversal según la norma DIN EN ISO 2409:2007, usando una cortadora de cartucho A NT (grosor de cuchilla: 0,38 mm), donde la distancia entre los cortes fue de 2 mm. Se preparó la muestra mediante el revestimiento de una placa de cerámica de gres, con un revestimiento volumétrico en húmedo de 35 ml/m<sup>2</sup> y el secado de la misma en una corriente de aire caliente a 150°C durante 15 min.

Medición del índice de blancura (R457) y amarilleamiento

10 Se determinó el índice de blancura y amarilleamiento según la norma TAPPI T452 ISO 247. El brillo se determinó según la norma DIN 54 502 / TAPPI 75.

Preparación de una suspensión mineral y molienda

15 Se molió en húmedo una combinación de carbonato de calcio molido en seco, que tenía un  $d_{90}$  de 390  $\mu\text{m}$ , un  $d_{50}$  de 165  $\mu\text{m}$ , un  $d_{10}$  de 20  $\mu\text{m}$  (determinados por el tamizado) hasta obtener un  $d_{50}$  de aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ . Se realizó la molienda en húmedo en agua corriente (15° dH) en un molino de fricción vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 1,5 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,2 mm de diámetro.

**Ejemplo 1 - Ejemplo comparativo**

25 Se empleó un CaCO<sub>3</sub> natural de Italia, Avenza, como material de pigmento mineral y se empleó una carboximetilcelulosa (CMC) disponible comercialmente (de ACROS Organics) como aglutinante polimérico. La CMC empleada tenía un  $M_w$  de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g.

30 Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 45% en peso añadiendo el 2% en peso de la CMC en forma de una disolución al 9,9% en peso en agua a la suspensión de material de pigmento mineral y moliendo en húmedo la mezcla hasta lograr un  $d_{98}$  de 3  $\mu\text{m}$ .

35 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 92% en peso menor que 2  $\mu\text{m}$  y del 64% en peso menor que 1  $\mu\text{m}$ . Durante el procedimiento de molienda, la viscosidad de Brookfield aumentó a un grado tal de modo que ya no fue posible la molienda adicional a la alta concentración de contenido en sólidos. La suspensión se diluyó con agua para mantener la ejecución de la molienda. La suspensión de partículas de pigmento obtenida tenía un contenido en sólidos del 40,5% en peso y una viscosidad de Brookfield de 485 mPas.

**Ejemplo 2 - Ejemplo comparativo**

40 Se empleó un CaCO<sub>3</sub> natural de Noruega que tenía una fineza correspondiente a un valor de  $d_{50}$  de 42 a 48  $\mu\text{m}$ , como material de pigmento mineral, y se utilizó un poliacrilato neutralizado con sodio/magnesio disponible comercialmente que tenía un  $M_w$  de 6000 g/mol y un  $M_n$  de 2300 g/mol como aglutinante polimérico.

45 Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 77,5% en peso, añadiendo el 0,65% en peso del poliacrilato neutralizado con sodio/magnesio a la suspensión de material de pigmento mineral y moliendo en húmedo la mezcla en un molino de fricción vertical de 1,4 litros, mediante recirculación hasta lograr un valor de  $d_{50}$  de 0,8  $\mu\text{m}$ .

50 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor que 2  $\mu\text{m}$ , del 65% en peso menor que 1  $\mu\text{m}$  y del 15% en peso menor que 0,2  $\mu\text{m}$ .

La prueba de adhesión reveló que un revestimiento del producto obtenido se liberó o desprendió de la lámina a menos de 10 g.

55 La prueba de cohesión proporcionó una resistencia a la rotura del comprimido de 256 N  $\pm$  100.

**Ejemplo 3**

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

60 Se disolvieron 214 g de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un  $M_w$  de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g en 2460 ml de agua y se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C y se añadieron gota a gota 800  $\mu\text{l}$  de una disolución al 30% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tras 5 h, se añadieron gota a gota 60  $\mu\text{l}$  de dicha disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A continuación, se añadieron gota a gota, dos veces, otros 60  $\mu\text{l}$  de dicha disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en intervalos de 1,5 h.

Finalmente, la disolución se agitó durante otras 1,5 h a 80°C. El aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 179 ml/g y un pH de 7.

Preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se empleó un CaCO<sub>3</sub> natural de Italia, Avenza, como material de pigmento mineral.

Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 60% en peso añadiendo el 2% en peso del aglutinante de CMC preparado, en forma de una disolución al 9,9% en peso en agua, a la suspensión de material de pigmento mineral y moliendo en húmedo la mezcla a 55°C. Además, se añadieron 300 ppm de Ca(OH)<sub>2</sub> durante la molienda. Se llevó a cabo la molienda durante 25 min. hasta lograr un  $d_{98}$  de 3  $\mu\text{m}$ .

La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 91% en peso menor que 2  $\mu\text{m}$  y del 61% en peso menor que 1  $\mu\text{m}$ . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tenía un contenido en sólidos del 60,8% en peso, un pH de 9,4 y una viscosidad de Brookfield de 922 mPas.

Pruebas de adhesión, cohesión y corte transversal

Se llevó a cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 5 g/m<sup>2</sup>, 21 g/m<sup>2</sup> y 47 g/m<sup>2</sup>. Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron de la lámina (desunión), ni siquiera tirando con una fuerza de compensación de 100 g.

La prueba de cohesión proporcionó una resistencia a la rotura del comprimido de 1583 N. Este ensayo se ha reproducido tres veces con una desviación de  $\pm 250$  N.

Se llevó a cabo la prueba de corte transversal en una placa de cerámica de gres (no vidriada, tamaño: 15 x 15 cm<sup>2</sup>, "Villeroy & Boch", Alemania). La tabla 1 muestra los resultados obtenidos para las partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas mediante el procedimiento inventivo y las partículas de pigmento de la técnica anterior. En la figura 1 se muestra una fotografía del resultado obtenido para el ejemplo comparativo 2 y en la figura 2 una fotografía del resultado obtenido para partículas autoaglutinantes del ejemplo 3.

Tabla 1

Muestra	Prueba de corte transversal (norma EN ISO 2409:2007) (Clasificación ISO)
Pigmento ejemplo 2 (comparativo)	GT 5
Pigmento ejemplo 3	GT 2

Según la norma EN ISO 2409:2007, la clasificación GT 2 significa que el revestimiento se astilla a lo largo de los bordes del corte y/o en las intersecciones de las líneas de rejilla, y la superficie astillada es aproximadamente el 15% de las secciones. GT 5 se refiere a cada grado de escama que no puede clasificarse siquiera por GT 4, donde GT 4 se usa cuando el revestimiento se astilla a lo largo de los bordes del corte en tiras anchas y/o secciones individuales total o parcialmente, y la región de superficie astillada es aproximadamente el 65% de las secciones.

Los resultados recopilados en la tabla 1 muestran que el producto inventivo del ejemplo 3 conduce a una adhesión mejorada sobre soportes totalmente diferentes tales como plástico o piedra, en comparación con el producto del ejemplo comparativo 2.

#### Ejemplo 4

Preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes.

Se empleó un CaCO<sub>3</sub> natural de Italia, Avenza, como material de pigmento mineral.

Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 60% en peso añadiendo el 2% en peso de un aglutinante de CMC preparado según el ejemplo 3, en forma de una disolución al 9,9% en peso en agua, a la suspensión de material de pigmento mineral. Además, se añadieron 300 ppm de Ca(OH)<sub>2</sub> y 500 ppm de carbonato de amonio y zirconio (Bacote 20, MEL Chemicals), durante la molienda. Se llevó a cabo la molienda durante 25 min. hasta lograr un  $d_{98}$  de 3  $\mu\text{m}$ .

La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 91% en peso menor que 2  $\mu\text{m}$  y del 61% en peso menor que 1  $\mu\text{m}$ . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tenía un contenido en sólidos del 61% en peso, un pH de 9,5 y una viscosidad de Brookfield de 940 mPas.

Revestimiento sobre madera

Una placa de madera balsa (de Costa Rica) se revistió con el pigmento autoaglutinante preparado anteriormente. El revestimiento volumétrico en húmedo fue de 35 ml/m<sup>2</sup>, y la muestra de madera se secó en una corriente de aire caliente a 150°C.

5 Prueba de adhesión

Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (desunión) del soporte de madera, ni siquiera tirando con una fuerza de compensación de 100 g.

10 Propiedades ópticas

Tabla 2

Muestra	Blancura (R457)	Índice de amarilleamiento
Madera no revestida	46,8	34,9
Madera revestida	82,1	3,4

15 Los resultados recopilados en la tabla 2 muestran que el pigmento autoaglutinante inventivo preparado en el ejemplo 4 puede usarse para modificar las propiedades de superficie óptica de una superficie de madera.

20 **Ejemplo 5**

Preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se empleó un CaCO<sub>3</sub> natural de Italia, Avenza, como material de pigmento mineral.

25 Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 50% en peso añadiendo el 0,72% en peso de un aglutinante de CMC preparado según el ejemplo 3 en forma de una disolución al 9,6% en peso en agua, a la suspensión de material de pigmento mineral. Además, se añadió el 1,28% en peso de una CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un M<sub>w</sub> de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en forma de una disolución al 9,9% en peso en agua. Además, se añadieron 300 ppm de Ca(OH)<sub>2</sub> durante la molienda. Se llevó a cabo la molienda durante 25 min, a 50°C, hasta lograr un d<sub>98</sub> de 3 μm.

35 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 89% en peso menor que 2 μm y del 60% en peso menor que 1 μm. La suspensión de partículas de pigmento obtenida tenía un contenido en sólidos del 51,5% en peso, un pH de 9,2 y una viscosidad de Brookfield de 954 mPas.

Prueba de adhesión y cohesión

40 Se llevó la cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimientos de 7 g/m<sup>2</sup>, 15 g/m<sup>2</sup> y 40 g/m<sup>2</sup>. Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (desunión) de la lámina, ni siquiera tirando con una fuerza de compensación de 100 g.

La prueba de cohesión proporcionó una resistencia a la rotura del comprimido de 1659 N.

45 Los resultados obtenidos para los ejemplos comparativos 1 y 2, así como para los ejemplos 3 y 5, se resumen en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

	Contenido en sólidos [% peso]	Agglutinante [% en peso]	Ca(OH) <sub>2</sub> [ppm]	Viscosidad de Brookfield [mPas]	Cohesión [N]
Ejemplo 1 (comparativo)	40,5	2,00% en peso de CMC (disponible comercialmente)		> 2000	
Ejemplo 2 (comparativo)	77,5	0,65% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio			256 ± 100
Ejemplo 3	60,0	2,00% en peso de CMC (inventivo)	300	922	1583 ± 250
Ejemplo 5	50,0	Combinación del 0,72% en peso de	300	954	1659

		CMC (inventivo) y el 1,28% en peso CMC (disponible comercialmente)			
--	--	--	--	--	--

Puede obtenerse un claro efecto ventajoso de los resultados mostrados en la tabla 3, que ya se observa una viscosidad reducida en combinación con un contenido en sólidos aumentado. Contrariamente al ejemplo comparativo 1, en los ejemplos 3 y 5, la molienda de la suspensión todavía es posible, incluso a contenido en sólidos superior. El ejemplo comparativo 2 muestra el uso de poliacrilato en lugar de CMC. El experto en la técnica conoce que el poliacrilato como un polímero que permite la molienda a alto contenido en sólidos. Sin embargo, no proporciona las propiedades deseadas de cohesión y adhesión. Tal como puede observarse en la tabla 3, las mediciones de cohesión meramente indican valores de 265 N para el ejemplo comparativo 2, pero de 1583 N para el ejemplo 3 y 1659 N para el ejemplo 5. Por tanto, la CMC inventiva proporciona resultados mucho mejores que el ejemplo comparativo 2.

### Ejemplo 6

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

Se disolvieron 90,8 g de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics), que tenía un  $M_w$  de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en 1 170 ml de agua; se agitó la mezcla durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C, y se añadieron gota a gota 0,9 ml de una disolución al 30% en peso de  $H_2O_2$ . Tras 5,5 h, se añadieron gota a gota 0,5 ml de la disolución de  $H_2O_2$ . Tras 4 h, se añadieron gota a gota otros 0,2 ml de dicha disolución de  $H_2O_2$ . A continuación, se agitó la disolución durante 2 h, y se añadieron gota a gota otros 0,4 ml de la disolución de  $H_2O_2$ . Finalmente, se agitó la disolución durante otras 4 horas a 80°C. El aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 56 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10%.

Preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se empleó un  $CaCO_3$  natural de Noruega, obtenido primero mediante la molienda en seco autógena de rocas de 10 a 300 mm de  $CaCO_3$  hasta una fineza correspondiente a un valor de  $d_{50}$  de desde 42 hasta 48  $\mu m$ , como material de pigmento mineral.

Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 72,1% en peso, añadiendo el 0,69% en peso de la CMC preparada y 300 ppm de  $Ca(OH)_2$  a la suspensión de material de pigmento mineral y moliendo en húmedo la mezcla en un molino de fricción vertical de 1,4 litros, mediante recirculación hasta lograr un valor de  $d_{50}$  de 0,8  $\mu m$ .

La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor que 2  $\mu m$ , del 65% en peso menor que 1  $\mu m$  y del 15% en peso menor que 0,2  $\mu m$ . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tenía un contenido en sólidos del 72,1% en peso, un pH de 9,6 y una viscosidad de Brookfield de 273 mPas.

Prueba de adhesión

Se llevó la cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 10  $g/m^2$  y 35  $g/m^2$ . Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (desunión) de la lámina, ni siquiera tirando con una fuerza de compensación de 100 g para un peso de revestimiento de 10  $g/m^2$ , y los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (desunión) de la lámina cuando se tiró con una fuerza de compensación de 35 g para un peso de revestimiento de 35  $g/m^2$ .

### Ejemplo 7

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

Se disolvieron 124 g de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un  $M_w$  de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en 1299 ml de agua, y se agitó la mezcla durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C y se añadieron gota a gota 2 ml de una disolución al 30% en peso de  $H_2O_2$ , a lo largo de un periodo de 20 minutos. Tras 4,5 h, se añadieron gota a gota 1,2 ml de dicha disolución de  $H_2O_2$ , a lo largo de un periodo de 20 minutos. Tras 2 h, se añadieron gota a gota 0,8 ml adicionales de la disolución de  $H_2O_2$  a lo largo de un periodo de 20 minutos. A continuación, se agitó la disolución durante 7 h a 80°C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, el aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 23,7 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10%.

Preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se empleó un CaCO<sub>3</sub> natural de Noruega, obtenido primero mediante la molienda en seco autógena de rocas de 10 a 300 mm de CaCO<sub>3</sub> hasta una fineza correspondiente a un valor de  $d_{50}$  de 42 a 48  $\mu\text{m}$ , como el material de pigmento mineral.

5 Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 73,8% en peso, añadiendo el 0,58% en peso de la CMC preparada a la suspensión de material de pigmento mineral, y moliendo en húmedo la mezcla, en un molino de fricción vertical de 1,4 litros mediante recirculación hasta lograr un valor de  $d_{50}$  de 0,8  $\mu\text{m}$ .

10 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor que 2  $\mu\text{m}$ , del 65% en peso menor que 1  $\mu\text{m}$ , y del 15% en peso menor que 0,2  $\mu\text{m}$ . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tenía un contenido en sólidos del 73,8% en peso, un pH de 8,4 y una viscosidad de Brookfield de 292 mPas.\*

15 Prueba de adhesión

Se llevó la cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 14 g/m<sup>2</sup>. Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (desunión) de la lámina, hasta una fuerza de compensación de 40 g.

### 20 Ejemplo 8

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

25 Se disolvieron 93 g de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics), que tenía un M<sub>w</sub> de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en 2255 ml de agua, y se agitó la mezcla durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C, y se añadieron gota a gota 0,34 ml de una disolución al 30% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lo largo de un periodo de 20 minutos. Tras 3 h, se añadieron 27  $\mu\text{l}$  de la disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Finalmente, se agitó la disolución durante 2,5 h a 80°C. El aglutinante obtenido de CMC tenía una viscosidad intrínseca de 178 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10% tras enfriar hasta temperatura ambiente.

30 Preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes

35 Se empleó un CaCO<sub>3</sub> natural de Noruega, obtenido primero mediante la molienda en seco autógena de rocas de 10 a 300 mm de CaCO<sub>3</sub> hasta una fineza correspondiente a un valor de  $d_{50}$  de 42 a 48  $\mu\text{m}$ , como el material de pigmento mineral.

40 Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 68,2% en peso, añadiendo el 0,93% en peso de la CMC preparada y 300 ppm de Ca(OH)<sub>2</sub> a la suspensión de material de pigmento mineral, y moliendo en húmedo la mezcla en un molino de fricción vertical de 1,4 litros mediante recirculación hasta lograr un valor de  $d_{50}$  de 0,8  $\mu\text{m}$ .

45 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor que 2  $\mu\text{m}$ , del 65% en peso menor que 1  $\mu\text{m}$  y del 15% en peso menor que 0,2  $\mu\text{m}$ . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tenía un contenido en sólidos del 68,2% en peso, un pH de 9,5 y una viscosidad de Brookfield de 1016 mPas.

Prueba de adhesión

50 Se llevó la cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 7 g/m<sup>2</sup>, 26 g/m<sup>2</sup> y 48 g/m<sup>2</sup>. Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron de la lámina, ni siquiera tirando con una fuerza de compensación de 100 g para pesos de revestimiento de 7 g/m<sup>2</sup> y 26 g/m<sup>2</sup>. Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (desunión) de la lámina hasta una fuerza de compensación de 90 g, para el peso de revestimiento de 48 g/m<sup>2</sup>.

Los resultados obtenidos para los ejemplos 6 a 8 se resumen en la tabla 4 a continuación.

55 Tabla 4

	Contenido en sólidos [% en peso]	Aglutinante CMC [% en peso]	Ca(OH) <sub>2</sub> [ppm]	Viscosidad de Brookfield [mPas]
Ejemplo 6	72,1	0,69	300	273
Ejemplo 7	73,8	0,58	0	292
Ejemplo 8	68,2	0,93	300	1016

### Ejemplo 9

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

Se disolvieron 3,4 kg de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un  $M_w$  de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en 40 l de agua, y se agitó la mezcla durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C, y se añadieron gota a gota 150 ml de una disolución acuosa al 30% en peso de  $H_2O_2$  a lo largo de un periodo de 2 h. Tras 22 h, se añadieron 20 ml adicionales de disolución de  $H_2O_2$  a lo largo de un periodo de 2 h. Finalmente, se agitó la disolución durante 8 h a 80°C. El aglutinante obtenido de CMC tenía una viscosidad intrínseca de 28 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10% tras enfriar hasta temperatura ambiente. La disolución de CMC se secó mediante pulverización.

Preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se empleó un  $CaCO_3$  natural de Noruega, obtenido primero mediante la molienda en seco autógena de rocas de 10 a 300 mm de  $CaCO_3$  hasta una fineza correspondiente a un valor de  $d_{50}$  de 42 a 48  $\mu m$ , como material de pigmento mineral.

Se preparó una suspensión con un contenido en sólidos del 76,1% en peso añadiendo el 0,73% en peso de la CMC preparada y el 0,03% en peso de  $H_3PO_4$  a la suspensión de material de pigmento mineral, y moliendo en húmedo la mezcla en un molino de fricción vertical de 1,4 litros mediante recirculación a 60°C hasta lograr un valor de  $d_{50}$  de 0,8  $\mu m$ .

La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor que 2  $\mu m$ , del 65% en peso menor que 1  $\mu m$  y del 15% en peso menor que 0,2  $\mu m$ . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tenía un contenido en sólidos del 76,0% en peso, un pH de 8,7 y una viscosidad de Brookfield de 482 mPas.

Prueba de adhesión

Se llevó la cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 15  $g/m^2$ . Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (desunión) de la lámina, ni siquiera tirando con una fuerza de compensación de 100 g.

Propiedades ópticas

Tabla 5

Muestra	Brillo (Tappi 75) [%]
Lámina de polipropileno sin revestir (láminas YUPO (Synteape))	15,5
Lámina de polipropileno (láminas YUPO Synteape) revestida con 15 $g/m^2$ de una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes del ejemplo 9	73,1

Los resultados obtenidos de la prueba de adhesión para los ejemplos 2, 3 y 5 a 8 se resumen en la tabla 6 a continuación.

Tabla 6

	Peso de revestimiento [ $g/m^2$ ]	Peso aplicado [g]	Observaciones	Propiedades mecánicas
Ejemplo 2 (comparativo)	-	< 10	el revestimiento se separa	-
Ejemplo 3	5	> 100	sin separación	+
	21	> 100	sin separación	+
	47	> 100	sin separación	+
Ejemplo 5	7	> 100	sin separación	+
	15	> 100	sin separación	+
	40	> 100	sin separación	+
Ejemplo 6	10	100	sin separación	+
	35	35	sin separación	+
Ejemplo 7	14	40	sin separación	+
Ejemplo 8	7	> 100	sin separación	+
	26	> 100	sin separación	+
	48	90	sin separación	+

Las mediciones de las propiedades mecánicas y de adhesión se efectuaron tras el secado de la capa de revestimiento. Tal como puede observarse a partir de la tabla 6, los revestimientos de las partículas de pigmento

autoaglutinantes inventivas no se desprendieron ni se separaron, siguiera a pesos superiores o a curvatura más fuerte. Sólo se observó una separación para el revestimiento del ejemplo comparativo 2.



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes que comprende las siguientes etapas:
  - a) proporcionar una suspensión acuosa de material de pigmento mineral;
  - b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos una carboximetilcelulosa que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g;
  - c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral de la etapa a) y ajustar el contenido en sólidos de la suspensión obtenida para que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión;
  - d) moler la suspensión acuosa de material mineral de la etapa c),  
 en el que en la etapa c) se añade el aglutinante a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa c) se añade el aglutinante a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de desde el 0,2 hasta el 5% en peso, preferiblemente del 0,25 al 3,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el aglutinante está forma de una disolución o de un material seco, preferiblemente en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de aglutinante de desde el 1 hasta el 70% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 30 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la disolución.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aglutinante sólo consiste en al menos una carboximetilcelulosa.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el aglutinante está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de carboximetilcelulosa, en el que al menos una tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido en sólidos se ajusta para que sea de desde el 50 hasta el 80% en peso, más preferiblemente del 60 al 79% en peso, lo más preferiblemente del 65 al 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes polivalentes, en el que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  y lo más preferiblemente de  $\text{Ca}^{2+}$  añadido en forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en suspensión y/o disolución.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, añadiendo un ácido, preferiblemente  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o sal reactiva ácida tal como  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , preferiblemente  $\text{CaHPO}_4$ .
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), uno o más cationes monovalentes, en el que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ .
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los grupos carboxílicos de la al menos una carboximetilcelulosa se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes o durante la etapa de molienda d), una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, en el que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  y lo más preferiblemente de  $\text{Ca}^{2+}$  añadido en forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en suspensión y/o disolución, y en el que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ .
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se lleva a cabo la etapa de

- molienda d) hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula inferior a 1  $\mu\text{m}$  es superior al 5% en peso, preferiblemente superior al 20% en peso, más preferiblemente superior al 60% en peso, más preferiblemente superior al 75% en peso y lo más preferiblemente superior al 85% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento.
- 5
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que antes o durante o después de las etapas c) y/o d) se añade un agente dispersante.
- 10
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho material de pigmento mineral se selecciona de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos, y en el que los minerales que contienen carbonato de calcio comprenden preferiblemente dolomita, y las cargas a base de carbonatos mixtos se seleccionan preferiblemente de calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de talco-carbonato de calcio, mezclas de carbonato de calcio-caolín o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales, preferiblemente coestructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio o carbonato de calcio-dióxido de titanio.
- 15
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural molido, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.
- 20
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el grado de carboxilación de la al menos una carboximetilcelulosa está en el intervalo de 0,4 a 2,0, de 0,5 a 1,8, de 0,6 a 1,6 o de 0,7 a 1,5.
- 25
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la viscosidad intrínseca de la al menos una carboximetilcelulosa está en el intervalo de 5 a 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 220 ml/g y más preferiblemente de 10 a 200 ml/g.
- 30
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la al menos una carboximetilcelulosa tiene un grado de carboxilación de 1 o más y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 150 ml/g y más preferiblemente 10 a 100 ml/g.
- 35
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la al menos una carboximetilcelulosa tiene un grado de carboxilación inferior a 1 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 70 ml/g, preferiblemente de 5 a 50 ml/g y más preferiblemente de 10 a 30 ml/g.
- 40
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que la viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa proporcionada en la etapa b) se ajusta mediante la adición de al menos peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un peróxido alcalino, en de dos a cinco etapas.
- 45
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la etapa de molienda d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 30 hasta 110°C, preferiblemente desde 55 hasta 105°C.
21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la etapa de molienda d) se lleva a cabo de manera discontinua o continua, preferiblemente de manera continua.
- 50
22. Suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes, que puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.
23. Uso de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes según la reivindicación 22, en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, hormigón y/o agricultura.
- 55
24. Uso según la reivindicación 23, en el que la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes se usa en un procedimiento de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de revestimiento y/o papel de cigarrillos, o como soporte para impresión en huecograbado y/u offset y/o digital.
25. Uso según la reivindicación 23, en el que la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes se usa para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de hojas de plantas.

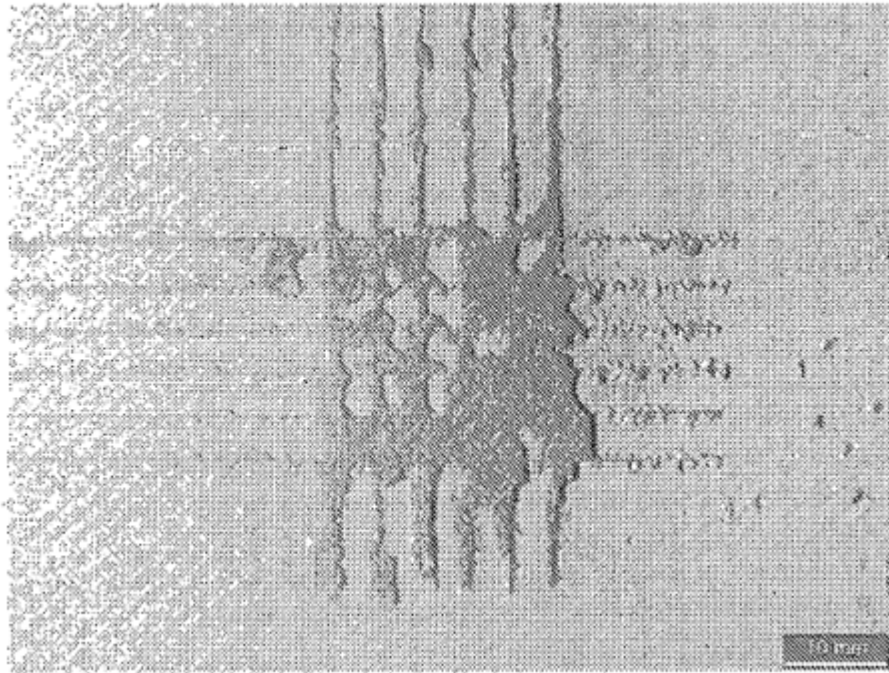


Fig. 1

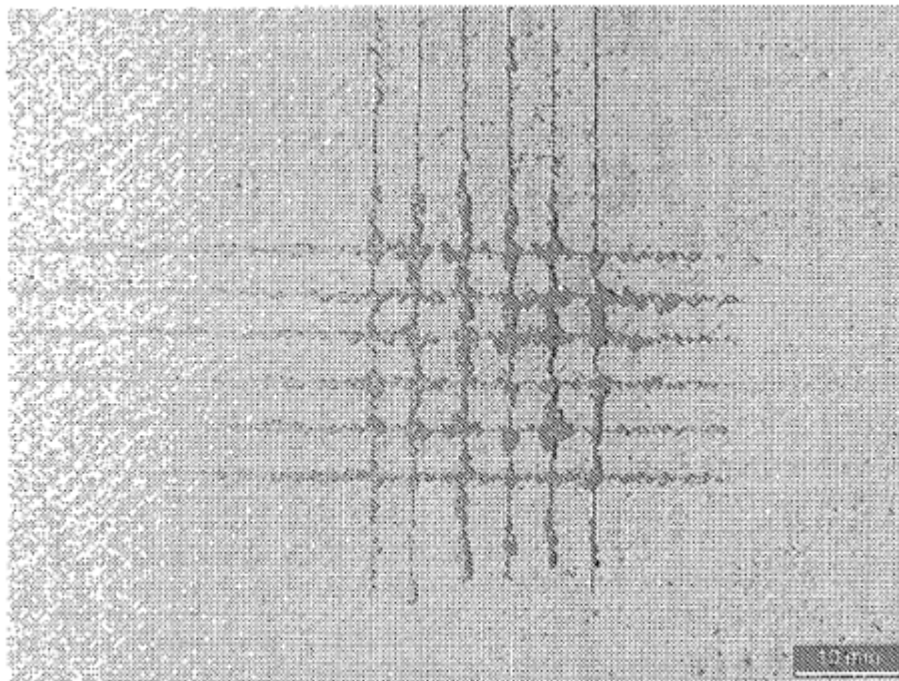


Fig. 2