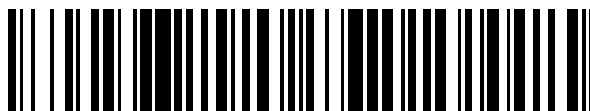


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 369**

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: **31.08.2011** **E 11179572 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014** **EP 2565236**

54 Título: **Híbrido de pigmentos autoaglutinantes**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GANTENBEIN, DANIEL;
SCHOELKOPF, JOACHIM y
GANE, PATRICK A.C.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 456 369 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

Híbrido de pigmentos autoaglutinantes

Los aglutinantes y los materiales minerales se encuentran entre los principales constituyentes de las pinturas y de los colores de revestimiento de papeles. Los primeros, que generalmente son a base de látex y están 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 tal como fertilizante agrícola. Los segundos, comúnmente carbonato de calcio, pueden proporcionar mejoras, por ejemplo, en la calidad del papel y la pintura y las propiedades en agricultura, especialmente en relación con sus propiedades ópticas. El concepto de partículas de pigmento autoaglutinantes se conoce en la industria: se refiere a partículas sólidas, distintas, formadas de material mineral y aglutinante que están unidos íntimamente entre sí. Las fuerzas de cohesión internas son tales que proporcionan a las partículas de pigmento autoaglutinantes una excelente 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 que se desarrollan en mezclas comparables de minerales y aglutinantes.

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

Sin embargo, los procedimientos para preparar partículas de pigmento mineral autoaglutinantes que se conocen en la técnica se limitan a la preparación o la cotrituración de suspensiones que tienen un bajo contenido en sólidos. Las suspensiones con contenidos en sólidos altos sólo podrían procesarse si se añadiesen los dispersantes correspondientes tal como se menciona, por ejemplo, en el documento EP 1 747 252, que se refiere a un método para producir cargas o pigmentos inorgánicos de superficie modificada de un tamaño de partícula deseado. Dicho método se caracteriza porque las suspensiones de cargas o pigmentos constituidas por cargas o pigmentos inorgánicos se muelen hasta el tamaño de partícula deseado bajo la acción de fuerzas de compresión y de corte usando de dispersiones poliméricas en combinación con auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes. Sin embargo, la adición de dispersantes afecta, entre otras cosas, a la adsorción del aglutinante a las partículas durante la cotrituración.

Por otra parte, la preparación de suspensiones con bajo contenido en sólidos tiene el inconveniente de que el producto triturado obtenido tiene que concentrarse antes de su envío a otras instalaciones para su procesamiento adicional. Durante la etapa de concentración que consume tiempo y energía, se observa muy frecuentemente una pérdida no deseada de aglutinante polimérico y, adicionalmente, se forman aglomerados no deseados. Además, los procedimientos de la técnica anterior conducen a menudo a una suspensión que tiene un alto contenido orgánico total de la fase acuosa de la suspensión triturada.

En vista de lo anterior, para el experto en la técnica sigue siendo de interés mejorar el procedimiento de producción de partículas pigmentarias autoaglutinantes. Sería especialmente deseable proporcionar un procedimiento para preparar partículas de pigmento mineral autoaglutinantes que puedan aplicarse a suspensiones de pigmentos minerales que tienen un alto contenido en sólidos, evitando así una etapa de aumento de la concentración que consume energía y tiempo y, por ejemplo, la formación de cantidades significativas de aglomerados no deseados.

Otro objeto de la presente invención es reducir o eliminar el material de partida de aglutinante a base de combustibles fósiles para cumplir al máximo el Protocolo de Kyoto, para reducir la polución por CO₂ fósil de la atmósfera durante la combustión de los productos finales.

El Protocolo de Kyoto es un acuerdo internacional vinculado a la Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático ("*United Nations Framework Convention on Climate Change*"). La característica principal del Protocolo de Kyoto es que fija objetivos vinculantes para 37 países industrializados y la comunidad europea para reducir las emisiones de gases invernadero (GHG, "*greenhouse gas*"). Esto asciende a un promedio del cinco por ciento con respecto a los niveles de 1990 a lo largo del periodo de cinco años de 2008 a 2012. El Protocolo de Kyoto se adoptó en Kyoto, Japón, el 11 de diciembre de 1997 y entró en vigencia el 16 de febrero de 2005.

Aunque el solicitante conoce como una solución la solicitud de patente europea sin publicar n.º 11 160900.4 que describe un procedimiento para la preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes que comprende las etapas de: a) proporcionar una suspensión acuosa 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 materiales pigmentarios minerales de la etapa a) y ajustar el contenido en sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea del 45 al 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c), y la solicitud de patente europea sin publicar n.º 11 160926.9 que describe un procedimiento para la preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes que comprende las etapas de: a) proporcionar una suspensión acuosa de pigmento mineral, b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos un polisacárido modificado 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, en el que el carbono del aglutinante muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N de entre 900 y 920 transformaciones por hora y por gramo de carbono en el aglutinante; c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a) y ajustar el contenido en sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea del 45 al 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c) hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tiene un tamaño de partícula de menos de 1 μm sea mayor del 5% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento, los objetos anteriores y otros se solucionan mediante la materia tal como se define en el presente documento en las reivindicaciones independientes.

El documento US 5.708.162 A describe un procedimiento para la preparación de éteres de polisacáridos de bajo peso molecular que pueden emplearse en aglutinantes para mejorar el poder adhesivo y las propiedades de formación de película.

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

a) proporcionar una suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales;

b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos un polisacárido modificado 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 > 300 a 500 ml/g,

c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a) y ajustar el contenido en sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea de ≥ 45 al 95% en peso, preferiblemente del 45 al 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión;

d) triturar la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c) en el que 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, basándose en el peso total de la suspensión.

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

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

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

En las correspondientes reivindicaciones dependientes, se definen realizaciones ventajosas del método de la invención.

Según una realización, 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, preferiblemente del 0,2 al 5% en peso, más preferiblemente del 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 con una concentración de aglutinante de desde el 0,5 hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 20% en peso y lo más preferiblemente desde el 4 hasta el 10% en

peso, basándose en el peso total de la disolución.

Según una realización, el aglutinante consiste sólo en al menos un polisacárido modificado. Según otra realización, el al menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa. Según todavía otra realización, el aglutinante está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de polisacárido modificado, en el que al menos uno tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g.

Según una realización, el contenido en sólidos de la suspensión obtenida en la etapa c) se ajusta de manera que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 45 hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 48 hasta el 58% en peso y lo más preferiblemente desde el 50 hasta el 55% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

Según una realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de trituración d) uno o varios cationes polivalentes, en la que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución. Según otra realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de trituración d) uno o varios cationes polivalentes, formados *in situ*, añadiendo un ácido, preferiblemente H_3PO_4 , o sal de reacción ácida, preferiblemente CaHPO_4 . Según todavía otra realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de trituración d) uno o varios cationes monovalentes, en el que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li^+ , Na^+ o K^+ .

Según una realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de trituración d) una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, en la que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución, y en la que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li^+ , Na^+ o K^+ . Según una realización, la etapa de trituración d) se realiza hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm es mayor del 5% en peso, preferiblemente mayor del 20% en peso, más preferiblemente mayor del 60% en peso, más preferiblemente mayor del 75% en peso y lo más preferiblemente mayor del 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.

Según una realización, dicho material de pigmento mineral se selecciona de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas mixtas a base de carbonatos o mezclas de los mismos, y en la que los minerales que contienen carbonato de calcio comprenden preferiblemente dolomía, y las cargas mixtas a base de carbonatos se seleccionan preferiblemente de calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de carbonato de calcio y talco, mezclas de carbonato de calcio y 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 carbonato de calcio y talco o carbonato de calcio y dióxido de titanio o talco y dióxido de titanio. Según una realización, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.

Según una realización, el grado de carboxilación del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 0,4 a 2,0; de 0,5 a 1,8; de 0,6 a 1,0; o de 0,7 a 0,9. Según otra realización, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de menos de 1, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente de 320 a 450 ml/g y más preferiblemente de 330 a 350 ml/g. Según todavía otra realización, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de 1 o menos, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente de 320 a 450 ml/g y más preferiblemente de 330 a 350 ml/g.

Según una realización, la etapa de trituración d) se realiza a una temperatura de desde 25 hasta 110°C, preferiblemente desde 35 hasta 70°C. Según otra realización la etapa de trituración d) se realiza por tandas o de manera continua, preferiblemente de manera continua. Según una realización, la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes se usa en el procedimiento final húmedo de una máquina papelería, en aplicaciones de papel para cigarrillos y/o revestimientos, como soporte para impresión por rotograbado y/u offset y/o digital.

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

A lo largo de todo el presente documento, el "grado de carboxilación" se especifica con respecto a la cantidad total de grupos hidroxilo por unidad de monómero no modificado del polisacárido original.

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 de todo el presente documento, el “tamaño de partícula” de un producto de carbonato de calcio se describe por su distribución de tamaños de partículas. El valor d_x representa el diámetro respecto al cual el $x\%$ en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula al que el 20% en peso de todas las partículas son menores, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula al que el 75% en peso de todas las partículas son menores. El valor d_{50} representa, por tanto, la mediana en peso de tamaño de partícula, es decir, el 50% en peso de todos los gránulos son mayores o menores que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como la mediana en peso de tamaño de partícula d_{50} , a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor d_{50} de mediana en peso de tamaño de partícula para partículas que tienen un valor d_{50} entre 0,4 y 2 μm , puede utilizarse un dispositivo Sedigraph 5120 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 otros aditivos, y habitualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscosa y puede tener una densidad más alta que la del líquido a partir del que se forma.

El procedimiento de la invención para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes proporciona varias ventajas importantes. En primer lugar, el procedimiento de la invención proporciona una muy buena adsorción del aglutinante a la superficie de la partícula. Adicionalmente, la formación de agregados no deseados se reduce mediante la aplicación del procedimiento de la invención, dado que puede evitarse una etapa posterior de concentración debido al procesamiento de una suspensión con un alto contenido en sólidos. Además, la eficacia de trituración se mejora siguiendo el procedimiento de la invención.

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

Etapas a)

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

El material de pigmento mineral que va a procesarse según el procedimiento de la invención puede seleccionarse de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas mixtas a base de carbonatos 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 triturado, denominado también carbonato de calcio pesado, un carbonato de calcio precipitado, denominado también carbonato de calcio ligero, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.

“Carbonato de calcio natural triturado” (GNCC, “*ground natural calcium carbonate*”), en el significado de la presente invención, es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol, calcita o tiza, y procesado a través de un tratamiento húmedo y/o seco tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador.

“Carbonato de calcio modificado” (MCC, “*modified calcium carbonate*”), en el significado de la presente invención, puede referirse a un carbonato de calcio natural triturado o precipitado, con una modificación de la estructura interna, o un producto de reacción en superficie. Según una realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio de reacción en superficie.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC, “*precipitated calcium carbonate*”), en el significado de la presente invención, es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación tras una reacción de dióxido de carbono y piedra caliza en un entorno acuoso, o por precipitación de una fuente de iones calcio y carbonato en agua, o por precipitación de iones calcio y carbonato, por ejemplo CaCl_2 y Na_2CO_3 , de la disolución. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como escalenohédrico (S-PCC), rombohédrico (R-PCC), prismático hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbico y prismático (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales maclados, así como una diversa variedad de cristales

biselados, de pirámide empinada, de hoja curva, prismáticos delgados y alargados, de árbol ramificado y de forma coralina o agusanada.

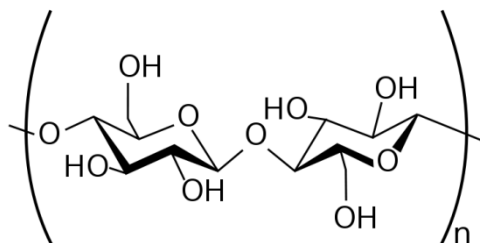
Según una realización de la presente invención, el mineral que contiene carbonato de calcio comprende dolomía.

- 5 Según una realización preferida, las cargas mixtas a base de carbonatos se seleccionan de calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, materias diversas tales como arcilla o talco o análogos o derivados, y mezclas de estos cargas, tales como por ejemplo, mezclas de carbonato de calcio y talco o carbonato de calcio y 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 carbonato de calcio y talco o dióxido de titanio y talco o carbonato de calcio-dióxido de titanio.
- 10 Según una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales tiene un contenido en sólidos de desde el 50 hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 55 hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 60 hasta el 75% en peso y lo más preferiblemente desde el 65 hasta el 70% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

Etapas b)

- 15 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 un polisacárido modificado 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 > 300 a 500 ml/g.
- Según otra realización de la presente invención, el aglutinante está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de polisacárido modificado, en el que al menos uno tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g.
- 20 Según una realización de la presente invención, el polisacárido modificado 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 1,0 y lo más preferiblemente de 0,7 a 0,9.
- Según otra realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente de 320 a 450 ml/g y más preferiblemente de 330 a 350 ml/g.
- 25 Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de menos de 1, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente de 320 a 450 ml/g y más preferiblemente 330 a 350 ml/g.
- 30 Los polisacáridos son estructuras poliméricas de hidratos de carbono, formadas por unidades de repetición (al menos 10) unidas entre sí por enlaces glicosídicos. Estas estructuras pueden ser lineales, aunque también pueden contener diversos grados de ramificación. Los polisacáridos pueden contener también ligeras modificaciones de la unidad de repetición. Ejemplos de polisacáridos son almidón, celulosa o glucógeno, pero también polisacáridos estructurales tales como celulosa y quitina.
- 35 "Polisacáridos modificados", en el significado de la presente invención, son polisacáridos en los que al menos una parte de los grupos hidroxilo están carboxilados. Además, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehído.

Los polisacáridos modificados según la presente invención pueden comprender la siguiente estructura:



en la que una parte de los grupos hidroxilo están carboxilados y "n" se representa indirectamente por la viscosidad intrínseca.

Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa (CMC).

5 La carboximetilcelulosa (CMC) puede prepararse a partir de celulosa por reacción con ácido monocloraético en presencia de sosa cáustica para formar la sal de sodio de carboximetilcelulosa. Cada unidad de repetición de D-glucosa contiene tres grupos hidroxilo que pueden eterificarse, para dar una densidad de carga máxima de tres grupos carboxílicos por unidad de monómero (es decir, un grado de sustitución de tres). Según una realización de la presente invención, el polisacárido modificado empleado en el procedimiento según la presente invención tiene un
10 pH de desde 4,5 hasta 12, preferiblemente desde 7 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,0 hasta 10,5.

El polisacárido modificado puede proporcionarse de cómo disolución o material seco. Según una realización preferida, el polisacárido modificado está en forma de una disolución acuosa.

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 0,5 hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 20% en peso y lo más preferiblemente desde el 4 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la disolución. La disolución de polisacáridos modificados puede concentrarse, por ejemplo, por ultrafiltración o secado térmico. Un polisacárido modificado seco se produce preferiblemente por secado térmico, más preferiblemente por secado por pulverización y tiene un contenido en sólidos de más del 90% en peso, y preferiblemente de desde el 95 hasta el 99,9% en peso, basándose en el peso total del polisacárido modificado.
15
20

Según una realización preferida de la presente invención, el aglutinante consiste sólo en al menos un polisacárido modificado, preferiblemente carboximetilcelulosa.

Etapas c)

25 En la etapa c) del procedimiento según la presente invención, el aglutinante de la etapa b) se mezcla con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a). El contenido en sólidos de la suspensión obtenida, si está por debajo de 45% en peso, se ajusta para que sea de ≥ 45 al 95% en peso, preferiblemente de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

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

35 Según una realización preferida de la presente invención, el contenido en sólidos de la suspensión que va a triturarse durante la etapa d) se ajusta de manera que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 45 hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 48 hasta el 58% en peso y lo más preferiblemente desde el 50 hasta el 55% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

40 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 de desde el 0,1 hasta el 10,0% en peso, preferiblemente en una cantidad desde el 0,2 hasta el 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad desde el 0,25 hasta el 3,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

45 Según una realización de la presente invención, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de trituración d) uno o varios 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.

50 Los inventores encontraron que la adición de cationes polivalentes a la suspensión proporciona ventajas adicionales y especialmente proporciona propiedades de adsorción mejoradas del aglutinante que comprende polisacárido modificado a la superficie del mineral. Los cationes polivalentes pueden añadirse durante la preparación del polisacárido modificado, el procedimiento de ajuste del peso molecular y/o durante el procedimiento de trituración según la etapa d). Los cationes polivalentes también pueden producirse *in situ*, por ejemplo, mediante la adición de un ácido o sal de reacción ácida. Los cationes polivalentes pueden añadirse en lugar de cationes monovalentes o en

combinación con cationes monovalentes.

5 Según una realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de trituración d) uno o varios cationes polivalentes. Preferiblemente, los cationes multivalentes se seleccionan de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución.

10 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 de CMC seca parcial o completamente neutralizada. Puede añadirse $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en una cantidad de desde 50 hasta 500 ppm, basándose en el peso total de los sólidos pigmentarios secos en la suspensión acuosa de material mineral, preferiblemente en una cantidad de desde 200 hasta 300 ppm.

Los cationes polivalentes pueden añadirse en forma de una disolución acuosa, suspensión o polvo, y preferiblemente en forma de una suspensión.

15 Según otra realización de la presente invención, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de trituración d) uno o varios cationes polivalentes, formados *in situ*, añadiendo un ácido o sal de reacción ácida. Preferiblemente, el ácido es H_3PO_4 o una sal de reacción ácida de dicho ácido tal como Na_2HPO_4 , preferiblemente CaHPO_4 .

20 El H_3PO_4 o sal de reacción ácida del mismo puede añadirse en una cantidad de desde 50 hasta 500 ppm, basándose en el peso total de los sólidos pigmentarios secos en la suspensión acuosa de material mineral, preferiblemente en una cantidad de desde 200 hasta 400 ppm, en forma de una disolución o suspensión acuosa.

25 Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de trituración d) una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, en la que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución, y en la que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li^+ , Na^+ o K^+ .

Etapas d)

En la etapa d) del procedimiento según la presente invención, la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c) se tritura.

30 Según una realización, el entorno acuoso de la suspensión que va a triturarse tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 8 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 10,5.

35 Según una realización preferida de la presente invención, el contenido en sólidos de la suspensión que va a triturarse durante la etapa d) se ajusta de manera que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 45 hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 48 hasta el 58% en peso y lo más preferiblemente desde el 50 hasta el 55% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

40 El procedimiento de trituración puede acometerse mediante cualquiera de las técnicas y equipos de trituración que el experto en la técnica de la trituración en húmedo conoce bien. La etapa de trituración puede realizarse con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, en condiciones tales que la refinación resulta predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de varillas, un molino de vibración, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de atrición u otro equipo similar de este tipo conocido por el experto. La etapa de trituración d) puede realizarse por tandas o de manera continua, preferiblemente de manera continua.

Según una realización de la presente invención, la etapa de trituración d) se realiza a una temperatura de desde 25 hasta 110°C, preferiblemente desde 37 hasta 70°C.

45 Según una realización de la presente invención, el procedimiento de la invención no implica el uso o la adición de un agente dispersante durante la trituración.

Según otra realización de la presente invención, se añade un agente dispersante antes, durante o después de las etapas c) y/o d) del procedimiento.

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 antes, durante o después de las etapas c) y/o d) del procedimiento.

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 permite eliminar una etapa concentración obligatoria.

10 Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento según la presente invención. Tal suspensión contiene un alto contenido en sólidos de partículas de pigmento mineral autoaglutinantes, y preferiblemente carece de agentes estabilizantes y/o dispersantes.

Según una tercera realización, el procedimiento de la invención es más eficaz en la trituration, es decir, se requiere menos energía para obtener el mismo tamaño de partícula.

15 Las partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas mediante el procedimiento de la invención pueden tener un valor d_{50} de desde 0,05 hasta 15 μm , desde 0,1 hasta 10 μm , desde 0,5 hasta 5 o desde 0,4 hasta 2 μm . El valor d_{50} es determinado usando un instrumento Sedigraph 5120 para el valor d_{50} entre 2 y 0,4 μm y un instrumento Malvern Laser Mastersizer para el valor d_{50} entre 2 y 15 μm y el valor d_{50} entre 0,05 y 0,4 μm .

20 Según una realización de la presente invención, la etapa de trituration d) se realiza hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm es mayor del 5% en peso, preferiblemente mayor del 20% en peso, más preferiblemente mayor del 60% en peso, más preferiblemente mayor del 75% en peso y lo más preferiblemente mayor del 85% en peso, basándose en el peso total de partículas de pigmento, tal como se mide con un instrumento Sedigraph 5120.

25 Las propiedades mecánicas mejoradas, reflejadas por una muy buena adhesión del aglutinante a la superficie de las partículas minerales, permiten usar las partículas de pigmento autoaglutinantes de la invención en diversas aplicaciones, por ejemplo, aplicaciones de papel. Además, las buenas propiedades adhesivas (efecto de unión entre partículas) proporcionan propiedades beneficiosas en tales aplicaciones.

30 Según una realización de la presente invención, la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención 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 de la invención se usa en aplicaciones de papel, por ejemplo, en el procedimiento final húmedo de una máquina papelera, preferiblemente en aplicaciones de papel para cigarrillos y/o de revestimiento, o preferiblemente como soporte para impresión por rotogravado y/u offset y/o digital. Más preferiblemente, la suspensión de partículas autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención se usa en papel en el procedimiento final húmedo para la producción de papel SC y/o papel para fotocopidora. Otra aplicación es el revestimiento de hojas de árboles y/u hojas de plantas para reducir la exposición a la luz solar y UV de la superficie foliar.

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

40 El alcance e interés de la invención se entenderán mejor basándose en los siguientes ejemplos que pretenden ilustrar determinadas realizaciones de la invención y no son limitativos.

Ejemplos

Métodos y materiales

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

45 Viscosidad de Brookfield

Se midió la viscosidad de Brookfield de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes después de una hora de producción y después de 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

- 5 Se midió la distribución de partículas de las partículas de pigmento autoaglutinantes con un instrumento Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics, EE.UU. El experto en la técnica conoce el método y el instrumento que se usan comúnmente para determinar el tamaño de los gránulos de las cargas y los pigmentos. Se realizó la medición en una disolución acuosa que comprendía el 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Se dispersaron las muestras usando una agitadora de alta velocidad y supersónica.

Contenido en sólidos de una suspensión acuosa

- 10 Se determinó el contenido en sólidos de la suspensión (también conocido como "peso en seco") usando un instrumento para el análisis de la humedad HR73 de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes parámetros: temperatura de 120°C, desactivación automática 3, secado convencional, de 5 a 20 g de suspensión.

Viscosidad intrínseca

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

Grado de carboxilación

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

Medición del índice de blancura (R457) y amarillez

- 20 Se determinó el índice de blancura y amarillez según la norma TAPPI T452 / ISO 247. Se determinó el brillo según la norma DIN 54 502 / TAPPI 75.

Rugosidad de PPS según la norma ISO 8791-4

- 25 La forma geométrica de una superficie de papel se define como la desviación respecto del nivel muerto ideal. Cuanto más se acerca la superficie al nivel ideal, más suave es el papel. El método de medición (PPS) se basa en la medición de la fuga de aire entre la superficie del papel y un cabezal de medición uniforme. En el caso de la rugosidad de PPS, se mide la profundidad de los poros mediante un círculo definido. Cuanto más alto es el valor medido, "más rugosa" es la superficie del papel.

1.Pruebas de las propiedades autoaglutinantes de las partículas de pigmento obtenidas mediante la presente invención

Prueba de trituración de comprimidos

- 30 Esta prueba es una medida del poder autoaglutinante de un pigmento. Es una medición de la fuerza necesaria para triturar comprimidos formados a partir de las suspensiones espesas de pigmentos autoaglutinantes.

- 35 Para demostrar la idoneidad del carácter autoaglutinante de las partículas pigmentarias así obtenidas, se formularon comprimidos usando un procedimiento de filtración por membranas. En este sentido, se usó un aparato del tipo prensa de filtro de alta presión, fabricado con un tubo de acero hueco. Dicho tubo está cerrado en la parte superior por una tapa y contiene la membrana de filtración en la parte inferior.

Se introdujo un volumen de 80 ml de la suspensión obtenida en los ejemplos 1 a 5 en el tubo de la prensa de filtro de alta presión. Entonces se aplicó una presión constante de 15 bar, lo que permite eliminar el agua a través del filtro de membrana, hasta obtener un comprimido de 20 mm de grosor.

Entonces se secaron los comprimidos obtenidos a una temperatura de 60°C durante 2 días.

- 40 El dispositivo y el método usados se describen en detalle en el documento titulado "Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity" (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, págs. 91-102).

Entonces se trituraron los comprimidos sólidos casi cilíndricos de partículas pigmentarias sólidas usando un molino de discos (Jean Wirtz, Phoenix 4000) en forma de muestras con forma de disco que tienen un diámetro de 2,0 – 2,1 cm y un grosor de 0,6 – 0,7 cm. Se describe este procedimiento en el documento titulado “Fluid transport into porous coating structures: some novel findings” (Tappi Journal, 83 (5), 2000, págs. 77-78).

- 5 Se sometieron las muestras así obtenidas a una prueba de resistencia a la trituración sobre 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 celda fue de 20 kN.

Se trituraron las muestras a una velocidad de 3 mm/min^1 a lo largo de una longitud de 10 mm. Se registró la fuerza máxima necesaria para triturar el comprimido. Se enumeran los resultados para los ejemplos 1 a 5 en la tabla 1.

10 **Ejemplo 1 – ejemplo comparativo**

Las partículas de pigmento de este ejemplo están disponibles comercialmente como Hydrocarb 90 – ME de Omya. El producto está en forma de una suspensión espesa de un CaCO_3 natural y tiene un contenido en sólidos del 78,0% en peso.

- 15 La distribución de tamaño de partícula del material de pigmento mineral, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 90% en peso era más pequeño que $2 \mu\text{m}$, el 65% era más pequeño que $1 \mu\text{m}$ y el 15% en peso era más pequeño que $0,2 \mu\text{m}$.

La prueba de trituración de comprimidos dio una fuerza máxima $F_{\text{máx.}}$ de 256 N.

Ejemplo 2 – ejemplo de la invención

- 20 Se empleó un CaCO_3 natural de Noruega que tenía una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a $48 \mu\text{m}$ como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (disponible comercialmente de Sigma Aldrich, n.º 419273) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 327 ml/g y el grado de sustitución fue de 0,7.

- 25 Se usó el CaCO_3 natural en forma de una torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido en sólidos del 50,0% en peso añadiendo el 2,0% en peso de una disolución al 4,7% de la carboximetilcelulosa anterior.

Se realizó la trituración en húmedo de la suspensión espesa en agua corriente (15 °dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de $0,6 \mu\text{m}$.

- 30 La distribución de tamaño de partícula del material de pigmento mineral, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 95% en peso era más pequeño que $2 \mu\text{m}$, el 75% en peso era más pequeño que $1 \mu\text{m}$ y el 13% en peso era más pequeño que $0,2 \mu\text{m}$.

La prueba de trituración de tabletas dio una fuerza máxima $F_{\text{máx.}}$ de 1300 N.

Ejemplo 3 – ejemplo de la invención

- 35 Se empleó un CaCO_3 natural de Noruega con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a $48 \mu\text{m}$ como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (disponible comercialmente de Sigma Aldrich, n.º 419281) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 460 ml/g y el grado de sustitución fue de 1,2.

- 40 Se usó el CaCO_3 natural en forma de torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido en sólidos del 45,0% en peso añadiendo el 2,0% en peso de una disolución al 2,5% de la carboximetilcelulosa anterior.

Se realizó la trituración en húmedo de la suspensión espesa en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de $0,6 \mu\text{m}$.

La distribución de tamaño de partícula del material de pigmento mineral, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 95% en peso era más pequeño que 2 μm , el 75% en peso era más pequeño que 1 μm y el 13% en peso era más pequeño que 0,2 μm .

La prueba de trituración de tabletas registró una fuerza máxima $F_{\text{máx.}}$ de 970 N.

5 Ejemplo 4 – ejemplo de la invención

Se empleó un CaCO_3 natural de Noruega con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (disponible comercialmente de Sigma Aldrich, n.º 419311) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 460 ml/g y el grado de sustitución fue de 0,7.

10 Se usó el CaCO_3 natural en forma de torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido en sólidos del 45,0% en peso añadiendo el 2,0% en peso de una disolución al 2,5% de la carboximetilcelulosa anterior.

15 Se realizó la trituración en húmedo de la suspensión espesa en agua corriente (15º dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de 0,6 μm .

La distribución de tamaño de partícula del material de pigmento mineral, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 95% en peso era más pequeño que 2 μm , el 75% en peso era más pequeño que 1 μm y el 13% en peso era más pequeño que 0,2 μm .

La prueba de trituración de tabletas registró una fuerza máxima $F_{\text{máx.}}$ de 2663 N.

20 Tabla 1: Resultados de las pruebas de trituración de comprimidos

Ejemplo		Comentario	$F_{\text{máx.}}$ [N]
1	Comparativo	Cotrituración con poliacrilato	256
2	De la invención	Cotrituración con CMC (327 ml/g; 0,7)	1300
3	De la invención	Cotrituración con CMC (460 ml/g; 1,2)	970
4	De la invención	Cotrituración con CMC (460 ml/g; 0,7)	2663

25 A partir de los resultados enumerados en la tabla 1, resulta claramente evidente que las partículas de pigmento obtenidas por la presente invención muestran un poder autoaglutinante mucho mejor, en comparación con partículas de pigmento que se han preparado por el mismo procedimiento, pero usando otro aglutinante polimérico, concretamente un aglutinante de poliacrilato.

2. Pruebas de las propiedades de resistencia mecánica de papel que contiene el pigmento autoaglutinante según la presente invención

Preparación y evaluación de las hojas de ensayo

30 El estudio de las hojas de ensayo y las posteriores pruebas de las propiedades de resistencia mecánica del papel son una medición de la capacidad del pigmento autoaglutinante para unirse a otras superficies tales como las fibras celulósicas.

35 Se usó el 85% de pulpa termomecánica (TMP, “*termo mechanical pulp*”) y pulpa de pino Kraft (15%) refinada a 27 °SR (Schopper-Riegler) para el estudio de las hojas de ensayo. La combinación de la pulpa termomecánica y la pulpa de pino Kraft tenía 80 °SR. Se diluyeron 60 g de combinación de pulpa (seca) en 10 dm³ de agua corriente, y luego se añadió la carga. La carga era una combinación del 25% de Intramax 50 (arcilla, disponible comercialmente de Imerys International Ltd, R.U.) y el 75% de los productos descritos en los ejemplos 5, 6 ó 7. Se agitó la

5 suspensión durante 30 minutos. Posteriormente se añadió el 0,06% (basándose en el peso en seco) de una poliacrilamida (Polymin 1530, disponible comercialmente de BASF, Ludwigshafen, Alemania) como adyuvante de retención y se formaron hojas de ensayo de 52 g/m² usando el formador de hojas de ensayo Rapid-Köthen. Se secó cada hoja de ensayo empleando el secador Rapid-Köthen. Se determinó el contenido en carga en las hojas de ensayo quemando un cuarto de una hoja de ensayo seca en un horno de mufla calentado a 570°C. Tras completarse la incineración, se transfirió el residuo a un desecador y se permitió que se enfriase. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente, se midió el peso del residuo y se relacionó la masa con el peso medido inicialmente del cuarto de hoja de ensayo seca. El contenido en carga en los ejemplos 6 - 8 fue del 41 – 42%.

Se prensaron las hojas de ensayo con una calandria Voith hasta una rugosidad de PPS de 0,95 – 1,05.

10 Se caracterizaron las propiedades de resistencia mecánica de las hojas de ensayo mediante el índice de tracción y el enlace interno según la norma ISO 1924-2 y SCAN-P80:98 / TAPPI T541, respectivamente, después de secar las hojas de ensayo. Se enumeran los resultados para las propiedades de resistencia mecánica de los papeles sometidos a prueba en la tabla 2.

Ejemplo 5 – ejemplo comparativo

15 Las partículas de pigmento usadas en este ejemplo están disponibles comercialmente como Hydrocarb HO – ME de Omya. El producto está en forma de una suspensión espesa de un CaCO₃ natural y tiene un contenido en sólidos del 65,0% en peso.

20 La distribución de tamaño de partícula del material de pigmento mineral, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 85% en peso era más pequeño que 2 µm, el 60% en peso era más pequeño que 1 µm y el 20% en peso era más pequeño que 0,2 µm.

El índice de tracción medido de la hoja de ensayo preparada con las partículas de pigmento obtenidas en este ejemplo fue de 17 Nm/g, y el enlace interno medido fue de 560 kPa.

Ejemplo 6 – ejemplo comparativo

25 Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 µm como material de pigmento mineral, y una carboximetilcelulosa (CMC) como aglutinante polimérico. La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 179 ml/g y el grado de sustitución fue de 1,2.

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

30 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 800 µl de una disolución al 30% en peso de H₂O₂ gota a gota. Tras 5 h, se añadieron 60 µl de dicha disolución de H₂O₂ gota a gota. Después de eso, se añadieron gota a gota 2 veces otros 60 µl de dicha disolución de H₂O₂ en intervalos de 1,5 h. Finalmente, se agitó la disolución durante otra 1,5 h a 80°C. El aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 179 ml/g y un pH de 7.

35 Se preparó una suspensión espesa 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.

40 Se realizó la trituración en húmedo de la suspensión espesa en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de 0,8 µm.

La distribución de tamaño de partícula del material de pigmento mineral, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 90% en peso era más pequeño que 2 µm, el 65% en peso era más pequeño que 1 µm y el 20% en peso era más pequeño que 0,2 µm.

45 El índice de tracción medido de la hoja de ensayo preparada con las partículas de pigmento obtenidas en este ejemplo fue de 23 Nm/g, y el enlace interno medido fue de 610 kPa.

Ejemplo 7 – ejemplo de la invención

Se empleó un CaCO_3 natural de Noruega con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (CMC) (disponible comercialmente de Sigma Aldrich, n.º 419273) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la CMC fue de 327 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

- 5 Se usó el CaCO_3 natural en forma de torta de filtro con un contenido en sólidos del 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido en sólidos del 50,0% en peso añadiendo el 2,0% en peso de una disolución al 4,7% de la carboximetilcelulosa anterior.

- 10 Se realizó la trituration en húmedo de la suspensión espesa en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de 0,6 μm .

La distribución de tamaño de partícula del material de pigmento mineral, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 95% en peso era más pequeño que 2 μm , el 75% en peso era más pequeño que 1 μm , y el 13% en peso era más pequeño que 0,2 μm .

- 15 El índice de tracción medido de la hoja de ensayo preparada con las partículas de pigmento obtenidas en este ejemplo fue de 25 Nm/g, y el enlace interno medido fue de 630 kPa.

Tabla 2: Propiedades de resistencia mecánica para los papeles sometidos a prueba

Ejemplo		Comentario: Aglutinante polimérico (viscosidad intrínseca; grado de carboxilación)	Índice de tracción [Nm/g]	Enlace interno [kPa]
6	Comparativo	Cotrituración con poliacrilato	17	560
7	Comparativo	Cotrituración con CMC (179 ml/g; 1,2)	23	610
8	De la invención	Cotrituración con CMC (327 ml/g; 0,7)	25	630

- 20 A partir de la tabla 2, resulta claramente evidente que los pigmentos autoaglutinantes preparados mediante el procedimiento de la invención muestran una capacidad mejorada para unirse a otras superficies como fibras celulósicas. Esto queda demostrado por el índice de tracción del ejemplo de la invención 8 (25 Nm/g), que es más alto que los índices de tracción de los ejemplos comparativos 6 (17 Nm/g) y 7 (23 Nm/g). Además, el enlace interno del ejemplo de la invención 8 (630 kPa) también es más elevado que el enlace interno de los ejemplos comparativos 6 (560 kPa) y 7 (610 kPa).

3. Eficacia de molienda

- 25 Los siguientes ejemplos pretenden demostrar la eficacia de molienda del procedimiento inventivo de la presente invención.

Ejemplo 8 – ejemplo comparativo

- 30 Se empleó un CaCO_3 natural de Noruega con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral, y una carboximetilcelulosa (CMC) (disponible comercialmente de CP Kelco, Atlanta, EE.UU., con el nombre comercial Finnfix 5) como aglutinante polimérico. La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 118 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

Se usó el CaCO_3 natural en forma de torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido en sólidos del 50,0% en peso añadiendo el 2,0% en peso de una disolución al 4,7% de la carboximetilcelulosa anterior.

- 35 Se realizó la trituration en húmedo de la suspensión espesa en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro. Se realizó la recirculación seis veces.

La distribución de tamaño de partícula de las partículas obtenidas tras haber pasado seis veces por el molino, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 97% en peso era más pequeño que 2 μm , el 68% en peso era más pequeño que 1 μm y el d_{50} fue de 0,8 μm .

Ejemplo 9 – ejemplo de la invención

- 5 Se empleó un CaCO_3 natural de Noruega con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (disponible comercialmente de Sigma Aldrich, n.º 419273) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 327 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

- 10 Se usó el CaCO_3 natural fue usado en forma de torta de filtro con un contenido en sólidos del 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido en sólidos de 50,0% en peso añadiendo el 2,0% en peso de una disolución al 4,7% de la carboximetilcelulosa anterior.

Se realizó la trituración en húmedo de la suspensión espesa en agua corriente (15º dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro. Se realizó la recirculación seis veces.

- 15 La distribución de tamaños de partícula de las partículas tras haber pasado seis veces por el molino, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 98% en peso era más pequeño que 2 μm , el 87% en peso era más pequeño que 1 μm y el d_{50} fue de 0,5 μm .

Ejemplo 10 – ejemplo de la invención

- 20 Se empleó un CaCO_3 natural de Noruega con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (disponible comercialmente de Sigma Aldrich, n.º 419311) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 460 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

- 25 Se usó el CaCO_3 natural en forma de torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido en sólidos del 45,0% en peso añadiendo el 2,0% en peso de una disolución al 2,5% de la carboximetilcelulosa anterior.

Se realizó trituración en húmedo de la suspensión espesa en agua corriente (15º dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro. Se realizó la recirculación seis veces.

- 30 La distribución de tamaño de partícula de las partículas tras haber pasado seis veces por el molino, medida en un instrumento Sedigraph 5120, fue la siguiente: el 99% en peso era más pequeño que 2 μm , el 85% en peso era más pequeño que 1 μm y el d_{50} fue de 0,5 μm .

- 35 A partir de los resultados obtenidos mediante estas pruebas, resulta evidente que el procedimiento de la invención proporciona una fracción mucho mayor de partículas que son más finas que 1 μm (concretamente el 87% en peso y el 85% en peso, respectivamente), en comparación con el ejemplo comparativo (el 68% en peso). Esto se confirma también por un d_{50} de 0,5 μm para los ejemplos de la invención, en comparación con el d_{50} de 0,8 μm para el ejemplo comparativo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes que comprende las siguientes etapas:
 - a) proporcionar una suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales;
 - 5 b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos un polisacárido modificado 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 > 300 a 500 ml/g,
 - c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a) y ajustar el contenido en sólidos de la suspensión obtenida para que sea de ≥ 45 al 95% en peso, preferiblemente desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión;
 - 10 d) triturar la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c),

en el que 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, basándose en el peso total de la suspensión.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que en la etapa c) el aglutinante se añade a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de desde el 0,2 hasta el 5% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 3,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que 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 0,5 hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 20% en peso y lo más preferiblemente desde el 4 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la disolución.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el aglutinante consiste sólo en al menos un polisacárido modificado, preferiblemente carboximetilcelulosa.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el aglutinante está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de polisacárido modificado, en el que al menos uno tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el contenido en sólidos de la suspensión obtenida en la etapa c) se ajusta de manera que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 45 hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 48 hasta el 58% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 55% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de tritución d) uno o más cationes polivalentes, en el que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de tritución d) uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, añadiendo un ácido, preferiblemente H_3PO_4 , o sal de reacción ácida tal como Na_2HPO_4 , preferiblemente CaHPO_4 .
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de tritución d) uno o más cationes monovalentes, en el que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li^+ , Na^+ o K^+ .
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente añadiendo a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de o durante la etapa de tritución 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 Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de 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 Li^+ , Na^+ o K^+ .

- 5 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa de trituración d) se realiza hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm es mayor del 5% en peso, preferiblemente mayor del 20% en peso, más preferiblemente mayor del 60% en peso, más preferiblemente mayor del 75% en peso y lo más preferiblemente mayor del 85% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento.
- 10 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que antes o durante o después de las etapas c) y/o d) se añade un agente dispersante.
- 15 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho material de pigmento mineral se selecciona de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas mixtas a base de carbonatos o mezclas de los mismos, y en el que los minerales que contienen carbonato de calcio comprenden preferiblemente dolomía, y las cargas mixtas a base de carbonatos se seleccionan preferiblemente de calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de carbonato de calcio y talco, mezclas de carbonato de calcio y 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 carbonato de calcio y talco o dióxido de titanio y talco o carbonato de calcio-dióxido de titanio.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.
- 25 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el grado de carboxilación del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 0,4 a 2,0; de 0,5 a 1,8; de 0,6 a 1,0; o de 0,7 a 0,9.
- 25 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente de 320 a 450 ml/g y más preferiblemente de 330 a 350 ml/g.
- 30 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de 1 o menos, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente de 320 a 450 ml/g y más preferiblemente de 330 a 350 ml/g.
- 30 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que la etapa de trituración d) se realiza a una temperatura de desde 25 hasta 110°C, preferiblemente de 35 a 70°C.
- 35 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la etapa de trituración d) se realiza por tandas o de manera continua, preferiblemente de manera continua.
- 35 21. Suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes, que puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.
- 35 22. Uso de la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes según la reivindicación 21 en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, hormigón y/o agricultura.
- 40 23. Uso según la reivindicación 22, en el que la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes se usa en el procedimiento final húmedo de una máquina papelera, en aplicaciones de papel para cigarrillos y/o revestimientos o como soporte para impresión por rotograbado y/u offset y/o digital.
- 40 24. Uso según la reivindicación 22, en el que la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes se usa para reducir la exposición de las hojas de las plantas a la luz solar y UV.