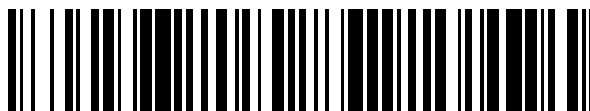


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 098**

51 Int. Cl.:

D21H 17/27 (2006.01)
D21H 17/38 (2006.01)
D21H 17/32 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 17/24 (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01)
D21H 19/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012** **E 12167683 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015** **EP 2662419**

54 Título: **PHCH controlado por la carga**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
01.10.2015

73 Titular/es:
OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:
GANTENBEIN, DANIEL;
GANE, PATRICK A.C.;
SCHOELKOPF, JOACHIM;
LAUFMANN, MAXIMILIAN y
ANDERSSON, LARS

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 547 098 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

PHCH controlado por la carga

La invención se refiere a un proceso para preparar suspensiones en partículas pigmentarias autoligantes.

Los materiales minerales y ligantes están entre los constituyentes principales empleados en la fabricación de numerosos productos tales como materiales de pinturas, papel y plástico. En los mismos, los materiales minerales tales como el carbonato de calcio y otros materiales en partículas favorecen las propiedades mecánicas y ópticas, mientras que el ligante, generalmente a base de látex y en forma de suspensiones o dispersiones acuosas, proporciona la adhesión y cohesión necesarias para que se produzcan los respectivos constituyentes del producto final.

A fin de evitar las dificultades logísticas de la manipulación de materiales minerales y ligantes por separado, y adicionalmente para evitar las interacciones físicas y químicas no deseadas desarrolladas en mezclas comparables de materiales minerales y ligantes, se han desarrollado partículas pigmentarias autoligantes y son conocidas en la industria. Con respecto a esto, las partículas pigmentarias autoligantes que tienen tanto las propiedades del material mineral como el ligante pueden ser directamente implementadas en una variedad de aplicaciones. Este producto único denominado partículas pigmentarias autoligantes se refiere a partículas sólidas distintivas, formadas de material mineral y ligante que están unidas íntimamente entre sí. Las fuerzas de cohesión internas son tales como para proporcionar a las partículas pigmentarias autoligantes una estabilidad mecánica excelente.

Las partículas pigmentarias autoligantes se preparan mediante un proceso que implementa al menos un paso de trituración de materiales minerales en presencia de ligante, donde trituración se refiere a una operación que conduce a una reducción en el tamaño de las partículas; los materiales minerales en las partículas pigmentarias autoligantes tienen un diámetro más pequeño que el material mineral inicial empleado para su producción. Dichas partículas pigmentarias autoligantes se describen en una cantidad de documentos, incluyendo WO 2006/008657, WO 2006/128814, y WO 2008/139292.

Un método para tratar las partículas de un material de relleno de carbonato de calcio, en donde el material de relleno se trata con un material polimérico que incluye tanto grupos aniónicos como catiónicos, se describe en la patente estadounidense US 3.873,336 A. La US 5.384.013 A revela una composición acuosa de revestimiento del papel que entre otros contiene un pigmento inorgánico particulado y un adhesivo, en donde dicho pigmento se dispersa catiónicamente con un agente dispersante que comprende un polielectrolito aniónico y un polielectrolito catiónico, donde el polielectrolito catiónico está presente en una cantidad suficiente para volver las partículas pigmentarias catiónicas, y en donde el adhesivo es un adhesivo catiónico o no iónico.

Para concluir, el Solicitante desearía mencionar las siguientes solicitudes en su nombre, las cuales se refieren también a procesos para preparar partículas pigmentarias autoligantes: EP 2 505 614, EP 2 505 615, EP 2 565 237, y EP 2 565 236.

Las partículas pigmentarias autoligantes que contienen ligantes que están basados en polímeros los cuales se obtienen de recursos naturales o renovables son un punto particular de interés por motivos medioambientales. Sin embargo, ese tipo de partículas pigmentarias autoligantes se forman a menudo a partir de polisacáridos modificados con carga negativa, lo cual puede ser desfavorable para ciertos campos de aplicaciones. Por ejemplo, debido a su carga superficial negativa dichas partículas pigmentarias son difíciles de retener durante los procesos de producción de papel. Esto conduce a un consumo elevado de partículas pigmentarias autoligantes y de auxiliar de retención adicional durante la producción de papel para obtener la carga deseada del agente de relleno en el papel.

Un problema adicional en los procesos de producción de papel es que los niveles de agente de relleno en el papel son limitados debido a pérdidas de resistencia del papel a medida que aumentan los niveles de agente de relleno. Un motivo de esto es que la cantidad reducida de fibras en la hoja de papel reduce la cantidad de uniones de fibras en la hoja y la presencia del agente de relleno reduce el área de contacto entre las fibras remanentes. Como resultado, la retención de cantidad elevadas de agente de relleno produce una hoja más débil que puede romperse más fácilmente en las máquinas de papel, prensas de encolado, recubridoras, bobinadoras, prensas de imprimir, impresoras, o fotocopiadoras.

Sin embargo, se desean niveles elevados de agente de relleno en el papel ya que esto proporcionaría la posibilidad de reducir la cantidad de fibras de madera en el papel. Asimismo, los papeles con un contenido elevado de agente de relleno se secarán más rápido, y como resultado, la máquina de papel puede funcionar más rápido. Por lo tanto, la adición de niveles elevados de agente de relleno puede reducir los costes de producción de papel y ahorra recursos naturales.

La patente estadounidense N° 5.611.890 se refiere a un papel de seda fuerte, relleno suave que comprende un agente de relleno en partículas no celulósico, donde dicho agente de relleno comprende entre 5 y 50 % en peso de dicho papel de seda. La WO 03/087472 revela un tratamiento del agente de relleno que comprende la preparación de composiciones de almidón- látex dilatadas, y la adición de dichas composiciones a una suspensión de relleno. El uso de estos agentes de relleno tratados durante la fabricación del papel mejora la retención del agente de relleno y produce papeles cargados, donde la adición del agente de relleno tiene solamente un efecto negativo mínimo sobre las propiedades de resistencia. Un material de relleno de la fabricación de papel que ha sido tratado superficialmente con un polímero catiónico se describe en CA 2.037.525. El artículo "Mejora de las propiedades del papel usando agente de relleno de carbonato de calcio precipitado modificado con almidón" ("Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler") de Zhao et al., TAPPI Journal 2005, vol. 4(2), se refiere a agentes de relleno de carbonato de calcio precipitado comercial que han sido modificados con almidones en bruto de maíz y de patata. Estos agentes de relleno modificados se utilizaron como agentes de relleno para la fabricación del papel para mejorar la resistencia en papeles con alto contenido de relleno.

Teniendo en cuenta lo anterior, el experto en la técnica sigue interesado en mejorar el proceso de producción de partículas pigmentarias autoligantes.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para preparar partículas pigmentarias autoligantes que evita las desventajas antes mencionadas. En particular, es deseable, proporcionar un proceso para preparar partículas pigmentarias autoligantes, que permita la provisión de un material de relleno que muestre una buena retención en procesos de producción de papel, y evite el uso de grandes cantidades de auxiliares de retención. También se desea que las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas puedan ser incorporadas en papel en grandes cantidades, y así, permitir la producción de papel de alto contenido de agente de relleno, sin deteriorar las propiedades mecánicas u ópticas del papel. También sería deseable proporcionar un proceso para preparar partículas pigmentarias autoligantes obtenidas que tengan la capacidad de mejorar las propiedades mecánicas del papel cuando se utilizan como material de relleno en aplicaciones de papel, especialmente cuando se utilizan en la producción de papeles con alto contenido de agente de relleno.

Lo que antecede y otros objetivos son resueltos mediante el objeto según lo definido en esta invención en las reivindicaciones independientes.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar partículas pigmentarias autoligantes, comprendiendo el proceso los siguientes pasos:

- a) proporcionar una suspensión que comprende al menos un material que contiene carbonato de calcio,
 - b) proporcionar un ligante polimérico aniónico, en donde dicho ligante comprende al menos un polisacárido modificado,
 - c) proporcionar al menos un polímero catiónico, en donde el al menos un polímero catiónico del paso c) se selecciona del grupo que consiste en poliaminas, polietileniminas, poliácridamidas, resinas de epiclorhidrina catiónicas, cloruro de polidialildimetilamonio, almidón catiónico, goma guar catiónica y mezclas de los mismos,
 - d) mezclar la suspensión del paso a) y el ligante del paso b), y
 - e) triturar la suspensión mezclada del paso d),
- donde el al menos un polímero catiónico del paso c)
- (i) se mezcla en el paso d) con la suspensión del paso a) y el ligante del paso b), y/o
 - (ii) se mezcla con la suspensión obtenida después del paso de trituración e), y la mezcla obtenida es desaglomerada.

en donde el ligante del paso b) se añade en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco,

el al menos un polímero catiónico del paso c) se añade en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, en base al peso total del material que contienen carbonato de calcio, y

el paso de trituración e) se realiza hasta que la fracción de las partículas pigmentada autoligantes tengan un tamaño de partícula de menos de 2 µm sea mayor del 20% en peso, en base al peso total de las partículas pigmentadas, según se mide con un Mastersizer 2000.

Las realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las correspondientes sub-reivindicaciones.

- De acuerdo con una realización, en el paso d) del proceso inventivo, la suspensión del paso a) es, en un primer paso, mezclada con el ligante del paso b), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el al menos un polímero catiónico del paso c). De acuerdo con otra realización, en el primer paso la suspensión del paso a) se mezcla con una primera parte del ligante del paso b), la mezcla obtenida se tritura y luego se mezcla con la parte remanente del ligante del paso b). De acuerdo con aun otra realización, en el paso d) del proceso inventivo, el ligante del paso b) es, en un primer paso, mezclado con el polímero catiónico del paso c), y luego, en un segundo paso, se mezcla con la suspensión del paso a). De acuerdo con aun otra realización, en el paso d) la suspensión del paso a) se mezcla con el ligante del paso b) y el polímero catiónico del paso c) en un paso.
- De acuerdo con una realización el polímero catiónico se agrega en una cantidad tal que la densidad de la carga de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas es inferior en comparación con las partículas pigmentarias autoligantes que no contienen el polímero catiónico, preferentemente el polímero catiónico es agregado en una cantidad tal que la densidad de la carga de la partícula pigmentaria autoligante obtenida esté entre -100 y -5 $\mu\text{Eq/g}$, con preferencia entre -80 y -10 $\mu\text{Eq/g}$, y más preferentemente entre -70 y -15 $\mu\text{Eq/g}$.
- De acuerdo con una realización el al menos un material que contiene carbonato de calcio se selecciona entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, agentes de relleno a base de carbonato de calcio mixtos, o sus mezclas, con preferencia el al menos un material que contiene carbonato de calcio es carbonato de calcio, y más preferentemente carbonato de calcio triturado. De acuerdo con otra realización el al menos un material que contiene carbonato de calcio se proporciona en forma de partículas que tienen un valor de diámetro de partícula d_{50} medio en peso de 0,1 a 100 μm , con preferencia entre 0,1 y 80 μm , más preferentemente entre 0,5 y 50 μm , y con máxima preferencia entre 5,0 y 25 μm . De acuerdo con aun otra realización el al menos un material que contiene carbonato de calcio se proporciona en forma de partículas que tienen un área superficial específica de entre 0,1 y 200 m^2/g , con preferencia entre 1 y 25 m^2/g , más preferentemente entre 2 y 15 m^2/g , y con más preferencia entre 3 y 12 m^2/g .
- De acuerdo con una realización, la suspensión del paso a) tiene un contenido de sólidos de al menos 1 % en peso, con preferencia entre 1 y 90 % en peso, más preferentemente entre 5 y 85 % en peso, aun más preferentemente entre 20 y 75 % en peso, y con máxima preferencia entre 45 y 65 % en peso, en base al peso total de la suspensión.
- De acuerdo con una realización, el al menos un polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o derivado de carboximetil hidroxipropilo y/o derivado de carboximetil hidroxietilo de un polisacárido, preferentemente una carboximetilcelulosa, un almidón aniónico, un guar aniónico, o sus mezclas. De acuerdo con otra realización, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el rango entre 0,4 y 2,0, 0,5 a 1,8, 0,6 a 1,6, o 0,7 a 1,5.
- De acuerdo con una realización, el ligante del paso b) es una carboximetilcelulosa, preferentemente con una viscosidad intrínseca en el rango entre 5 y 500 ml/g , con preferencia entre 10 y 400 ml/g , y más preferentemente entre 20 y 350 ml/g . De acuerdo con otra realización el ligante del paso b) está en forma de una solución o material seco, con preferencia en forma de una solución que tiene una concentración de ligante entre 1 y 70 % en peso, con preferencia entre 2 y 30 % en peso, más preferentemente entre 3 y 15 % en peso, y con máxima preferencia entre 4 y 10 % en peso, en base al peso total de la solución. De acuerdo con aun otra realización el ligante del paso b) se agrega en una cantidad entre 0,005 a 15 % en peso, más preferentemente entre 0,01 y 10 % en peso, y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.
- De acuerdo con otra realización el al menos un polímero catiónico del paso c) está en forma de una solución o material seco, con preferencia en forma de una solución acuosa que tiene una concentración entre 1 y 70 % en peso, con preferencia entre 2 y 55 % en peso, más preferentemente entre 5 y 50 % en peso, y con máxima preferencia entre 30 y 50 % en peso, en base al peso total de la solución. De acuerdo con aun otra realización el al menos un polímero catiónico del paso c) es agregado en una cantidad entre 0,005 y 15 % en peso, más preferentemente entre 0,01 y 10 % en peso, y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en peso o entre 0,5 y 2,5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.
- De acuerdo con una realización, el paso de trituración e) se lleva a cabo a una temperatura entre 5 y 110°C, entre 10 y 100°C, entre 15 y 80°C, o entre 20°C y 25°C. De acuerdo con otra realización, el paso de trituración e) se lleva a cabo en forma continua o discontinua, con preferencia en forma continua. De acuerdo con aun otra realización, el proceso comprende además un paso de concentrar la suspensión obtenida de partículas pigmentarias autoligantes. El paso de concentración puede llevarse a cabo utilizando métodos térmicos y/o mecánicos bien conocidos por los expertos en la técnica.

Debería entenderse que para el propósito de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado.

El término “ligante polimérico aniónico” como se emplea en la presente invención es un polímero que es capaz de unirse a la superficie de las partículas de material que contiene carbonato de calcio y a sí mismo y/o a ciertos otros materiales después del secado. La unión incluye interacciones iónicas y/o enlaces de puente de hidrógeno-hidrógeno entre los grupos sobre la superficie de las partículas de material que contiene carbonato de calcio y los grupos funcionales del polímero. Además, el término “polímero aniónico” o “ligante polimérico aniónico” en el significado de la presente invención se refiere a un polímero que tiene una carga neta negativa. Dicho compuesto se modifica habitualmente con grupos aniónicos. El término “aniónico” no excluye la presencia de grupos catiónicos siempre que la suma de las cargas individuales sea negativa.

Un “material que contiene carbonato de calcio” en el significado de la presente invención puede ser un material mineral o un material sintético que tiene un contenido de carbonato de calcio de al menos 50 % en peso, con preferencia 75 % en peso, más preferentemente 90 % en peso, y con máxima preferencia 95 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio. El término “material que contiene carbonato de calcio seco” se entiende que hace referencia a partículas de material que contiene carbonato de calcio que tiene un contenido total de humedad superficial de menos de 0,5 % en peso, con preferencia menos del 0,2 % en peso y más preferentemente menos del 0,1 % en peso, en base al peso total de las partículas.

El término “polímero catiónico” en el significado de la presente invención se refiere a un polímero que tiene una carga neta positiva. Dicho compuesto se modifica habitualmente con grupos catiónicos. El término “catiónico” no excluye la presencia de grupos aniónicos siempre que la suma de las cargas individuales sea positiva.

A lo largo del presente documento, el “grado de sustitución” se especifica con respecto a la cantidad total de grupos sustituidos o modificados por unidad monomérica no modificada del polisacárido original.

El término “polímero libre” en el significado de la presente invención se refiere a la cantidad de polímero en la suspensión, que no se une a las partículas de material que contiene carbonato de calcio.

“Carbonato de calcio triturado” (GCC, por sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol, calcita o creta, y procesado a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como trituración, tamizado y/o fraccionado, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador. El término “carbonato de calcio triturado seco” se entiende que hace referencia a un carbonato de calcio triturado que tiene un contenido total de humedad superficial de menos de 0,5 % en peso.

El término “viscosidad intrínseca” como se utiliza en el contexto de la presente invención es una medida de la capacidad de un polímero en solución de aumentar la viscosidad de la solución y se especifica en ml/g.

“Carbonato de calcio modificado” (MCC, por sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención puede hacer referencia a un carbonato de calcio triturado o precipitado natural con una modificación estructural interna o un producto de reacción superficial.

“Polisacáridos modificados” en el significado de la presente invención son polisacáridos, en donde al menos una parte de los grupos hidróxilo es carboxilada. Adicionalmente, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehído.

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 d_x representa el diámetro relativo al que 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 cual un 20 % en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula en el cual un 75 % en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{50} es por tanto el tamaño de partícula medio en peso, es decir un 50 % en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como tamaño de partícula medio en peso d_{50} a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor d_{50} del tamaño de partícula medio en peso para partículas que tienen un valor d_{50} entre 0,2 y 5 μm , puede utilizarse un dispositivo Sedigraph 5100 o 5120 de la compañía Micromeritics, USA.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC, por sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido por precipitación después de una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un entorno acuoso o por precipitación de un calcio y una fuente de carbonato en agua. Además, el carbonato de calcio precipitado también puede ser el producto de la introducción de sales de calcio y carbonato, cloruro de calcio y carbonato de sodio por ejemplo, en un entorno acuoso.

Un "área superficial específica (SSA, por sus siglas en inglés)" de un pigmento mineral en el significado de la presente invención se define como el área superficial del pigmento mineral dividido por la masa del pigmento mineral. Tal como se utiliza en la presente patente, el área superficial específica se mide por adsorción usando la isoterma BET (ISO 9277:2010) y se especifica en m²/g.

- 5 Una "suspensión" o "pasta en suspensión" en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente otros aditivos y generalmente 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.

10 Para los propósitos de la presente invención, el término "viscosidad" con referencia a formulaciones de recubrimiento, se refiere a la viscosidad Brookfield. La viscosidad Brookfield puede medirse mediante un viscosímetro Brookfield a 23 °C a 100 rpm y se especifica en mPa·s.

15 Cuando el término "que comprende" se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los propósitos de la presente invención, el término "que consiste en" se considera que es una realización preferida del término "que comprende de". Si en adelante un grupo es definido como que comprende al menos una cierta cantidad de realizaciones, esto también se entiende que describe un grupo, el cual preferentemente consiste solamente en estas realizaciones.

Cuando se utiliza un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo, "un ", "una" o "el", "la", esto incluye un plural de ese sustantivo a menos que se indique específicamente otra cosa.

20 Los términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se utilizan en forma intercambiable. Esto por ejemplo significa que, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, el término "obtenido" no tiene el propósito de indicar que por ejemplo una realización debe obtenerse por, por ejemplo, la secuencia de pasos que siguen al término "obtenido" aunque ese tipo de comprensión limitada es siempre incluida por los términos "obtenido" o "definido" como una realización preferida.

25 El proceso inventivo para preparar partículas pigmentarias autoligantes comprende los pasos de (a) proporcionar una suspensión que comprende al menos un material que contiene carbonato de calcio, (b) proporcionar un ligante polimérico aniónico, donde dicho ligante comprende al menos un polisacárido modificado, (c) proporcionar al menos un polímero catiónico, (d) mezclar la suspensión del paso (a) y el ligante del paso (b), y (e) triturar la suspensión mezclada del paso (d), donde el al menos un polímero catiónico del paso (c) (i) se mezcla en el paso (d) con la suspensión del paso (a) y el ligante del paso (b), y/o (ii) se mezcla con la suspensión obtenida después del paso de trituración (e), y la mezcla obtenida es desaglomerada. De acuerdo con la presente invención, el al menos un polímero catiónico del paso (c) se selecciona del grupo que comprende poliaminas, polietileniminas, poliacrilamidas, resinas de epíclorohidrina catiónicas, cloruro de polidialildimetilamonio, almidón catiónico, guar catiónico o sus mezclas. Además, el ligante del paso (b) se añade en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco, el al menos un polímero catiónico del paso (c) se añade en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco, y el paso de trituración (e) se realiza hasta que la fracción de partículas pigmentarias auto-ligantes con un tamaño de partícula de menos de 2 µm sea mayor al 20 % en peso, en base al peso total de las partículas pigmentarias, según se mide con un Mastersizer 2000.

40 En lo que sigue, los detalles y realizaciones preferidas del proceso inventivo serán expuestos en forma más detallada. Debe entenderse que estos detalles técnicos y realizaciones también son aplicables a la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes inventiva y su utilización.

Paso a): La suspensión de al menos un material que contiene carbonato de calcio

En el paso a) del proceso de la presente invención se proporciona una suspensión acuosa de al menos un material que contiene carbonato de calcio. La suspensión acuosa del material que contiene carbonato de calcio se puede obtener mezclando partículas de material que contiene carbonato de calcio con agua.

45 El material que contiene carbonato de calcio puede seleccionarse entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, agentes de relleno basados en carbonato mixtos, o las mezclas de los mismos. El carbonato de calcio puede ser seleccionado entre carbonato de calcio triturado, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado o las mezclas de los mismos.

50 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado.

El carbonato de calcio triturado (o natural) (GCC, según sus siglas en inglés) se entiende que es una forma de presentación natural de carbonato de calcio, que se obtiene de rocas sedimentarias tales como piedra caliza o creta,

o de rocas de mármol metamórficas. Se sabe que el carbonato de calcio existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera que es la forma cristalina más estable de carbonato de calcio. La menos común es aragonita, la cual tiene una estructura cristalina ortorrómbica de aguja discreta o en racimo. La vaterita es el polimorfo más raro del carbonato de calcio y es generalmente inestable. El carbonato de calcio triturado es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, el cual se dice que es trigonal-romboédrico y representa el más estable de los polimorfos de carbonato de calcio. El término “fuente” del carbonato de calcio en el significado de la presente solicitud se refiere al material mineral de presentación natural del cual se obtiene el carbonato de calcio. La fuente del carbonato de calcio puede comprender adicionalmente componentes de presentación natural tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio etc.

- 10 De acuerdo con una realización de la presente invención el GCC se obtiene mediante trituración en seco. De acuerdo con otra realización de la presente invención el GCC se obtiene mediante trituración en húmedo y posterior secado.

En general, el paso de trituración puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, bajo condiciones tales que la trituración es el resultado, predominantemente, de impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de varillas, un molino vibrador, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino triturador por desgaste, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador, una cuchilla, u otro equipo de ese tipo conocido por el experto en la materia. En el caso de que el polvo mineral que contiene carbonato de calcio comprenda un material mineral que contiene carbonato de calcio triturado húmedo, el paso de trituración puede llevarse a cabo bajo condiciones tales que se produce la trituración autógena y/o por molienda de bolas horizontal, y/u otros procesos de ese tipo conocidos por el experto en la materia. El material mineral con contenido de carbonato de calcio triturado procesado en húmedo así obtenido puede ser lavado y deshidratado mediante procesos bien conocidos, por ejemplo por floculación, filtración o evaporación forzada con anterioridad al secado. El paso posterior de secado puede llevarse a cabo en un solo paso tal como secado por aspersión, o en al menos dos pasos. Es también común que ese tipo de material mineral sufra un paso de reducción (tal como un paso de flotación, blanqueo o separación magnética) para eliminar impurezas.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la fuente de carbonato de calcio triturado (GCC, por sus siglas en inglés) se selecciona entre mármol, creta, calcita, dolomita, piedra caliza, o las mezclas de los mismos. Con preferencia, la fuente de carbonato de calcio triturado se selecciona de mármol.

- 30 De acuerdo con una realización, la suspensión del paso del proceso a) comprende un carbonato de calcio triturado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión del paso del proceso a) comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio triturados seleccionados entre diferentes fuentes de carbonato de calcio triturado. Por ejemplo, la suspensión de al menos un carbonato de calcio triturado puede comprender un GCC seleccionado entre dolomita y un GCC seleccionado de mármol.

- 35 De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión del paso del proceso a) consiste en al menos un carbonato de calcio triturado. La suspensión del paso del proceso a) puede consistir en un carbonato de calcio triturado, o puede consistir en dos o más carbonatos de calcio triturados seleccionados entre diferentes fuentes de carbonato de calcio triturado.

40 “Carbonato de calcio precipitado” (PCC, por sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación después de reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente iónica de calcio y carbonato en agua o por precipitación de iones calcio y carbonato, por ejemplo de CaCl_2 y Na_2CO_3 , fuera de solución. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y existen muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como escalenoedro (S-PCC), romboédrico (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 apareados, así como también una clasificación diversa de cristales prismáticos alargados delgados, curvados en forma de cuchilla, piramidales en pendiente, cristales con forma de cincel, con forma de árbol ramificado y con forma de gusano o coralina.

- 50 De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio precipitado es triturado antes de ser utilizado en el proceso de la presente invención.

De acuerdo con una realización, la suspensión del paso del proceso a) comprende un carbonato de calcio precipitado, preferentemente carbonato de calcio precipitado escalenoédrico (S-PCC). De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión del paso del proceso a) comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio precipitados seleccionados entre diferentes fuentes de carbonato de calcio precipitado. Por ejemplo, la suspensión de al menos un carbonato de calcio precipitado puede comprender un PCC seleccionado entre S-PCC y un PCC seleccionado entre R-PCC. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la

suspensión del paso del proceso a) consiste en al menos un carbonato de calcio precipitado. La suspensión del paso a) puede consistir en un tipo de PCC, o puede consistir en una mezcla de dos o más tipos de PCC.

Un carbonato de calcio modificado puede tratarse de un carbonato de calcio triturado o precipitado natural con una modificación estructura superficial y/o interna, por ejemplo, el carbonato de calcio puede ser tratado o recubierto con un agente de tratamiento de superficie de hidrofobización tal como, por ejemplo un ácido carboxílico alifático o un siloxano. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio reaccionado en superficie.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende un carbonato de calcio modificado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material con contenido de carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio modificados que tienen diferentes modificaciones estructurales superficiales y/o internas. De acuerdo con una realización de la presente invención, el material con contenido de carbonato de calcio consiste en un carbonato de calcio modificado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material con contenido de carbonato de calcio consiste en una mezcla de dos o más carbonatos de calcio modificados que tienen diferentes modificaciones estructurales superficiales y/o internas.

De acuerdo con otra realización el material con contenido de carbonato de calcio es una mezcla de carbonato de calcio triturado y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado.

De acuerdo con una realización de la presente invención, los minerales con contenido de carbonato de calcio comprenden dolomita

De acuerdo con una realización preferida, los agentes de relleno basados en carbonatos mixtos se seleccionan entre calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, diversas materias tales como arcilla o talco o análogos o derivados, y mezclas de estos agentes de relleno, tales como, por ejemplo, mezcla de carbonato de calcio– talco o carbonato de calcio– caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras naturales o sintéticas o coestructuras de minerales tales como coestructuras de talco– carbonato de calcio o talco– dióxido de titanio o carbonato de calcio– dióxido de titanio.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión acuosa que comprende el al menos un material que contiene carbonato de calcio comprende un mineral más tal como talco, caolín, TiO_2 , bentonita, o sus mezclas.

De acuerdo con una realización el al menos un material que contiene carbonato de calcio se proporciona en forma de partículas. Las partículas de material con contenido de carbonato de calcio pueden tener un valor d_{50} de diámetro de partícula medio en peso entre 0,1 y 100 μm , con preferencia entre 0,1 y 80 μm , más preferentemente entre 0,5 y 50 μm , y con máxima preferencia entre 5,0 y 25 μm .

De acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas de material con contenido de carbonato de calcio tienen un área superficial específica de entre 0,1 y 200 m^2/g , con preferencia entre 1 y 25 m^2/g , más preferentemente entre 2 y 15 m^2/g , y con máxima preferencia entre 3 y 12 m^2/g , medido usando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277:2010.

El al menos un material que contiene carbonato de calcio es suspendido en agua, y por tanto, forma una suspensión acuosa o pasta en suspensión del material con contenido de carbonato de calcio. La suspensión obtenida puede ser triturada bajo condiciones tales que la trituración autógena se produce y/o por molienda de bolas horizontal, y/u otros procesos de ese tipo conocidos por el experto en la técnica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión proporcionada en el paso del proceso a) tiene un contenido de sólidos de al menos 1 % en peso, con preferencia entre 1 y 90 % en peso, más preferentemente entre 5 y 85 % en peso, aun más preferentemente entre 20 y 75 % en peso, y con máxima preferencia entre 45 y 65 % en peso, en base al peso total de la suspensión. La suspensión del paso del proceso a) puede ser proporcionada dispersada o sin dispersar, es decir, la suspensión incluye un dispersante. De acuerdo con una realización preferida, la suspensión del paso a) no está dispersa, es decir, no contiene un dispersante.

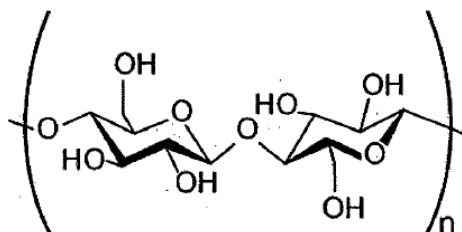
De acuerdo con un ejemplo de realización, el al menos un material que contiene carbonato de calcio se proporciona en forma de una torta de filtración húmeda, con preferencia con un contenido de sólidos entre 65 y 85 % en peso, en base al peso total de la suspensión.

Paso b): El ligante polimérico aniónico

En el paso b) del proceso de acuerdo con la presente invención se proporciona un ligante polimérico aniónico, donde dicho ligante comprende al menos un polisacárido modificado, y en donde el ligante del paso b) se añade en una cantidad de 0,001 a un 20% en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

5 “Polisacáridos modificados” en el significado de la presente invención son polisacáridos, donde al menos una parte de los grupos hidroxilo es carboxilada. Adicionalmente, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehídos.

Los polisacáridos modificados de acuerdo con la presente invención pueden comprender la siguiente estructura:



10 en donde una parte de los grupos hidroxilo es carboxilada y “n” es indirectamente representada por la viscosidad intrínseca.

Los polisacáridos son estructuras poliméricas de carbohidratos, formadas de unidades de repetición (al menos 10) unidas entre sí por enlaces glicosídicos. Dependiendo de la disposición espacial de los enlaces glicosídicos, se puede distinguir entre enlaces α - y β -glicosídicos. Estas estructuras pueden ser lineales, aunque también pueden contener diversos grados de ramificación. Los polisacáridos también pueden contener ligeras modificaciones de la

15 unidad de repetición. Los ejemplos de polisacáridos son almidón, celulosa o glicógeno, aunque también polisacáridos estructurales tales como celulosa y quitina.

El polisacárido modificado puede tener un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el rango entre 0,4 y 2,0, 0,5 y 1,8, 0,6 y 1,6, o 0,7 y 1,5.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o un derivado de carboximetil hidroxipropilo y/o un derivado de carboximetil hidroxietilo de un polisacárido. Por ejemplo, el polisacárido modificado puede ser una carboximetilcelulosa (CMC), un almidón aniónico, un guar aniónico o sus mezclas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa (CMC). La carboximetilcelulosa (CMC) puede ser preparada a partir de celulosa mediante

25 reacción con ácido monocloroacético en presencia de soda cáustica para formar la sal sódica de carboximetilcelulosa. Cada unidad D-glucosa de repetición contiene tres grupos hidroxilo capaces de eterificación, para dar una densidad de carga máxima de tres grupos carboxílicos por cada unidad monomérica (es decir, un grado de sustitución de tres). El peso molecular y la viscosidad intrínseca de los materiales ligantes a base de carboximetilcelulosa pueden ajustarse mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se hace referencia

30 a la memoria DE 1 543 116 A1 que describe un método para la preparación de CMC hidrosoluble, de baja viscosidad mediante degradación oxidativa con H_2O_2 (peróxido de hidrógeno) y a la DE 44 11 681 A1 que describe la dependencia de la degradación del éter de polisacárido sobre la cantidad de agente oxidante, temperatura y duración del tratamiento.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa tiene una viscosidad intrínseca en

35 el rango entre 5 y 500 ml/g, con preferencia entre 10 y 400 ml/g, y más preferentemente entre 20 y 350 ml/g.

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es un almidón aniónico.

El almidón aniónico es preferentemente químicamente modificado con grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetil hidroxipropilo, grupos carboximetil

40 hidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y sus mezclas. El almidón aniónico puede ser seleccionado entre los almidones químicamente modificados que se originan de almidones seleccionados del grupo que comprende almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de maranta, almidón de sorgo y las mezclas de los mismos. En una realización preferida, el almidón aniónico se selecciona entre aquellos enriquecidos en amilopectina, es decir el almidón químicamente modificado es preferentemente

seleccionado del grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata, y sus mezclas. El almidón aniónico también puede ser obtenido a partir de fuentes genéticamente modificadas que comprenden almidones enriquecidos con amilopectina. Los métodos para preparar dichos almidones aniónicos son conocidos por el experto en la técnica. El peso molecular del almidón aniónico puede oscilar entre 1000 y 1000000 g/mol y es generalmente aproximadamente 220000 g/mol. El peso molecular del almidón aniónico puede ser ajustado mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es un guar aniónico.

El guar comprende un heteropolisacárido natural (guaran) que consiste en unidades galactosa y unidades manosa generalmente en la relación de 1:2 y es el componente de endosperma de las semillas de guar. En general, el guar comprende una cadena lineal de unidades β -D-manopiranosilo 1,4-enlazadas con unidades α -D-galactopiranosilo 1,6-enlazadas. Las semillas de guar que contienen aproximadamente 14 a 17 % en peso de cáscara, 35 a 42 % en peso de endosperma y 43 a 47 % en peso de embrión, son generalmente molidas en seco y tamizadas para separar el endosperma el cual es el guar de comercio industrial. Un derivado de guar puede ser obtenido, por ejemplo, modificando el heteropolisacárido a través del uso de enzimas, ácidos, medios de oxidación, temperatura, radiación etc. Los métodos para preparar dichos derivados de guar son conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, se puede obtener una modificación mediante el uso de una enzima α -D-galactosidasa disponible en el mercado la cual es útil para eliminar unidades de α -D-galactopiranosilo. Mediante el control de la longitud de tiempo que el guaran es expuesto a la enzima α -D-galactosidasa, se puede controlar el grado de eliminación de unidades de α -D-galactopiranosilo de la cadena lineal de unidades de manosa. Adicional o alternativamente, puede obtenerse una modificación de guar mediante eterificación de guar con óxido de propileno u óxido de etileno dando como resultado un hidroxipropil guar o hidroxietil guar.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el guar aniónico es un carboximetil guar (CMG) y/o carboximetil hidroxipropil guar (CMHPG) y/o carboximetil hidroxietil guar (CMHEG). Por ejemplo, el carboximetil guar se obtiene haciendo reaccionar un guar con ácido monocloroacético en presencia de una soda cáustica.

Una solución de polisacárido modificado puede ser concentrada, por ejemplo, mediante ultrafiltración o secado térmico. El polisacárido modificado en seco es preferentemente producido por secado térmico, más preferentemente por secado por aspersión y tiene un contenido de sólidos de más de 90, con preferencia entre 95 y 99,9 % en peso, en base al peso total del polisacárido modificado.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el ligante polimérico aniónico del paso del proceso b) comprende un polisacárido modificado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el ligante aniónico del paso del proceso b) comprende dos o más polisacáridos modificados. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ligante polimérico aniónico del paso del proceso b) consiste en al menos un polisacárido modificado. El ligante polimérico aniónico del paso del proceso b) puede consistir en un tipo de polisacárido modificado, o puede consistir en una mezcla de dos o más tipos de polisacáridos modificados.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el ligante polimérico aniónico empleado en el proceso de acuerdo con la presente invención tiene un pH de 4,5 a 12, con preferencia entre 7 y 11, y más preferentemente entre 8,0 y 10,5.

El ligante polimérico aniónico puede ser proporcionado como solución o material seco. De acuerdo con una realización preferida, el ligante polimérico aniónico está en forma de una solución acuosa.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el ligante polimérico aniónico está en forma de una solución acuosa que tiene una concentración de ligante de 1 a 70 % en peso, con preferencia entre 2 y 30 % en peso, más preferentemente entre 3 y 15 % en peso, y con máxima preferencia entre 4 y 10 % en peso, en base al peso total de la solución de ligante.

De acuerdo con una realización de la presente invención el ligante del paso b) es agregado en una cantidad de entre 0,005 y 15 % en peso, más preferentemente entre 0,01 y 10 % en peso, y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en peso, en base al peso total del material con contenido de carbonato de calcio seco.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ligante aniónico del paso b) es al menos una carboximetilcelulosa agregada en una cantidad entre 0,05 y 5 % en peso, con preferencia entre 0,5 y 2,5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

Paso c)

En el paso c) del proceso de acuerdo con la presente invención se proporciona al menos un polímero catiónico, en donde el al menos un polímero catiónico del paso c) se selecciona del grupo que comprende poliaminas, polietileniminas, poliacrilamidas, resinas de epíclorohidrina catiónicas, cloruro de polidialildimetilamonio, almidón catiónico, guar catiónico o sus mezclas, y en donde el al menos un polímero catiónico del paso (b) se añade en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

Los inventores de la presente solicitud descubrieron sorprendentemente que la adición de al menos un polímero catiónico puede conducir a una mejor retención de las partículas pigmentarias autoligantes durante los procesos de producción de papel. Sin estar limitados por teoría alguna, se cree que la carga aniónica del ligante polimérico aniónico es al menos parcialmente neutralizada por el polímero catiónico.

Los inventores también descubrieron que la adición de al menos un polímero catiónico puede reducir la cantidad de polímero libre en la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes obtenida. Sin estar limitados por teoría alguna, se cree que el polímero catiónico puede mejorar la adhesión o adsorción del ligante aniónico y/o el al menos un polímero catiónico sobre las partículas de carbonato de calcio triturado. Este descubrimiento fue muy sorprendente puesto que se sabe que la dispersión de carbonato de calcio triturado con almidón catiónico puede dar como resultado una suspensión de partículas pigmentarias que contiene cantidades elevadas de polímero libre.

Además, los inventores descubrieron sorprendentemente que las propiedades autoligantes de las partículas de pigmento son también mejoradas. Como resultado, los productos de papel que comprenden las partículas autoligantes inventivas como material de relleno exhiben una resistencia mejorada, y también permiten la producción de papeles con elevado contenido de material de relleno. Otra ventaja es que las propiedades físicas y ópticas del papel que comprende las partículas pigmentarias autoligantes inventivas como material de relleno no son menoscabadas en ningún grado sustancial.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico se selecciona del grupo que comprende poliaminas, polietileniminas, poliacrilamidas, resinas de epíclorohidrina catiónicas, cloruro de polidialildimetilamonio, almidón catiónico, guar catiónico o sus mezclas.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico es una poliamina, preferentemente una polietilenimina (PEI) que se selecciona del grupo que comprende polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y las mezclas de los que anteceden. Con preferencia, la relación de las funciones de aminas primarias, secundarias y terciarias en las polietileniminas ramificadas inventivas está en el rango de 1:0,86:0,42 a 1:1,20:0,76, con anterioridad a una posible modificación de las polietileniminas ramificadas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la al menos una polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas modificadas y no modificadas. Los ejemplos de polietileniminas adecuadas son homopolímeros de etilenimina (aziridina) o sus homólogos superiores y también los polímeros injertos de poliamidoaminas o polivinilaminas con etilenimina o sus homólogos superiores. Las polietileniminas pueden estar entrecruzadas o no entrecruzadas, cuaternizadas y/o modificadas mediante reacción con óxidos de alquileno, carbonatos de dialquilo o alquileno o ácidos carboxílicos C₁-C₈. Las polietileniminas pueden ser modificadas mediante reacción con óxidos de alquileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, carbonatos de dialquilo tales como dimetil carbonato y dietil carbonato, alquilen carbonatos tales como etilen carbonato o propilen carbonato, o ácidos carboxílicos C₁-C₈. Las PEIs modificadas pueden incluir polietileniminas alcoxiladas tales como polietileniminas propoxiladas (PPEIs) y polietileniminas etoxiladas (EPEIs). Se pueden obtener polietileniminas modificadas preferidas adicionales haciendo reaccionar las PEIs no modificadas con uno o más ácidos grasos C₁-C₂₈, preferentemente con uno o más ácidos grasos C₆-C₁₈ y especialmente preferido con ácidos grasos C₁₀-C₁₄, tales como, por ejemplo, ácido graso de coco.

La polietilenimina puede tener un peso molecular promedio ponderado M_w en el rango de 1000 g/mol y 1000000 g/mol. En otra realización preferida de la presente invención la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular promedio ponderado M_w entre 100 y 700 g/mol, y con preferencia entre 146 y 232 g/mol, y preferentemente se selecciona entre trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina. De acuerdo con otra realización preferida la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular promedio ponderado M_w entre 500 y 8000 g/mol y con preferencia entre 800 y 1200 g/mol.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico es un almidón catiónico.

El almidón catiónico es preferentemente químicamente modificado con grupos catiónicos seleccionados del grupo que comprende grupos amino, grupos imonio, grupos amonio, grupos sulfonio, grupos fosfonio, y sus mezclas. El almidón catiónico puede ser elegido entre los almidones químicamente modificados que se originan de casi cualquier fuente natural que proporcione almidón en cantidades razonables. Por ejemplo, el almidón catiónico puede ser elegido de entre los almidones químicamente modificados que se originan de almidones seleccionados del grupo

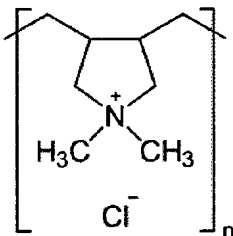
que comprende almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de maranta, almidón de sorgo y sus mezclas. En una realización preferida, el almidón catiónico se selecciona entre aquellos enriquecidos en amilopectina, es decir el almidón químicamente modificado se selecciona con preferencia entre el grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata y sus mezclas. El almidón catiónico también puede ser obtenido de fuentes genéticamente modificadas que comprenden almidones enriquecidos con amilopectina. Los métodos para preparar dichos almidones catiónicos son conocidos por el experto en la técnica. El peso molecular del almidón catiónico puede oscilar entre 1000 y 1000000 g/mol y es generalmente aproximadamente 220000 g/mol. El peso molecular del almidón catiónico puede ser ajustado mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico es un guar catiónico.

El guar comprende un heteropolisacárido natural (guaran) que consiste en unidades de galactosa y unidades de manosa generalmente en la relación de 1:2 y es el componente del endosperma de las semillas de guar. En general, el guar comprende una cadena lineal de unidades β -D-mannopiranosilo 1,4-enlazadas con unidades α -D-galactopiranosilo 1,6-enlazadas. Las semillas de guar que contienen aproximadamente 14 a 17 % en peso de cáscara, 35 a 42 % en peso de endosperma y 43 a 47 % en peso de embrión, son generalmente molidas en seco y tamizadas para separar el endosperma el cual es el guar industrial de comercio. Un derivado de guar puede ser obtenido, por ejemplo, modificando el heteropolisacárido a través del uso de enzimas, ácidos, medios de oxidación, temperatura, radiación etc. Los métodos para preparar dichos derivados de guar son conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, se puede obtener una modificación mediante el uso de una enzima α -D-galactosidasa comercialmente disponible la cual es útil para eliminar unidades α -D-galactopiranosilo. Mediante el control de la longitud de tiempo en que el guaran es expuesto a la enzima α -D-galactosidasa, se puede controlar el grado de eliminación de unidades α -D-galactopiranosilo de la cadena lineal de unidades manosa. Se puede obtener un guar catiónico haciendo reaccionar el guar con derivados de sales de amonio cuaternario.

De acuerdo con aun otra realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico es cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC).

PoliDADMAC (cloruro de polidialildimetilamonio) es un homopolímero lineal de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC, por sus siglas en inglés) que tiene la siguiente estructura:



El homopolímero lineal formado a partir de un monómero que tiene un amonio cuaternario y dos funcionalidades $CH=CH_2$ insaturadas es polimerizado mediante polimerización de radicales libres del DADMAC. En la estructura del poliDADMAC los grupos amonio cuaternario están en anillos que son incluidos en la cadena principal de la cadena polimérica. Esta composición significa que las macromoléculas de poliDADMAC tienden a ser bastante rígidas, con una longitud de persistencia más larga que, por ejemplo, las poliaminas. Por este motivo, se espera que el poliDADMAC tenga una conformación más prolongada en solución. El poliDADMAC puede tener un peso molecular promedio en peso M_w en el rango entre 10000 y 1000000 g/mol y con preferencia en el rango entre 100000 y 500000 g/mol.

Otros ejemplos de polímeros catiónicos que son adecuados para el proceso de la presente invención son poliacrilamidas, o resinas de epíclorohidrina catiónicas.

De acuerdo con un ejemplo de realización, las poliacrilamidas incluyen monómeros de dialquilaminoetil(met)acrilatos, dialquilaminoetil(met)acrilamidas, dialquilaminometil(met)acrilamidas, y dialquilamino-1,3-propil(met)acrilamidas, preferentemente copolimerizadas con monómeros no iónicos, con preferencia acrilamida.

De acuerdo con otra realización, las resinas de epíclorohidrina catiónicas son copolímeros que comprenden como el monómero uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epíclorohidrina.

Preferentemente se utilizan ácidos dicarboxílicos C_2 - C_{10} , con preferencia ácidos dicarboxílicos C_3 - C_9 , ácidos dicarboxílicos C_4 - C_8 , ácidos dicarboxílicos C_5 - C_7 , saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, en particular ácido adipico como los monómeros de ácido dicarboxílico. Especialmente adecuados como el segundo

- monómero del polímero ligante son las diaminas y triaminas lineales y ramificadas, sustituidas y no sustituidas, en particular N-(2-aminoetil)-1,2-etandiamina. Las dialcanolaminas y trialcanolaminas preferentemente utilizadas incluyen, por ejemplo, dietanolamina, N-alquil-dialcanolaminas tales como N-metil y N-etildietanolamina y trietanolamina. Para monitorear y controlar el peso molecular y/o la longitud de cadena, se pueden utilizar una o más
- 5 aminas monovalentes tales como las monoalcanolaminas durante la policondensación. Se emplea con preferencia el monoetanol. El producto intermedio resultante se hace reaccionar adicionalmente con epiclorohidrina.
- De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la resina de epiclorohidrina catiónica es un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epiclorohidrina.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico es una mezcla de dos o
- 10 más de los polímeros antes mencionados. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico consiste en uno de los polímeros mencionados anteriormente.
- De acuerdo con una realización preferida, el al menos un polímero catiónico es poliDADMAC. De acuerdo con otra realización preferida, el al menos un polímero catiónico es un almidón catiónico.
- El al menos un polímero catiónico puede ser proporcionado en una forma acuosa, por ejemplo, en la forma de una
- 15 solución con base acuosa, o en forma de una solución orgánica, por ejemplo, en un disolvente orgánico seleccionado del grupo que comprende metanol, etanol, acetona, y las mezclas de los mismos. No obstante, el al menos un polímero catiónico también puede ser proporcionado en forma de una emulsión o una dispersión de agua y/o disolventes orgánicos, o en forma de una mezcla de una solución y/o una emulsión y/o una dispersión de agua y/o disolventes orgánicos.
- Si el al menos un polímero catiónico se proporciona en forma de una solución, la solución es preferentemente
- 20 preparada en el sentido de que el al menos un polímero catiónico se agrega a un disolvente, con preferencia agua, que tiene una temperatura de al menos 50°C, preferentemente entre 50°C y 100°C, más preferentemente entre 60°C y 98°C y con máxima preferencia entre 70°C y 96°C. Por ejemplo, la solución es preparada en el sentido de que el al menos un polímero catiónico se agrega al agua con una temperatura de entre 80°C y 96°C, tal como entre 90°C y
- 25 96°C.
- Alternativamente, la solución de almidón se prepara en el sentido de que el al menos un polímero catiónico es agregado a un disolvente, preferentemente agua, con una temperatura de por debajo de 50°C, preferentemente entre 5°C y 50°C, más preferentemente entre 10°C y 40°C y con máxima preferencia entre 15°C y 30°C.
- En una realización preferida, la solución de polímero catiónico se prepara en el sentido de que el al menos un
- 30 polímero catiónico se agrega al agua a aproximadamente temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 20°C $\pm$ 2°C.
- De acuerdo con una realización alternativa, el al menos un polímero catiónico se proporciona en forma seca, por ejemplo, en forma de polvo seco.
- En el caso de que el al menos un polímero catiónico sea proporcionado en la forma de una dispersión, el tamaño de
- 35 partícula del polímero catiónico puede tener un valor d_{50} entre 10 y 500 nm, con preferencia entre 20 y 100, y más preferentemente entre 25 y 80 nm.
- El al menos un polímero catiónico del paso c) puede ser proporcionado en forma de una solución o material seco, con preferencia en forma de una solución acuosa que tiene una concentración entre 1 y 70 % en peso, con preferencia entre 2 y 55 % en peso, más preferentemente entre 5 y 50 % en peso, y con máxima preferencia entre
- 40 30 y 50 % en peso, en base al peso total de la solución.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el polímero catiónico es agregado en una cantidad tal que la densidad de carga de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas es inferior en comparación con las
- 45 partículas pigmentarias autoligantes que no contienen el polímero catiónico. Por ejemplo, el polímero catiónico puede ser agregado en una cantidad tal que la densidad de carga de la partícula pigmentaria autoligante obtenida esté entre -100 y -5 $\mu\text{Eq/g}$, preferentemente entre -80 y -10 $\mu\text{Eq/g}$, y más preferentemente entre -70 y -15 $\mu\text{Eq/g}$.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico del paso c) se agrega en una cantidad entre 0,005 y 15 % en peso, más preferentemente entre 0,01 y 10 % en peso, y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en peso o entre 0,5 y 2,5 % en peso, en base al peso total del material con contenido de carbonato de calcio seco.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un polímero catiónico del paso c) es poliDADMAC, preferentemente agregado en una cantidad entre 0,05 y 5 % en peso, más preferentemente entre 0,5 y 2,5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

5 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el al menos un polímero catiónico del paso c) es un almidón catiónico, preferentemente agregado en una cantidad entre 0,05 y 5 % en peso, más preferentemente entre 0,5 y 2,5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ligante aniónico del paso b) es al menos una carboximetilcelulosa, y el al menos un polímero catiónico del paso c) es poliDADMAC, donde el ligante es agregado en una cantidad entre 0,5 y 2,5 % en peso, preferentemente 1,0 a 2,0 % en peso, y el polímero catiónico es agregado en una cantidad entre 0,5 y 2,5 % en peso, con preferencia entre 0,8 y 2,0 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

15 De acuerdo con un ejemplo de realización, el ligante aniónico del paso b) es una carboximetilcelulosa, y el al menos un polímero catiónico del paso c) es poliDADMAC, donde el ligante es agregado en una cantidad de aproximadamente 2,0 % en peso, y el polímero catiónico es agregado en una cantidad entre 0,8 y 2,0 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

20 De acuerdo con otro ejemplo de realización, el material con contenido de carbonato de calcio es carbonato de calcio, preferentemente carbonato de calcio triturado, el ligante aniónico del paso b) es una carboximetilcelulosa, y el al menos un polímero catiónico del paso c) es poliDADMAC, donde el ligante es agregado en una cantidad de aproximadamente 2,0 % en peso, y el polímero catiónico es agregado en una cantidad entre 0,8 y 2,0 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ligante aniónico del paso b) es al menos una carboximetilcelulosa, y el al menos un polímero catiónico del paso c) es un almidón catiónico, donde el ligante es agregado en una cantidad entre 0,5 y 2,5 % en peso, preferentemente entre 1,0 y 2,0 % en peso, y el al menos un polímero catiónico se agrega en una cantidad entre 0,5 y 2,5 % en peso, con preferencia entre 0,7 y 2,0 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

De acuerdo con un ejemplo de realización, el ligante aniónico del paso b) es una carboximetilcelulosa, y el al menos un polímero catiónico del paso c) es un almidón catiónico, donde el ligante es agregado en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en peso, y el polímero catiónico se agrega en una cantidad de aproximadamente 1,5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

30 De acuerdo con otro ejemplo de realización, el material con contenido de carbonato de calcio es carbonato de calcio, preferentemente carbonato de calcio triturado, el ligante aniónico del paso b) es una carboximetilcelulosa, y el al menos un polímero catiónico del paso c) es un almidón catiónico, donde el ligante es agregado en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en peso, y el polímero catiónico se agrega en una cantidad de aproximadamente 1,5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

35 Paso d): Mezclado

En el paso d) del proceso de la presente invención, se mezclan la suspensión del paso a) y el ligante del paso b).

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico del paso c) se mezcla en el paso d) con la suspensión del paso a) y el ligante del paso b).

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión del paso a) es, en un primer paso, mezclada con el ligante del paso b), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el al menos polímero catiónico del paso c).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión del paso a) es, en un primer paso, mezclada con el ligante del paso b), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el al menos un polímero catiónico del paso c), donde en el primer paso la suspensión del paso a) se mezcla con una primera parte del ligante del paso b), la mezcla obtenida se tritura y luego se mezcla con la parte remanente del ligante del paso b).

45 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el ligante del paso b) es, en un primer paso, mezclado con el polímero catiónico del paso c), y luego, en un segundo paso, se mezcla con la suspensión del paso a).

De acuerdo con aun otra realización de la presente invención, la suspensión del paso a) se mezcla con el ligante del paso b) y el polímero catiónico del paso c) en un paso.

De acuerdo con un ejemplo de realización de la presente invención, en un primer paso, la suspensión del paso a) se mezcla con el ligante del paso b), donde dicho ligante se proporciona en la forma de una solución, y luego, en un segundo paso, el al menos un polímero catiónico del paso c) se agrega a la suspensión en forma de polvo seco.

- 5 De acuerdo con otro ejemplo de realización de la presente invención, en un primer paso, el al menos un polímero catiónico del paso c) se mezcla con el ligante del paso b) para formar una solución premezclada, donde el polímero catiónico y el ligante se proporcionan en forma de una solución, y luego, en un segundo paso, la solución premezclada se mezcla con la suspensión del paso a).

10 El paso de mezclado d) puede llevarse a cabo bajo condiciones de mezclado y/o homogenización. El experto adaptará estas condiciones de mezclado y/u homogenización tal como la velocidad de mezclado y la temperatura de acuerdo con su equipo del proceso. Por ejemplo, el mezclado y la homogenización pueden ocurrir por medio de una mezcladora de reja de arado. Las mezcladoras de reja de arado funcionan por el principio de un lecho fluidizado producido mecánicamente. Las cuchillas de reja de arado rotan cerca de la pared interna de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla hacia afuera del lecho del producto y hacia dentro del espacio abierto de mezclado. El lecho fluidizado producido mecánicamente asegura un mezclado intenso de tandas grandes
15 incluso en un tiempo muy corto. Se utilizan troceadores y/o dispersadores para dispersar grumos en una operación en seco. Los equipos que pueden utilizarse en el proceso inventivo están disponibles, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania, o de Silverson, U.S.A. Además, se puede emplear un aparato de mezclado tubular, por ejemplo, de Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania. Otro equipo que puede utilizarse en el proceso inventivo es un homogenizador MEGATRON® Inline de Kinematika AG, Suiza.

- 20 De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso del proceso d) es llevado a cabo usando un mezclador de lecho fluidizado o mezclador de reja de arado.

25 El paso del proceso d) puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, o a otras temperaturas. De acuerdo con una realización, el paso del proceso d) se lleva a cabo a una temperatura entre 5 y 140°C , con preferencia entre 10 y 110°C , y con máxima preferencia entre 20 y 105°C . El calor puede ser introducido por cizalla interna o por una fuente externa o una combinación de los mismos.

30 De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, la suspensión del paso a) y/o el ligante polimérico aniónico del paso b) se precalienta antes de que estos componentes se mezclen en el paso del proceso d). Por ejemplo la suspensión del paso a) y/o el ligante polimérico aniónico del paso b) pueden ser precalentados hasta una temperatura entre 30 y 100°C , entre 40 y 90°C , o con preferencia entre 50 y 80°C . De acuerdo con otro ejemplo de realización de la invención, la suspensión del paso a) y/o el ligante polimérico aniónico del paso b) y/o el al menos un polímero catiónico del paso c) se precalienta antes de que estos componentes se mezclen en el paso del proceso d). Por ejemplo la suspensión del paso a) y/o el ligante polimérico aniónico del paso b) y/o el al menos un polímero catiónico del paso c) puede precalentarse hasta una temperatura entre 30 y 100°C , entre 40 y 90°C , o con preferencia entre 50 y 80°C .

- 35 De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso del proceso d) se lleva a cabo durante al menos 1 s, preferentemente durante al menos 1 min, por ejemplo, durante al menos 15 min, 30 min, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas, o 10 horas.

40 Para asegurar una mejor dispersión, también puede agregarse un dispersante a cualquiera de los componentes empleados en el proceso inventivo, por ejemplo, en la forma de una solución acuosa y/o un polvo de un dispersante. Un dispersante adecuado es preferentemente seleccionado del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales del ácido policarboxílico basadas en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o sus mezclas. Los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico son especialmente preferidos. El peso molecular promedio ponderado M_w de dichos productos está preferentemente dentro del rango entre 2000 y 15000 g/mol, con un peso molecular promedio y siendo especialmente preferido M_w
45 entre 3000 y 7000 g/mol o 3500 a 6000 g/mol. De acuerdo con un ejemplo de realización, el dispersante es poliácrilato de sodio con un peso molecular promedio ponderado M_w de 2000 a 15000 g/mol, con preferencia entre 3000 y 7000 g/mol, y con máxima preferencia entre 3500 y 6000 g/mol.

De acuerdo con una realización preferida, no se agrega dispersante alguno en el paso del proceso d).

- 50 El paso de mezclado puede llevarse a cabo a un contenido elevado de sólidos, es decir a un contenido de sólidos entre 50 y 80 % en peso, en base al peso total de la suspensión. Sin embargo, el paso de mezclado puede llevarse a cabo a un contenido de sólidos de más de 80 % en peso, en base al peso total de la suspensión, por ejemplo, usando un mezclador de reja de arado.

El contenido de sólidos de la suspensión puede ajustarse mediante los métodos conocidos por el experto en la técnica. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión que comprende material mineral acuoso, la

suspensión puede ser parcial o totalmente deshidratada mediante un proceso de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, las suspensiones pueden ser parcial o completamente deshidratadas mediante un proceso de filtración tal como nanofiltración o un proceso de separación térmica tal como un proceso de evaporación. Alternativamente, se puede agregar agua al material mineral sólido (por ejemplo resultante de la filtración) hasta que se obtiene el contenido deseado de sólidos. Adicional o alternativamente, se puede agregar una suspensión de partículas pigmentarias autoligantes u otra suspensión de partículas pigmentarias que tiene un contenido inferior apropiado de partículas sólidas al material de partículas de la suspensión mixta hasta que se obtiene el contenido deseado de sólidos. La suspensión de partículas pigmentarias autoligantes adicionalmente agregadas u otras suspensiones de partículas pigmentarias puede ser dispersada o no dispersada.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión mezclada del paso d) se ajusta de modo que sea de 10 a 80 % en peso, más preferentemente entre 20 y 70 % en peso, con máxima preferencia entre 40 y 65 % en peso, en base al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión mezclada del paso d) se ajusta hasta un contenido elevado de sólidos de modo que sea entre 50 y 80 % en peso, más preferentemente entre 60 y 79 % en peso, con máxima preferencia entre 65 y 78 % en peso, en base al peso total de la suspensión.

Paso e)

En el paso e) del proceso de acuerdo con la presente invención, la suspensión mezclada del paso d) es triturada, en donde el paso de trituración e) se realiza hasta que la fracción de partículas pigmentarias autoligantes con un tamaño de partícula menor de 2 μm sea mayor al 20 % en peso, en base al peso total de las partículas pigmentadas, según se mide con un Mastersizer 2000.

De acuerdo con una realización, el entorno acuoso de la suspensión a ser triturada tiene un pH entre 7 y 12, con preferencia entre 8 y 11, y más preferentemente entre 8,5 y 10,5.

El proceso de trituración puede llevarse a cabo mediante todas las técnicas y trituradores conocidos por el experto en la técnica para la trituración en húmedo. El paso de trituración puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, bajo condiciones tales que la trituración resulta predominantemente de impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de barras, un molino vibrador, un molino de impacto centrífugo, un molino de cuentas vertical, un molino de desgaste, u otro equipo del estilo conocido por el experto en la técnica. El paso de trituración e) puede llevarse a cabo en tandas o en forma continua, preferentemente en forma continua.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso de trituración e) se lleva a cabo a una temperatura entre 5 y 110°C, entre 10 y 100°C, entre 15 y 80°C, o entre 20°C y 25°C. Por ejemplo, el paso de trituración e) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 50°C, preferentemente entre 50°C y 100°C, más preferentemente entre 60°C y 90°C y con máxima preferencia entre 60°C y 70°C. Alternativamente, el paso de trituración e) se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 50°C, preferentemente entre 10°C y 50°C, más preferentemente entre 20°C y 40°C y con máxima preferencia entre 20°C y 30°C. Por ejemplo, el paso de trituración e) se lleva a cabo a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 20°C $\pm$ 2°C.

En una realización preferida de la presente invención, el paso de trituración e) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas pigmentarias autoligantes que tiene un tamaño de partícula de menos de 1 μm sea superior a 10 % en peso, preferentemente superior a 20 % en peso, más preferentemente superior a 30 % en peso, y con máxima preferencia superior a 50 % en peso, en base al peso total de las partículas de pigmento, según lo medido con un Mastersizer 2000.

Adicional o alternativamente, el paso de trituración e) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas pigmentarias autoligantes que tiene un tamaño de partícula de menos de 2 μm sea superior a 40 % en peso, más preferentemente superior a 60 % en peso, y con máxima preferencia superior a 80 % en peso, en base al peso total de las partículas de pigmento, según lo medido con un Mastersizer 2000.

Adicional o alternativamente, las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas mediante el proceso de la presente invención pueden tener un diámetro de partícula medio ponderado d_{50} , medido de acuerdo con el método de sedimentación, en el rango de entre 0,1 μm y 10 μm , con preferencia entre 0,5 μm y 8 μm y con máxima preferencia entre 0,8 μm y 6 μm , por ejemplo entre 1,0 μm y 5,5 μm . Adicional o alternativamente, las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas en el paso e) pueden tener un d_{98} de menos de 25 μm , preferentemente de menos de 20, más preferentemente de menos de 15, y con máxima preferencia de menos de 10 μm .

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico del paso c) se mezcla con la suspensión obtenida en el paso de trituración e) y la mezcla obtenida es desaglomerada.

El mezclado puede llevarse a cabo del mismo modo según lo descrito bajo el paso d) anterior.

- 5 Para la desaglomeración de la mezcla obtenida, se puede emplear un homogenizador en línea, por ejemplo, un homogenizador en línea Megatron® de Kinematika AG, Suiza.

Otros pasos del proceso opcionales

De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, el proceso comprende además un paso de concentrar la suspensión de partículas de pigmento autoligantes obtenidas mediante el proceso de la presente invención.

- 10 El contenido de sólidos de la suspensión obtenida de partículas pigmentarias autoligantes puede ajustarse concentrando métodos conocidos por el experto en la técnica. La concentración de la suspensión de material pigmentario correspondiente puede lograrse por medio de un proceso térmico, por ejemplo en un evaporador, o por medio de un proceso mecánico, por ejemplo en una prensa de filtro tal como nanofiltración, y/o centrifugación.

El contenido de sólidos de la suspensión en partículas pigmentarias autoligantes obtenida mediante

- 15 el proceso de la presente invención puede concentrarse de modo que sea de 10 a 80 % en peso, más preferentemente entre 20 y 70 % en peso, con máxima preferencia entre 40 y 60 % en peso, en base al peso total de la suspensión. De acuerdo con una realización preferida, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de partículas pigmentarias autoligantes se concentra hasta un contenido medio de sólidos de modo que sea de 50 a 60 % en peso. Alternativamente, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de partículas pigmentarias autoligantes puede concentrarse hasta un contenido elevado de sólidos de modo que sea entre 50 y 80 % en peso, más preferentemente entre 60 y 79 % en peso, con máxima preferencia entre 65 y 78 % en peso, en base al peso total de la suspensión.

- 25 De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, el paso de concentración de la suspensión de partículas autoligantes obtenida mediante el proceso de la presente invención se lleva a cabo de modo que se obtenga un producto seco. El término "producto seco" se entiende que hace referencia a partículas pigmentarias que tienen un contenido total de humedad de superficie de menos de 0,5 % en peso, preferentemente menos de 0,2 % en peso y más preferentemente menos de 0,1 % en peso, en base al peso total de las partículas de pigmento.

- 30 Si el proceso inventivo comprende además el paso opcional de concentrar la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes obtenida de modo que se obtenga un producto seco o una suspensión que tiene un contenido de sólidos de al menos 65 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso y con máxima preferencia al menos 90 % en peso, en base al peso total de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes, el producto seco o la suspensión puede ser rediluido. Si el producto seco o la suspensión es rediluido, el contenido de sólidos en la suspensión obtenida se ajusta de modo que sea al menos 1 % en peso, con preferencia entre 1 % en peso y 80 % en peso, más preferentemente entre 5 % en peso y 60 % en peso, aun más preferentemente entre 10 % en peso y 50 % en peso, y con máxima preferencia entre 15 % en peso y 45 % en peso, en base al peso total de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes.

- 40 En una realización preferida de la presente invención, el proceso de la presente invención puede conducir directamente a una suspensión de elevado contenido de sólidos de partículas pigmentarias autoligantes, es decir a una suspensión que tiene un contenido de sólidos entre 50 y 80 % en peso, en base al peso total de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes, lo que significa que un paso de concentración adicional no es implementado en el proceso de la presente invención.

- 45 Para asegurar una mejor dispersión, también puede agregarse un dispersante a cualquiera de los componentes empleados en el proceso inventivo, por ejemplo, en la forma de una solución acuosa y/o un polvo de un dispersante. Un dispersante adecuado es preferentemente seleccionado del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácido policarboxílico en base a, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o sus mezclas. Los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico son especialmente preferidos. El peso molecular promedio ponderado M_w de dichos productos está preferentemente dentro del rango entre 2000 y 15000 g/mol, prefiriéndose especialmente un peso molecular promedio ponderado M_w de 3000 a 7000 g/mol o 3500 a 6000 g/mol. De acuerdo con un ejemplo de realización, el dispersante es poliacrilato sódico que tiene un peso molecular promedio ponderado M_w entre 2000 y 15000 g/mol, con preferencia entre 3000 y 7000 g/mol, y con máxima preferencia entre 3500 y 6000 g/mol.

De acuerdo con una realización preferida, no se agrega dispersante alguno en ninguno de los pasos del proceso, preferentemente no se agrega dispersante alguno en el paso del proceso e).

La suspensión de partículas pigmentarias autoligantes

5 La suspensión de partículas pigmentarias autoligantes mediante el proceso inventivo preferentemente tiene una cantidad baja de polímero libre en la fase acuosa de la suspensión. El contenido total de polímero en la fase acuosa puede determinarse después del secado a 120°C midiendo los valores de pérdida por calcinación (LOI, por sus siglas en inglés) a 570°C. Para determinar el contenido de polímero libre la suspensión se diluye y se centrifuga. La torta de filtración se seca a 120°C y se mide el valor de pérdida por calcinación a 570°C. Se hace referencia a la diferencia entre los dos valores de LOI como delta LOI (dLOI). En la sección de Ejemplos se describe un método para determinar la pérdida por calcinación y dLOI.

De acuerdo con un ejemplo, la cantidad de polímero libre en la fase acuosa de las partículas pigmentarias autoligantes inventiva está por debajo de 70 % en peso, preferentemente por debajo de 50 % en peso, más preferentemente por debajo de 30 % en peso, y con máxima preferencia por debajo de 25 % en peso, en base a la cantidad total de polímero agregado a la suspensión del material con contenido de carbonato de calcio.

15 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la densidad de carga de las partículas inventivas pigmentarias autoligantes está entre -100 y -5 $\mu\text{Eq/g}$, preferentemente entre -90 y -20 $\mu\text{Eq/g}$, más preferentemente entre -80 y -40 $\mu\text{Eq/g}$, y con máxima preferencia entre -75 y -60 $\mu\text{Eq/g}$.

20 Las partículas pigmentarias autoligantes inventivas pueden tener un área superficial específica de entre 0,1 y 200 m^2/g , con preferencia entre 1 y 25 m^2/g , más preferentemente entre 2 y 15 m^2/g , y con máxima preferencia entre 3 y 12 m^2/g , medido usando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277:2010.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes obtenible mediante el proceso inventivo se utiliza en aplicaciones de papel, plásticos, pinturas, recubrimientos, hormigón y/o agricultura, por ejemplo como material de relleno.

25 De acuerdo con un ejemplo de realización de la presente invención, la suspensión de partículas autoligantes obtenible mediante el proceso inventivo se utiliza en papel, por ejemplo, en un proceso de acabado en húmedo de una máquina de papel, preferentemente en aplicaciones de papel para cigarrillos, de tableros y/o revestimientos, o preferentemente como soporte para rotogravado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continua y/o flexografía y/o electrografía y/o superficies de decoración.

30 Otra aplicación es el recubrimiento de hojas de árboles y/o hojas de plantas para reducir la exposición a la luz solar y a UV de la superficie de las hojas.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un producto de papel que comprende las partículas pigmentarias autoligantes inventivas, donde las partículas pigmentarias comprenden partículas de material con contenido de carbonato de calcio que están al menos parcialmente recubiertas con un ligante polimérico aniónico que comprende al menos un polisacárido modificado y al menos un polímero catiónico.

35 De acuerdo con una realización, el producto de papel que comprende las partículas pigmentarias autoligantes inventivas tiene una calidad de rigidez superior en comparación con un producto de papel, donde las partículas pigmentarias autoligantes inventivas son reemplazadas por la misma cantidad de partículas de material que contienen carbonato de calcio. De acuerdo con una realización de la presente invención, la calidad de rigidez es al menos 5% superior, preferentemente al menos 7% superior, y más preferentemente al menos 10% superior en comparación con la calidad de rigidez de un producto de papel, donde las partículas pigmentarias autoligantes inventivas son reemplazadas por la misma cantidad de partículas de material con contenido de carbonato de calcio.

De acuerdo con un ejemplo de realización el papel que comprende las partículas pigmentarias autoligantes inventivas como material de relleno tiene una calidad de rigidez de al menos 0,25 mNm, preferentemente al menos 0,30 mNm a una carga de relleno de 20 % en peso.

45 Debe entenderse que las realizaciones ventajosas descritas con anterioridad con respecto al método inventivo para preparar partículas pigmentarias autoligantes también puede utilizarse para preparar o definir la suspensión inventiva y su utilización. En otras palabras, las realizaciones preferidas antes descritas y cualquiera de las combinaciones de estas realizaciones también pueden ser aplicadas a la suspensión inventiva y su utilización.

50 El alcance e interés de la invención serán mejor comprendidos en base a las siguientes figuras y ejemplos los cuales tienen el propósito de ilustrar ciertas realizaciones de la invención y son no limitativos.

Descripción de las figuras:

La Fig. 1 muestra los valores de retención relativos obtenidos para suspensiones de papel que comprenden las partículas pigmentarias de los Ejemplos 1, 3, y 11 como agentes de relleno, donde la pulpa se diluyó en agua corriente.

- 5 La Fig. 2 muestra los valores de retención relativos obtenidos para suspensiones de papel que comprenden las partículas pigmentarias de los Ejemplos 1, 3, y 11 como agentes de relleno, donde la pulpa se diluyó en filtrado transparente.

La Fig. 3 muestra la longitud de rotura de papel no revestido, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% y las partículas pigmentarias del Ejemplo 4 como agentes de relleno en diferentes cantidades.

- 10 La Fig. 4 muestra el índice de tracción de papel sin revestir, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% y las partículas pigmentarias del Ejemplo 4 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

La Fig. 5 muestra la absorción de energía por tracción de papel no recubierto, libre de madera, que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% y las partículas pigmentarias del Ejemplo 4 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

- 15 La Fig. 6 muestra el trabajo de desgarre progresivo de papel sin recubrir, libre de madera, que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% y las partículas pigmentarias del Ejemplo 4 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

La Fig. 7 muestra la unión interna (dirección z) de papel sin recubrir, libre de madera, que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% y las partículas pigmentarias del Ejemplo 4 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

- 20 La Fig. 8 muestra la calidad de rigidez de papel sin recubrir, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% y las partículas pigmentarias del Ejemplo 4 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

La Fig. 9 muestra el módulo de elasticidad de papel sin recubrir, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% y las partículas pigmentarias del Ejemplo 4 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

- 25 La Fig. 10 muestra la cantidad de auxiliar de retención requerido para suspensiones de papel que contienen Hydrocarb® HO ME – 67%, Hydrocarb® HO ME – 67% y un polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 1, las partículas pigmentarias del Ejemplo 3 como agentes de relleno.

La Fig. 11 muestra el índice de tracción de papel supercalandrado que contiene Hydrocarb® HO ME – 67%, Hydrocarb® HO ME – 67% y un polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 1, las partículas pigmentarias del Ejemplo 3 como agentes de relleno.

- 30 La Fig. 12 muestra la absorción de energía por tracción de papel supercalandrado que contiene Hydrocarb® HO ME – 67%, Hydrocarb® HO ME – 67% y un polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 1, las partículas pigmentarias del Ejemplo 3 como agentes de relleno.

La Fig. 13 muestra la unión interna de papel supercalandrado que contiene Hydrocarb® HO ME – 67%, Hydrocarb® HO ME – 67% y un polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 1, las partículas pigmentarias del Ejemplo 3 como agentes de relleno.

- 35 La Fig. 14 muestra la cantidad de polímero libre en suspensiones acuosas de partículas de carbonato de calcio autoligantes en comparación con la cantidad del polímero catiónico agregado.

La Fig. 15 muestra los valores de turbidez obtenidos para suspensiones de papel que contienen Hydrocarb® HO ME – 67% o las partículas pigmentarias de los Ejemplos 15 a 20 como agentes de relleno.

- 40 La Fig. 16 muestra los valores de turbidez obtenidos para suspensiones de papel que contienen Hydrocarb® HO ME – 67% o las partículas pigmentarias de los Ejemplos 21 a 25 como agentes de relleno.

La Fig. 17 muestra la longitud de rotura de papel sin recubrir, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% con y sin polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 27 con y sin polímero catiónico, y las partículas pigmentarias del Ejemplo 28 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

La Fig. 18 muestra el índice de tracción de papel sin recubrir, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% con y sin polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 27 con y sin polímero catiónico, y las partículas pigmentarias del Ejemplo 28 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

5 La Fig. 19 muestra la absorción de energía por tracción de papel sin recubrir, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% con y sin polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 27 con y sin polímero catiónico, y las partículas pigmentarias del Ejemplo 28 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

La Fig. 20 muestra la calidad de rigidez de papel sin recubrir, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% con y sin polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 27 con y sin polímero catiónico, y las partículas pigmentarias del Ejemplo 28 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

10 La Fig. 21 muestra la unión interna (dirección z) de papel sin recubrir, libre de madera que contiene Hydrocarb® HO ME – 67% con y sin polímero catiónico, las partículas pigmentarias del Ejemplo 27 con y sin polímero catiónico, y las partículas pigmentarias del Ejemplo 28 como agentes de relleno en cantidades diferentes.

Ejemplos

1. Métodos de medición

15 En lo que sigue, se describen los materiales y métodos de medición implementados en los ejemplos.

Viscosidad Brookfield

La viscosidad Brookfield de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes se midió 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.

20 Tamaño de Partícula

La distribución de partículas de las partículas de carbonato de calcio trituradas se midió usando un Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics, USA. La distribución del tamaño de partícula de las partículas pigmentarias autoligantes inventivas se midió usando un Mastersizer 2000 de la compañía Malvern Instruments Ltd, Inglaterra. El método y los instrumentos son conocidos por el experto en la técnica y son utilizados comúnmente para determinar el tamaño del grano de agentes de relleno y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa que comprende 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron usando un agitador a elevada velocidad y supersónicos.

Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

30 El contenido de sólidos de la suspensión (también conocido como “peso seco”) se determinó usando un Analizador de Humedad (Moisture Analyser) HR73 de la compañía Mettler–Toledo, Suiza, con los siguientes ajustes: temperatura de 120°C, interruptor automático 3, secado estándar, 5 a 20 g de suspensión.

Viscosidad intrínseca

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

Titulación de Polielectrolitos (PET)

40 El contenido de polielectrolitos en la suspensión acuosa se determinó usando un Memotitrator Mettler DL 55 equipado con un Phototrode DP 660 comercializado por Mettler–Toledo, Suiza. Las mediciones del contenido de polielectrolitos se llevaron a cabo pesando una muestra de la suspensión de carbonato de calcio en un recipiente de titulación y diluyendo dicha muestra con agua desionizada hasta lograr un volumen de aproximadamente 40 ml. Posteriormente, se agregaron lentamente 10 ml de cloruro de poli(N,N-dimetil–3,5-dimetilén–piperidinio) catiónico 0,01 M (PDDPC; obtenido de ACROS Organics, Bélgica) bajo agitación en el recipiente de titulación dentro de los 5 min y luego el contenido del recipiente se agitó durante otros 20 min. A continuación, la suspensión se filtró a través de un filtro de membrana mix-éster de 0,2 µm (Ø 47 mm) y se lavó con 5 ml de agua desionizada. El líquido filtrado así obtenido se diluyó con 5 ml de tampón de fosfato pH 7 (Riedel–de Haën, Alemania) y luego se agregó lentamente una solución 0,01 M de un polivinilsulfato de potasio (KPVs; obtenido de SERVA Feinbiochemica, Heidelberg) al líquido filtrado para titular el exceso de reactivo catiónico. El valor de referencia de la titulación fue

detectado mediante un Phototrode DP660, el cual se ajustó a 1200 hasta 1400 mV en agua desionizada, con anterioridad a dicha medición. El cálculo de la carga se llevó a cabo de acuerdo con la siguiente evaluación:

$$Q_{atro} = \frac{((V_{PDDPC} * t_{PDA}) - V_{KPVS}) * (-1000)}{E_P * Fk} \quad [\mu\text{Val/g}]$$

$$w_{atro} = - \frac{Q_{atro}}{K_{DM} * 100} \quad [\%]$$

- 5 Cálculo del peso de ejemplo óptimo:

$$E_P = \frac{60}{w_{DM} * K_{DM} * Fk}$$

Cálculo del peso de ejemplo adaptado para 4 ml de consumo:

$$E_{4ml} = \frac{E_1 * 6}{(10 - V_{KPVS,1})}$$

Abreviaturas

- 10 E_P = peso de la muestra [g]

w_{DM} = Contenido de agente dispersante en [%]

K_{DM} = Constante de agente dispersante [$\mu\text{Val} / 0,1 \text{ mg}$ de agente dispersante]

Fk = Contenido de sólidos [%]

V_{PDDPC} = Volumen PDDPC [ml]

- 15 V_{KPVS} = Volumen KPVS [ml]

t_{PDDPC} = Título PDDPC

E_{DM} = Peso del agente dispersante [mg]

Q = Carga [$\mu\text{Val/g}$]

w_{atro} = Atro del contenido de agente dispersante [%]

- 20 E_1 = Peso de las muestras de experimento a ser optimizado [g]

$V_{KPVS,1}$ = consumo experimental KPVS [ml] de experimento a ser optimizado

Método de pérdida por calcinación (LOI, siglas en inglés) y polímero libre

- 25 Para la medición de la pérdida por calcinación, las muestras de las suspensiones de material pigmentario autoligante se secaron en un microondas a aproximadamente 200 W durante alrededor de 75 min de modo que las muestras tuvieran una humedad máxima de aproximadamente 0,5 % en peso, en base al peso total del material en partículas. Posteriormente, las muestras deshidratadas fueron desaglomeradas usando un molino ultracentrífugo RETSCH (tipo ZM) con tamiz de 200 μm y rotor con 24 dientes. Se pesaron de 3 a 4 g de la muestra obtenida en un crisol de porcelana y se calentaron en un horno de mufla a aproximadamente 570 °C hasta masa constante. Después de enfriamiento en un desecador, el crisol de porcelana se pesó con el residuo obtenido. Los valores proporcionados en
- 30 la presente son el promedio de dos mediciones de muestras preparadas independientemente.

La pérdida por calcinación es una medición absoluta exhibida en porcentaje y calculada de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{LOI(pasta en suspensión)} = \frac{100 * (m_1 - m_2)}{m_1}$$

con

5 m_1 : masa de peso inicial [g]

m_2 : masa después de calentamiento hasta aproximadamente 570 °C en un horno de mufla [g]

10 Un alícuota de la pasta en suspensión se diluyó con agua desionizada hasta una concentración de 10 % en peso, en base al peso total de la pasta en suspensión. La suspensión se agitó durante 5 minutos. La suspensión se centrifugó con una centrífuga de laboratorio a 2600 g durante 15 minutos. La fase de agua superior se vertió y la torta sedimentada se secó en un microonda a aproximadamente 200 W durante alrededor de 75 min de modo que las muestras tuvieran un contenido máximo de humedad de aproximadamente 0,5 % en peso, en base al peso total del material en partículas. Posteriormente, las muestras secadas se desaglomeraron usando un molino ultracentrífugo RETSCH (tipo ZM) con tamiz de 200 µm y rotor que tiene 24 dientes. Se pesaron de 3 a 4 g de la muestra obtenida en un crisol de porcelana y se calentaron en un horno de mufla a aproximadamente 570 °C hasta masa constante.

15 Después del enfriamiento en un desecador, el crisol de porcelana se pesó con el residuo obtenido. Los valores proporcionados en la presente invención son el promedio de dos mediciones de muestras preparadas independientemente.

La pérdida por calcinación es una medición absoluta exhibida en porcentaje y calculada de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{LOI (Torta)} = \frac{100 * (m_1 - m_2)}{m_1}$$

20

con

m_1 : masa de peso inicial [g]

m_2 : masa después de calentamiento hasta aproximadamente 570 °C en un horno de mufla [g]

La cantidad de polímero libre puede calcularse de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ polímero libre} = 100 - \frac{\text{LOI(Torta)} - 0.6\%}{\text{LOI(pasta en susp.)} - 0.6\%} * 100$$

25

La pérdida por calcinación (LOI) del CCG original se encontró que era del 0,6% y esto se toma en cuenta mediante la substracción de los mismos 0,6%.

Medición del Índice de blancura (R457) y amarillez

30 Se determinó el índice de blancura y amarillez de acuerdo con la norma TAPPI T452 / ISO 247. Se determinó el brillo de acuerdo con DIN 54 502 / TAPPI 75.

Turbidez

Se midió la turbidez con un medidor de turbidez Hach Lange 2100AN IS Laboratory Turbidimeter y se realizó la calibración usando patrones de turbidez StabCal (patrones de formazina) de < 0,1, 20, 200, 1000, 4000, y 7500 NTU (Nephelometric Turbidity Units (Unidades de Turbidez Nefelométricas)).

35 Demanda Química de Oxígeno

Se midió la demanda química de oxígeno (COD, por sus siglas en inglés) de acuerdo con el método Lange (ISO 15705), según lo descrito en el documento emitido por HACH LANGE LTD, titulado "DOC042.52.20023.Nov08". Aproximadamente, se agregaron 2 ml de la fase líquida en una cubeta Lange CSB LCK 014, cubriendo un rango entre 1000 y 10000 mg/l y se calentaron en la cubeta cerrada durante dos horas a 148 °C en un termostato seco. Luego, esta suspensión se analizó de acuerdo con el Método Lange.

2. Ejemplos 1 a 11

Ejemplo 1 – GCC con CMC (ejemplo comparativo)

Un carbonato de calcio libre químico de Noruega, Molde, con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 0,8 μm y un valor d_{98} de 5,0 μm se empleó como carbonato de calcio triturado (GCC, por sus siglas en inglés). La superficie específica (BET) del carbonato de calcio triturado fue 7,5 m^2/g y la densidad de carga fue -24,8 $\mu\text{Eq/g}$. El GCC fue proporcionado en la forma de una torta de filtración que tiene un contenido de sólidos de 70,0 % en peso.

El ligante polimérico aniónico era una carboximetilcelulosa (CMC) que tenía un peso molecular de 90000 g/mol (No. 419273, disponible comercialmente de Sigma Aldrich, Alemania). La viscosidad intrínseca de la CMC era de 327 ml/g, y el grado de sustitución (grado de carboxilación) era de 0,7. La CMC se utilizó en forma de una solución acuosa que contenía 6 % en peso de CMC, en base a la cantidad total de la solución.

Se preparó una pasta en suspensión con un contenido de sólidos de 50,0 % en peso, en base a la cantidad total de la pasta en suspensión, a partir de la torta de filtración de GCC agregando 2,0 % en peso de CMC, en base al peso total del carbonato de calcio triturado seco.

La pasta en suspensión obtenida tenía una viscosidad Brookfield de 237 mPas. La distribución del tamaño de partícula de las partículas de pigmento, medido en un Sedigraph 5120, tenía una fracción de 88 % en peso más pequeña que 2 μm , y 61 % en peso más pequeña que 1 μm .

La pasta en suspensión obtenida se trituró en húmedo a temperatura ambiente. La trituración en húmedo de la pasta en suspensión se realizó en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 600 cm^3 a una velocidad de 2500 rpm y a una velocidad de flujo de 500 cm^3/min . 480 cm^3 (80%) de la cámara de trituración se cargó con perlas de trituración que tenían un diámetro de 0,6 - 1,0 mm (las perlas fundidas que consisten en 68% de baddeleyit y 32% de silicato amorfo). La pasta en suspensión se pasó cuatro veces por el molino.

El producto obtenido se analizó con respecto al tamaño de partícula, superficie específica (BET), brillantez, carga electroquímica (PET), y LOI (pérdida por calcinación). Las Tablas 2 y 3 sintetizan las propiedades de la pasta en suspensión obtenida y las partículas de pigmento contenidas en la misma.

Ejemplos 2 a 8 – GCC con CMC y poliDADMAC (ejemplos inventivos)

Se utilizó un carbonato de calcio libre químico de Noruega, Molde, que tenía una finura correspondiente a un valor d_{50} de 0,8 μm y un valor d_{98} de 5,0 μm como carbonato de calcio triturado (GCC, por sus siglas en inglés). La superficie específica (BET) del carbonato de calcio triturado era de 7,5 m^2/g y la densidad de carga era de -24,8 $\mu\text{Eq/g}$. El GCC fue proporcionado en la forma de una torta de filtración que tenía un contenido de sólidos de 70,0 % en peso.

El ligante polimérico aniónico era una carboximetilcelulosa (CMC) que tenía un peso molecular de 90 000 g/mol (No. 419273, disponible en el mercado de Sigma Aldrich, Alemania). La viscosidad intrínseca de la CMC era de 327 ml/g, y el grado de sustitución (grado de carboxilación) era de 0,7. La CMC se utilizó en forma de una solución acuosa que contenía 6 % en peso de CMC, en base a la cantidad total de la solución.

Se empleó PoliDADMAC como polímero catiónico (líquido Catiofast BP®, disponible comercialmente de BASF, Alemania) en forma de una solución que contenía 50% en peso de PoliDADMAC, en base al peso total de la solución.

En un primer paso, se preparó una pasta en suspensión con un contenido de sólidos de 50,0 % en peso, en base a la cantidad total de la pasta en suspensión, de la torta de filtración de GCC agregando 2,0 % en peso de CMC, en base a la cantidad total de la pasta en suspensión. En un segundo paso, se agregó poliDADMAC en diferentes cantidades, básicamente, en cantidades de 0,50 % en peso (Ejemplo 2), 1,00 % en peso (Ejemplos 3 y 5), 1,25 % en peso (Ejemplo 6), 1,50 % en peso (Ejemplo 7), 1,75 % en peso (Ejemplo 8), y 2,00 % en peso (Ejemplo 4), en base al peso total del carbonato de calcio triturado seco (ver además la Tabla 1).

Posteriormente, la pasta en suspensión obtenida se trituró en húmedo a temperatura ambiente. La trituración en húmedo de la pasta en suspensión se realizó en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que

tenía un volumen de 600 cm³ a una velocidad de 2500 rpm y a una velocidad de flujo de 500 cm³/min. 480 cm³ (80%) de la cámara de trituración se cargaron con perlas de trituración que tenían un diámetro de 0,6 – 1,0 mm (perlas fusionadas por fusión que consistían en 68% de baddeleyit (circonio) y 32% de silicato amorfo). La pasta en suspensión se pasó cuatro veces a través del molino.

- 5 Los productos obtenidos fueron analizados con respecto al tamaño de partícula, superficie específica (BET), brillo, carga electroquímica (PET), y LOI (pérdida por calcinación). Las Tablas 2 y 3 sintetizan las propiedades de las pastas aguadas obtenidas y las partículas pigmentarias autoligantes inventivas contenidas en las mismas.

Ejemplos 9 a 11 – GCC con CMC y almidón catiónico (ejemplos inventivos)

- 10 Un carbonato de calcio libre químico de Noruega, Molde, con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 0,8 µm y a un valor d_{98} de 5,0 µm se empleó como carbonato de calcio triturado (GCC). La superficie específica (BET) del carbonato de calcio triturado fue de 7,5 m²/g y la densidad de la carga fue de -24,8 µEq/g. El GCC se proporcionó en la forma de una torta de filtración que tenía un contenido de sólidos de 70,0 % en peso.

- 15 El ligante polimérico aniónico fue una carboximetilcelulosa (CMC) que tenía un peso molecular de 90000 g/mol (No. 419273, disponible comercialmente de Sigma Aldrich, Alemania). La viscosidad intrínseca de la CMC fue de 327 ml/g, y el grado de sustitución (grado de carboxilación) fue de 0,7. La CMC se empleó en forma de polvo seco.

0209 Como polímero catiónico, se empleó el almidón catiónico Cargill C*Bond (no. HR05947, disponible comercialmente de Cargill Deutschland GmbH, Alemania) en forma de polvo seco.

- 20 Se prepararon soluciones premezcladas de almidón y CMC con diferentes cantidades y relaciones de almidón catiónico y CMC, básicamente, 1,5 % en peso CMC y 0,5 % en peso de almidón (Ejemplo 9), 1,0 % en peso de CMC y 1,0 % en peso de almidón (Ejemplo 10), y 0,5 % en peso de CMC y 1,5 % en peso de almidón (Ejemplo 11 y 12), en base al peso total del carbonato de calcio triturado seco (ver además la Tabla 1). Dichas soluciones premezcladas fueron producidas disolviendo el almidón catiónico en agua y calentando la solución hasta 100°C. La solución de almidón se enfrió hasta temperatura ambiente, y se agregó la CMC en polvo. La solución se agitó a temperatura ambiente durante 30 a 60 min hasta disolverse la CMC.

- 25 Una pasta en suspensión con un contenido de sólidos de 50,0 % en peso, en base a la cantidad total de la pasta en suspensión, se preparó a partir de la torta de filtración de GCC agregando una solución premezclada de almidón y CMC.

- 30 Posteriormente, la pasta en suspensión obtenida se trituró en húmedo a temperatura ambiente. La trituración en húmedo de la pasta en suspensión se realizó en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tiene un volumen de 600 cm³ a una velocidad de 2500 rpm y a una velocidad de flujo de 500 cm³/min. 480 cm³ (80%) de la cámara de trituración se cargaron con perlas de trituración que tenían un diámetro de 0,6 – 1,0 mm (perlas fusionadas por derretimiento que consisten en 68% de baddeleyit (circonio) y 32% de silicato amorfo). La pasta en suspensión se pasó cuatro veces a través del molino.

- 35 Los productos obtenidos se analizaron con respecto al tamaño de partícula, superficie específica (BET), brillo, carga electroquímica (PET), y pérdida por calcinación (LOI). Las Tablas 2 y 3 sintetizan las propiedades de las pastas aguadas obtenidas y las partículas de pigmento contenidas en las mismas.

Tabla 1: Cantidades de ligante polimérico aniónico y polímeros catiónicos utilizados en los Ejemplos 1 a 11.

Ejemplo	CMC (% en peso)	PoliDADMAC (% en peso)	Almidón catiónico (% en peso)
1	2,0	–	–
2	2,0	0,50	–
3	2,0	1,00	–
4	2,0	1,00	–
5	2,0	1,25	–
6	2,0	1,50	–
7	2,0	1,75	–
8	2,0	2,00	–

Ejemplo	CMC (% en peso)	PoliDADMAC (% en peso)	Almidón catiónico (% en peso)
9	1,5	–	0,5
10	1,0	–	1,0
11	0,5	–	1,5

Tabla 2: Distribuciones del tamaño de partícula de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas de los Ejemplos 1 a 11

Ejemplo	Tamaño de partícula (Mastersizer 2000)		valor d_{50} (μm)	valor d_{98} (μm)
	< 2 μm (% en peso)	< 1 μm (% en peso)		
1	80	36	1,24	4
2	80	34	1,26	4
3	79	30	1,32	4
4	50	13	2,01	7
5	14	6	5,18	15
6	11	6	5,41	15
7	13	6	4,97	15
8	16	7	3,99	11
9	78	32	1,31	4
10	76	30	1,35	4
11	67	21	1,57	5

5 Tabla 3: Distribuciones del tamaño de partícula de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas de los Ejemplos 1 a 11.

	Ejemplos										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Área superficial específica (BET) (m^2/g)	5,2	5,1	5,0	4,9	4,8	4,6	4,6	4,9	5,8	5,6	5,3
Brillo R457 (%)	93,9	93,9	93,7	94,0	94,0	93,9	93,9	93,8	94,1	94,1	94,3
Densidad de carga (PET) ($\mu\text{Eq/g}$)	– 115	–93	–72	–55	–45	–30	–21	–24	–79	–62	–51
pasta en solución LOI (%)	3,2	4,2	4,3	4,3	4,3	4,6	4,9	5,4	3,2	3,3	3,1
torta LOI (%)	1,4	1,7	3,5	3,4	3,9	4,1	4,2	4,8	1,7	2,1	2,9
Polímero libre en solución (%)	69	69	22	24	11	13	16	13	58	44	8

Resultados de los Ejemplos 1 a 11

10 A partir de los detalles medidos, se puede recopilar que la densidad de la carga de las partículas pigmentarias autoligantes que comprenden el polímero catiónico poliDADMAC es linealmente reducida con la adición del polímero

catiónico. Se observa una tendencia similar para las partículas pigmentarias autoligantes que comprenden Cargill C*Bond como polímero catiónico.

Además, los resultados muestran que con cantidad en aumento de polímero catiónico, la cantidad de polímero total que es absorbida en la superficie de la partícula pigmentaria autoligante aumenta y la cantidad de polímero libre en la fase acuosa disminuye, respectivamente (ver la Tabla 3, últimas dos líneas).

Los valores R457 de brillo medidos para las partículas pigmentarias autoligantes producidas difieren apenas entre sí (ver la Tabla 3), lo que significa que la presencia del polímero catiónico sobre la superficie de autoadhesión no tiene impacto alguno sobre las propiedades ópticas de las partículas de pigmento.

3. Ejemplo 12 – Estudios de retención

Las partículas pigmentarias autoligantes del Ejemplo comparativo 1 y de los Ejemplos inventivos 3 y 11 se analizaron como agentes de relleno del papel en un estudio de retención dinámico usando el DFS 03 (BTG Müttek GmbH).

Las fibras de pulpa termomecánica (TMP) se utilizaron para el estudio de retención. La pulpa se diluyó en agua corriente la cual fue tratada con 0,057 g/l de un homopolímero de ácido poliácrico sódico que tiene un peso molecular de 3500 g/mol y una polidispersidad $D = 2,5$, o con líquido filtrado transparente, es decir, el agua que se utilizó en el molino de papel para la dilución de la pulpa. Se mezclaron 6,00 g/l fibras con 6,00 g/l de agente de relleno para obtener una consistencia de la pulpa de la mezcla de pulpa/ agente de relleno de 12,0 g/l como en la cabeza de máquina de una máquina de papel. El agente de relleno fue agregado dentro de un tiempo de agitación de 1 min mediante agitación de 10 s a 800 rpm, 10 s de agitación a 1200 rpm, 5 s de agitación a 1000 rpm, y 5 s de agitación a 800 rpm, donde después de 20 s se agregó el polvo especial Percol PBR 30 (disponible comercialmente de BASF, Alemania) en forma de solución al 0,2% como auxiliar de la retención. Después de 30 s adicionales, se abrió la válvula. Los ensayos se llevaron a cabo con diferentes concentraciones de auxiliar de retención, básicamente, con 250 g/t, 500 g/t, 750 g/t, 1000 g/t, 1500 g/t, 2000 g/t, y 3000 g/t. Se determinó la retención relativa midiendo la turbidez NTU del líquido filtrado transparente y de los líquidos filtrados de muestra con el transcurso del tiempo:

$$\text{Retención relativa } [\%] = \frac{T_0 - T_t}{T_0} \cdot 100\%$$

donde T_0 es la turbidez del líquido filtrado transparente y T_t es la turbidez del líquido filtrado de muestra en el momento t .

Los resultados de los estudios de retención se muestran en la Fig. 1 y 2, donde la Fig. 1 muestra los resultados para la pulpa que se diluyó en agua corriente y la Fig. 2 muestra los resultados para la pulpa que se diluyó en líquido filtrado transparente. Los valores de retención obtenidos para las partículas pigmentarias autoligantes inventivas de los Ejemplos 3 y 11 son muy buenos y significativamente mejores que aquellos del agente de relleno comparativo del Ejemplo 1.

4. Ejemplo 13 – Ensayo de propiedades de resistencia mecánica de papel sin recubrir, libre de madera que contiene las partículas pigmentarias inventivas como agente de relleno

Se utilizó pulpa de eucalipto (Jarilyptus) refinada a 30°SR como pulpa. Las partículas pigmentarias autoligantes del Ejemplo 4 se ensayaron como agentes de relleno de papel. Además, se ensayó Hydrocarb® HO ME – 67% como ejemplo comparativo. La suspensión de partículas pigmentarias se diluyó con agua hasta una concentración de 10 % en peso, en base a la cantidad total de la suspensión, y se desaglomeró con un agitador a velocidad elevada (Kinematica, Suiza).

Se diluyeron 60 g de pulpa (seca) en 10 dm³ de agua corriente, y luego la suspensión de partículas pigmentarias a ser ensayada se agregó en una cantidad de modo de obtener el contenido de agente de relleno total deseado en base al peso final del papel. La suspensión obtenida se agitó durante 30 min. Posteriormente se agregó 0,06 % (en base al peso seco) de una poliácridamida (Polymin 1530, disponible comercialmente de BASF, Alemania) como un auxiliar de retención y se formaron hojas de 78 g/m² usando el formador de hojas de mano Rapid-Köthen. Cada hoja se secó usando el secador Rapid-Köthen.

El contenido de agente de relleno en las hojas elaboradas a mano se determinó quemando un cuarto de una hoja elaborada a mano seca en un horno de mufla calentado hasta 570 °C. Después de completarse el quemado, el residuo fue transferido en un desecador y se dejó enfriar. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente, se midió el

peso del residuo y la masa se relacionó con el peso inicialmente medido de la hoja elaborada a mano de cuarto seca. El contenido de agente de relleno en los ejemplos era entre 18 y 30 %.

Las propiedades de resistencia mecánica de las hojas elaboradas a mano se caracterizaron después del secado de las hojas elaboradas a mano mediante

- 5 la longitud de rotura de acuerdo con ISO 1924-2,
el índice de tracción de acuerdo con ISO 1924-2,
la absorción de energía por tracción de acuerdo con ISO 1924-2,
el trabajo de desgarre progresivo de acuerdo con ISO 53115,
la unión interna (dirección z) de acuerdo con SCAN-P80:98 / TAPPI T541,
- 10 la calidad de rigidez de acuerdo con ISO 53123-1, y
el módulo de elasticidad de acuerdo con ISO 53123-1.

Las Figuras 3 a 9 muestran las propiedades mecánicas de las hojas elaboradas a mano ensayadas. La información muestra que el uso de las partículas pigmentarias autoligantes de la presente invención permite incrementar la carga de relleno de aproximadamente 22% a aproximadamente 28%, es decir en aproximadamente 6%, sin afectar la resistencia mecánica del papel. En el caso de la unión interna (Fig. 7), el efecto es aun más pronunciado y un contenido de relleno aun más alto sería posible. Se destaca especialmente el efecto positivo de las partículas pigmentarias autoligantes inventivas sobre la calidad de rigidez (Fig. 8) y el módulo de elasticidad (Fig. 9) del papel. En particular, una buena calidad de rigidez es una propiedad importante en grados de papel sin recubrimiento libre de madera tal como papel de copiadora.

20 **5. Ejemplo 14 – Ensayo de propiedades de resistencia mecánica de papel supercalandrado (SC) que contiene las partículas pigmentarias inventivas como agente de relleno**

Se utilizaron pulpa termomecánica (TMP) 85% y pulpa Kraft de Pino (15%) refinada a 27 °SR (Schopper-Riegler) para el estudio de las hojas de prueba. La mezcla de la pulpa termomecánica y la pulpa kraft de pino tenía 80°SR. Las partículas pigmentarias autoligantes del Ejemplo 3 se ensayaron como agentes de relleno de papel. Además, las partículas del Ejemplo 1, Hydrocarb® HO ME – 67%, y Hydrocarb® HO ME – 67%, donde se agregaron 0,8 % en peso de almidón catiónico (Cargill C*Bond, no. HR05947, disponible comercialmente de Cargill Deutschland GmbH, Alemania) a la suspensión de fibras, en base al peso total de las fibras secas, se analizaron como ejemplos comparativos. Las suspensiones de partículas pigmentarias se diluyeron con agua hasta una concentración de 10 % en peso, en base a la cantidad total de la suspensión, y se desaglomeraron con un agitador a velocidad elevada (Kinematica, Suiza).

Se diluyeron 60 g de mezcla de pulpa (seca) en 10 dm³ de agua corriente. En un ejemplo comparativo, 0,8 % en peso de almidón catiónico (Cargill C*Bond, no. HR05947, disponible comercialmente de Cargill Deutschland GmbH, Alemania), en base al peso total de las fibras secas, se agregaron a la suspensión de fibras y la suspensión se agitó durante 15 min. Luego, la suspensión de partículas pigmentarias se agregó en una cantidad de modo de obtener el contenido de agente de relleno total deseado en base al peso final del papel. La suspensión se agitó durante 30 minutos, y posteriormente se agregó el auxiliar de la retención el polvo especial Percol PBR 30 (disponible comercialmente de BASF, Alemania) en las cantidades proporcionadas en la Tabla 4 que aparece a continuación, y se formaron hojas de 52 g/m² usando el formador de hojas de prueba Rapid-Köthen. Cada hoja se secó usando el secador Rapid-Köthen. Las hojas se calandrarón con una máquina de calandrado Voith hasta 0.95 – 1.05 PPS de rugosidad.

Tabla 4: Cantidad de auxiliar de la retención agregado

Agente de relleno	Cantidad de auxiliar de retención agregado a un contenido de agente de relleno 37% [% en peso, en base al peso seco]	Cantidad de auxiliar de retención agregado a un contenido de agente de relleno 42% [% en peso, en base al peso seco]
Ejemplo 1	0,13 %	0,29 %
Ejemplo 3	0,036 %	0,073 %

El contenido de agente de relleno en las hojas de prueba se determinó quemando un cuarto de la hoja de prueba calandrada en un horno de mufla calentado hasta 570 °C. Después de completarse el quemado, el residuo fue transferido a un desecador y se dejó enfriar. Cuando se alcanzó temperatura ambiente, se midió el peso del residuo y la masa se relacionó con el peso inicialmente medido del cuarto de la hoja de prueba seca. El contenido de agente de relleno en los ejemplos fue de 37 o 42%.

La carga aniónica reducida de las partículas pigmentarias autoligantes inventivas redujo la demanda de polímero de retención en la fabricación de hojas de papel a mano (ver Fig. 10). Las propiedades mecánicas de las hojas de prueba analizadas se muestran en la Fig. 11 a 13. Todas las hojas de prueba con las partículas pigmentarias autoligantes inventivas mostraron un aumento de la tracción de la hoja y una unión interna mejorada en comparación con Hydrocarb® HO ME – 67%, y Hydrocarb® HO ME – 67% con adición de 0,8 % en peso de almidón catiónico, en base al peso total de las fibras secas. En particular, el uso de las partículas pigmentarias del Ejemplo 3 como agente de relleno conduce a un aumento del índice de tracción y de la unión interna de aproximadamente 20% en comparación con el agente de relleno Hydrocarb® HO ME – 67% (ver Fig. 11 y 13).

6. Ejemplos 15 a 20

Un carbonato de calcio libre químico de Noruega, Molde, que tiene una finura correspondiente a un valor d_{50} de 0,8 μm y a un valor de d_{98} de 5,0 μm se empleó como carbonato de calcio triturado (GCC). La superficie específica (BET) del carbonato de calcio triturado fue de 7,5 m^2/g y la densidad de la carga fue de -24,8 $\mu\text{Eq/g}$. El GCC se proporcionó en la forma de una torta de filtración que tiene un contenido de sólidos de 70,0 % en peso.

Se emplearon diferentes tipos de carboximetilcelulosa (CMC) que tienen diferentes pesos moleculares como ligantes poliméricos aniónicos (Finnfix 2 (peso molecular más bajo), Finnfix 5, Finnfix 10, Finnfix 30, Finnfix 150, y Finnfix 300 (peso molecular más alto), disponible comercialmente de CP Kelco, U.S.A.). La viscosidad intrínseca de la CMC era de 90 a 300 ml/g , y el grado de sustitución (grado de carboxilación) fue de 0,7. La CMC se utilizó en forma de una solución acuosa que contenía 3–6 % en peso de CMC, en base a la cantidad total de la solución.

Como polímero catiónico se empleó PoliDADMAC (Catiofast BP® líquido, disponible comercialmente de BASF, Alemania) en forma de una solución que contenía 50 % en peso de PoliDADMAC, en base al peso total de la solución.

En un primer paso, una pasta en suspensión con un contenido de sólidos de 50,0 % en peso, en base a la cantidad total de la pasta en suspensión, se preparó a partir de la torta de filtración de GCC agregando agua y 2,0 % en peso de los diferentes tipos de CMC, en base a la cantidad total del GCC seco, básicamente Finnfix 2 (Ejemplo 15), Finnfix 5 (Ejemplo 16), Finnfix 10 (Ejemplo 17), Finnfix 30 (Ejemplo 18), Finnfix 150 (Ejemplo 19), y Finnfix 300 (Ejemplo 20) (ver también la Tabla 5 a continuación). En un segundo paso, se agregó poliDADMAC en una cantidad de 0,8 % en peso, en base a la cantidad total del GCC seco.

Posteriormente, la pasta en suspensión obtenida se trituró en húmedo a temperatura ambiente. La trituración en húmedo de la pasta en suspensión se realizó en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 600 cm^3 a una velocidad de 2500 rpm y a una velocidad de flujo de 500 cm^3/min . 480 cm^3 (80%) de la cámara de trituración se llenó con perlas de trituración que tenían un diámetro de 0,6 – 1,0 mm (perlas fusionadas por derretimiento que consisten en 68% de baddeleyit (circonio) y 32% de silicato amorfo). En caso necesario, el contenido de sólidos se ajustó durante la trituración para evitar el bloqueo del molino. La trituración se llevó a cabo hasta que más del 73 al 77% de las partículas lograron un tamaño de partícula de menos de 1 μm según lo determinado por Sedigraph 5120.

Tabla 5: Cantidades y tipo de ligante polimérico aniónico y polímeros catiónicos empleados en los ejemplos 15 a 20.

Ejemplo	tipo de CMC	CMC (% en peso)	PoliDADMAC (% en peso)
15	Finnfix 2	2,0	0,8
16	Finnfix 5	2,0	0,8
17	Finnfix 10	2,0	0,8
18	Finnfix 30	2,0	0,8
19	Finnfix 150	2,0	0,8
20	Finnfix 300	2,0	0,8

Resultados

Los productos obtenidos fueron analizados con respecto al tamaño de partícula, superficie específica (BET), brillo, carga electroquímica (PET), y pérdida por calcinación (LOI, por sus siglas en inglés). Las Tablas 6 y 7 sintetizan las propiedades de las pastas aguadas obtenidas y las partículas de pigmento contenidas en las mismas.

Tabla 6: Distribución del tamaño de partícula de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas de los Ejemplos 15 a 20

Ejemplo	Tamaño de Partícula (Mastersizer 2000)		valor d_{50} (μm)	valor d_{98} (μm)
	< 2 μm (% en peso)	< 1 μm (% en peso)		
15	59	8	1,8	4
16	50	7	2,0	5
17	70	17	1,6	4
18	68	22	1,6	5
19	75	30	1,4	4
20	70	28	1,4	6

Tabla 7: Distribución del tamaño de partícula de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas de los Ejemplos 15 a 20.

	Ejemplos					
	15	16	17	18	19	20
Área superficial específica (BET) (m^2/g)	8,3	6,7	5,7	5,8	5,4	5,5
Densidad de carga (PET) ($\mu\text{Eq/g}$)	-74	-71	-78	-75	-74	-78
LOI pasta aguada (%)	3,7	3,7	3,1	3,1	3,1	3,3
LOI torta (%)	3,0	2,8	2,5	2,6	2,4	2,5
Polímero libre en solución (%)	23	29	24	20	23	30

A partir de los detalles medidos, se puede concluir que la densidad de la carga de las partículas pigmentarias autoligantes está entre -70 y -80 $\mu\text{Eq/g}$ y solamente varía ligeramente dependiendo del peso molecular de la CMC empleada. El polímero libre en la solución se encontró que estaba por debajo de 30% para cada uno de los Ejemplos 15 a 20.

7. Ejemplos 21 a 25

Un carbonato de calcio libre químico de Noruega, Molde, que tiene una finura correspondiente a un valor d_{50} de 0,8 μm y un valor de d_{98} de 5,0 μm se empleó como carbonato de calcio triturado (GCC). La superficie específica (BET) del carbonato de calcio triturado fue de 7,5 m^2/g y la densidad de carga fue de -24,8 $\mu\text{Eq/g}$. El GCC fue proporcionado en la forma de una torta de filtración que tiene un contenido de sólidos de 70,0 % en peso

El ligante polimérico aniónico era una carboximetilcelulosa (CMC) que tenía una viscosidad intrínseca de la CMC era 135 ml/g, y el grado de sustitución (grado de carboxilación) fue de 0,7. La CMC se empleó en forma de una solución acuosa que contenía 6% en peso de CMC, en base a la cantidad total de la solución.

Como polímero catiónico se empleó PoliDADMAC (Catiofast BP® líquido, disponible comercialmente de BASF, Alemania) en forma de una solución que contenía 50% en peso de PoliDADMAC, en base al peso total de la solución.

En un primer paso, una pasta en suspensión con un contenido de sólidos de 50,0 % en peso, en base a la cantidad total de la pasta en suspensión, se preparó a partir de la torta de filtración de GCC agregando agua y 2,0 % en peso de CMC, en base a la cantidad total del GCC seco. En un segundo paso, se agregó poliDADMAC en diferentes cantidades, básicamente, en cantidades de 0,4 % en peso (Ejemplo 22), 0,6 % en peso (Ejemplo 23), 1,0 % en peso (Ejemplo 24), y 1,2 % en peso (Ejemplo 25), en base a la cantidad total del GCC seco. En el Ejemplo 21, no se agregó poliDADMAC.

Posteriormente, la pasta en suspensión obtenida se trituró en húmedo a temperatura ambiente. La trituración en húmedo de la pasta en suspensión se realizó en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tiene un volumen de 600 cm³ a una velocidad de 2500 rpm y a una velocidad de flujo de 500 cm³/min. 480 cm³ (80%) de la cámara de trituración se cargó con perlas de trituración que tenían un diámetro de 0,6 – 1,0 mm (perlas fusionadas por derretimiento que consisten en 68% de baddeleyit (circonio) y 32% de silicato amorfo). En caso necesario, el contenido de sólidos se ajustó durante la trituración para evitar el bloqueo del molino. La trituración se llevó a cabo hasta que más del 73 al 77% de las partículas tenía un tamaño de partícula de menos de 1 µm según lo determinado por Sedigraph 5120.

Tabla 8: Cantidades y tipos de ligante polimérico aniónico y polímeros catiónicos empleados en los Ejemplos 21 a 25.

Ejemplo	CMC (% en peso)	PoliDADMAC (% en peso)
21	2,0	0,0
22	2,0	0,4
23	2,0	0,6
24	2,0	1,0
25	2,0	1,2

Resultados

Los productos obtenidos fueron analizados con respecto al tamaño de partícula, superficie específica (BET), brillo, carga electroquímica (PET), y pérdida por calcinación (LOI, por sus siglas en inglés). Las Tablas 9 y 10 sintetizan las propiedades de las pastas aguadas obtenidas y las partículas de pigmento contenidas en las mismas.

Tabla 9: Distribución del tamaño de partícula de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas de los Ejemplos 21 a 25.

Ejemplo	Tamaño de partícula (Mastersizer 2000)		valor d_{50} (µm)	valor d_{98} (µm)
	< 2 µm (% en p.)	< 1 µm (% en p.)		
21	88	45	1,1	4
22	78	34	1,3	5
23	73	29	1,4	5
24	39	3	2,3	6
25	22	6	3,3	6

Tabla 10: Distribución del tamaño de partícula de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas de los Ejemplos 21 a 25

	Ejemplos				
	21	22	23	24	25
Área de superficie específica (BET) (m ² /g)	9,0	6,3	6,3	6,5	7,8
Densidad de carga (PET) (μEq/g)	-102	-88	-79	-60	-54
LOI pasta aguada (%)	2,8	3,2	3,5	3,6	3,8
LOI torta (%)	0,9	1,5	2,1	3,0	3,3
Polímero libre en solución (%)	86	65	48	19	16

A partir de los detalles medidos, se puede concluir que la densidad de carga de las partículas pigmentarias autoligantes es linealmente reducida con el aumento de la cantidad de polímero catiónico. Como se muestra en la Fig. 14 la cantidad de polímero libre en la solución es también reducida con el aumento de la cantidad de polímero catiónico y alcanza una meseta de alrededor de 15 a 20% de polímero libre en una cantidad de polímero catiónico de más del 0,6 % en peso, en base a la cantidad de GCC seco.

8. Ejemplo 26 – Estudios de retención

Las partículas pigmentarias autoligantes de los Ejemplos 15 a 25 fueron analizadas como agentes de relleno de papel en un estudio de retención dinámico. Además, se analizó Hydrocarb® HO ME – 67% como ejemplos comparativos.

Las fibras empleadas para el estudio de retención comprendían 85% de pulpa termomecánica (TMP) y 15% de pulpa kraft de pino. La pulpa se diluyó en agua corriente la cual fue tratada con 0,057 g/l de un homopolímero de ácido poliacrílico sódico que tiene un peso molecular de 3500 g/mol y una polidispersidad D = 2,5, o con líquido filtrado transparente, es decir, el agua que se utilizó en el molino de papel para la dilución de la pulpa. Se mezclaron 5,5 g/l de fibras con 5,5 g/l de agente de relleno para obtener una consistencia de la pulpa de la mezcla de pulpa / agente de relleno de 11,0 g/l como en la caja de cabeza de la máquina de papel. El agente de relleno se agregó dentro de un tiempo de agitación de 1 min mediante agitación por 10 s a 800 rpm, 10 s de agitación a 1200 rpm, 5 s de agitación a 1000 rpm, y 5 s de agitación a 800 rpm, donde después de 20 s se agregó un polvo especial Percol PBR 30 (disponible comercialmente de BASF, Alemania) en forma de solución al 0,2% como auxiliar de la retención. Después de 30 s adicionales, la válvula se abrió. Los ensayos se llevaron a cabo sin auxiliar de retención y diferentes concentraciones de auxiliar de la retención, básicamente con 250 g/t, 500 g/t, 750 g/t, 1000 g/t, y 1500 g/t.

La retención relativa se determinó midiendo la turbidez NTU del líquido filtrado transparente y los filtrados de muestra con el transcurso del tiempo:

$$\text{Retención relativa } [\%] = \frac{T_0 - T_t}{T_0} \cdot 100\%$$

donde T₀ es la turbidez del líquido filtrado transparente y T_t es la turbidez del líquido filtrado de la muestra en el momento t.

Los resultados de los estudios de retención son mostrados en las Fig. 15 y 16. Los valores de retención obtenidos para las partículas pigmentarias autoligantes de los Ejemplos 15 a 25 estaban en la mayoría de los casos por debajo de aquellos del agente de relleno comparativo Hydrocarb® HO ME – 67% aunque aun eran aceptables. Puede concluirse a partir de la Fig. 15 que los valores de retención de las partículas autoligantes de los Ejemplos 15 a 20 difieren dependiendo del peso molecular de la CMC; cuanto más bajo es el peso molecular de la CMC, mejor es la retención. La Figura 16 muestra que el valor de retención de las partículas autoligantes de los Ejemplos 21 a 25 aumenta con el aumento de la cantidad de polímero catiónico.

9. Ejemplos 27 y 28

Ejemplo 27 – GCC con CMC (ejemplo comparativo)

Un carbonato de calcio libre químico de Noruega, Molde, que tiene una finura correspondiente a un valor d_{50} de 0,8 μm y un valor d_{98} de 5,0 μm se empleó como carbonato de calcio triturado (GCC). La superficie específica (BET) del carbonato de calcio triturado fue de 7,5 m^2/g y la densidad de carga fue de -24,8 $\mu\text{Eq/g}$. El GCC fue proporcionado en la forma de una torta de filtración que tiene un contenido de sólidos de 83,0 % en peso.

- 5 El ligante polimérico aniónico era una carboximetilcelulosa (CMC) con una viscosidad intrínseca de la CMC que era de 135 ml/g , y el grado de sustitución (grado de carboxilación) fue de 0,7. La CMC se utilizó en forma de una solución acuosa que contenía 6 % en peso de CMC, en base a la cantidad total de la solución.

10 Una solución premezclada de CMC se preparó disolviendo 31 g de CMC en 1,4 kg de agua bajo agitación vigorosa. Después de 30 min de agitación, la solución de CMC premezclada se agregó a 4,8 kg de la torta de filtración Hydrocarb® HO-ME. La mezcla fue dispersada con un agitador de disolución a 2000 – 4000 rpm.

15 Posteriormente, la pasta en suspensión obtenida se trituró en húmedo a temperatura ambiente. La trituración en húmedo de la pasta en suspensión se realizó en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 600 cm^3 a una velocidad de 2500 rpm y a una velocidad de flujo de 500 cm^3/min . 480 cm^3 (80%) de la cámara de trituración se cargó con perlas de trituración que tenían un diámetro de 0,6 - 1,0 mm (perlas fusionadas por derretimiento que consisten en 68% de baddeleyit (circonio) y 32% de silicato amorfo). La trituración se llevó a cabo hasta que más del 60% de las partículas tuvieron un tamaño de partícula de menos de 1 μm según lo determinado por Sedigraph 5120.

Ejemplo 28 – GCC con CMC y almidón catiónico (ejemplo inventivo)

20 Como polímero catiónico, se empleó un almidón catiónico (Cargill C*Bond, no. HR05947, disponible comercialmente de Cargill Deutschland GmbH, Alemania) en forma de polvo seco.

Se preparó una solución premezclada de almidón catiónico disolviendo 16 g del almidón catiónico en 2,25 kg de agua y calentando la suspensión obtenida hasta 95°C durante una hora. Posteriormente, la solución de almidón catiónico se mezcló con las partículas obtenidas en el Ejemplo 27.

25 La pasta en suspensión obtenida fue desaglomerada haciendo pasar la pasta en suspensión tres veces a través de un homogenizador (Megatron, Kinematica, Suiza) a temperatura ambiente.

10. Ejemplo 29 – Ensayo de propiedades de resistencia mecánica de papel sin recubrir, libre de madera que contiene las partículas pigmentarias inventivas como agente de relleno

30 Se empleó pulpa de eucalipto (Jarilyptus) refinada hasta 30 °SR como pulpa. La pasta en suspensión de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas en el Ejemplo inventivo 28 se analizó como agente de relleno de papel. Además, una pasta en suspensión de Hydrocarb® HO ME – 67% que tenía un contenido de sólidos de 67% en peso, en base a la cantidad total de la suspensión, se analizó como ejemplo comparativo, así como también la pasta en suspensión de las partículas obtenidas en el Ejemplo comparativo 27. Adicionalmente, se prepararon las pastas aguadas de Hydrocarb® HO ME – 67% y del Ejemplo 28 con almidón catiónico, donde la cantidad de almidón fue de 1,5 % en peso, en base a la cantidad total de GCC seco.

35 Se diluyeron 60 g de pulpa (seca) en 10 dm^3 de agua corriente, y luego la suspensión de partículas pigmentarias a ser analizada se agregó en una cantidad de modo de obtener el contenido deseado de agente de relleno total en base al peso final del papel. La suspensión obtenida se agitó durante 30 min. Posteriormente se agregó 0,06 % (en base al peso seco) de una poliacrilamida (Polymin 1530, disponible comercialmente de BASF, Alemania) como un auxiliar de la retención y se formaron hojas de 78 g/m^2 usando el formador de hojas de prueba Rapid-Köthen. Cada hoja se secó usando el secador Rapid-Köthen.

45 El contenido de agente de relleno en las hojas de prueba se determinó quemando un cuarto de una hoja de prueba seca en un horno de mufla calentado hasta 570 °C. Después de completarse el quemado, el residuo fue transferido a un desecador y se dejó enfriar. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente, se midió el peso del residuo y la masa se relacionó con el peso inicialmente medido del cuarto de hoja de prueba seca. El contenido de agente de relleno en los ejemplos era de entre 18 y 31 %.

Las propiedades de resistencia mecánica de las hojas de prueba se caracterizaron después del secado de las hojas de prueba mediante la longitud de rotura de acuerdo con ISO 1924-2,

el índice de tracción de acuerdo con ISO 1924-2,

la absorción de energía por tracción de acuerdo con ISO 1924-2,

el trabajo de desgarre progresivo de acuerdo con ISO 53115,

la unión interna (dirección z) de acuerdo con SCAN-P80:98 / TAPPI T541,

la calidad de rigidez de acuerdo con ISO 53123-1, y

el módulo de elasticidad de acuerdo con ISO 53123-1.

- 5 Las Figuras 17 a 21 muestran las propiedades mecánicas de las hojas de prueba ensayadas. Las hojas de prueba sin almidón catiónico, es decir, las hojas de prueba que contienen Hydrocarb® HO ME – 67% o las partículas del Ejemplo 28 como agente de relleno, muestran las propiedades de resistencia mecánica más baja. La adición de almidón catiónico a la suspensión del papel puede mejorar la resistencia mecánica ligeramente. Sin embargo, el uso de las partículas autoligantes inventivas como agente de relleno mejora enormemente las propiedades de
- 10 resistencia mecánica de las hojas de prueba ensayadas a niveles de agente de relleno de alrededor del 20%. Los datos muestran además que el uso de las partículas pigmentarias autoligantes de la presente invención permite aumentar la carga de agente de relleno entre aproximadamente 22% y aproximadamente 27 a 28%, es decir en aproximadamente 5 a 6%, sin afectar la resistencia mecánica del papel. Se destaca especialmente el efecto positivo de las partículas pigmentarias autoligantes inventivas sobre la calidad de rigidez (Fig. 20) del papel. En particular,
- 15 una buena calidad de rigidez es una propiedad importante en los grados de papel sin recubrimiento, libre de madera, tal como papel de copiadora.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar partículas pigmentarias autoligantes que comprende los siguientes pasos:
 - a) proporcionar una suspensión que comprende al menos un material que contiene carbonato de calcio,
 - b) proporcionar un ligante polimérico aniónico, en donde dicho ligante comprende al menos un polisacárido modificado,
 - c) proporcionar al menos un polímero catiónico, en donde el al menos un polímero catiónico del paso c) se selecciona del grupo que consiste en poliaminas, polietileniminas, poliacrilamidas, resinas de epiclorhidrina catiónicas, cloruro de polidialildimetilamonio, almidón catiónico, goma guar catiónica y mezclas de los mismos,
 - d) mezclar la suspensión del paso a) y el ligante del paso b), y
 - e) triturar la suspensión mezclada del paso d),donde el al menos un polímero catiónico del paso c)
 - (i) se mezcla en el paso d) con la suspensión del paso a) y el ligante del paso b), y/o
 - (ii) se mezcla con la suspensión obtenida después del paso de trituración e), y la mezcla obtenida es desaglomerada.
- en donde el ligante del paso b) se añade en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco,
- el al menos un polímero catiónico del paso c) se añade en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, en base al peso total del material que contienen carbonato de calcio, y
- el paso de trituración e) se realiza hasta que la fracción de las partículas pigmentada autoligantes tengan un tamaño de partícula de menos de 2 µm sea mayor del 20% en peso, en base al peso total de las partículas pigmentadas, según se mide con un Mastersizer 2000.
2. El proceso de la reivindicación 1, donde en el paso d) la suspensión del paso a) es, en un primer paso, mezclada con el ligante del paso b), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el al menos un polímero catiónico del paso c).
3. El proceso de la reivindicación 2, donde en el primer paso la suspensión del paso a) se mezcla con una primera parte del ligante del paso b), la mezcla obtenida se tritura y luego se mezcla con la parte remanente del ligante del paso b).
4. El proceso de la reivindicación 1, donde en el paso d) el ligante del paso b) es, en un primer paso, mezclado con el polímero catiónico del paso c), y luego, en un segundo paso, se mezcla con la suspensión del paso a).
5. El proceso de la reivindicación 1, donde en el paso d) la suspensión del paso a) se mezcla con el ligante del paso b) y el polímero catiónico del paso c) en un paso.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero catiónico se agrega en una cantidad tal que la densidad de carga de las partículas pigmentarias autoligantes obtenidas es inferior en comparación con partículas pigmentarias autoligantes que no contienen el polímero catiónico, preferentemente el polímero catiónico se agrega en una cantidad tal que la densidad de carga de la partícula pigmentaria autoligante obtenida está entre -100 y -5 µEq/g, preferentemente entre -80 y -10 µEq/g, y más preferentemente entre -70 y -15 µEq/g.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un material que contiene carbonato de calcio se selecciona entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, agentes de relleno basados en carbonatos de calcio mixtos, o sus mezclas, preferentemente el al menos un material que contiene carbonato de calcio es carbonato de calcio, y más preferentemente carbonato de calcio triturado.
8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un material que contiene carbonato de calcio del paso a) se proporciona en forma de partículas que tienen un valor de diámetro de partícula

medio ponderado d_{50} de 0,1 a 100 μm , con preferencia entre 0,1 y 80 μm , más preferentemente entre 0,5 y 50 μm , y con máxima preferencia entre 5,0 y 25 μm .

- 5 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un material que contiene carbonato de calcio se proporciona en forma de partículas que tienen un área de superficie específica de entre 0,1 y 200 m^2/g , con preferencia entre 1 y 25 m^2/g , más preferentemente entre 2 y 15 m^2/g , y con máxima preferencia entre 3 y 12 m^2/g .
- 10 10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la suspensión del paso a) tiene un contenido de sólidos de al menos 1 % en peso, con preferencia entre 1 y 90 % en peso, más preferentemente entre 5 y 85 % en peso, aun más preferentemente entre 20 y 75% en peso, y con máxima preferencia entre 45 y 65 % en peso, en base al peso total de la suspensión.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o un derivado de carboximetil hidroxipropilo y/o un derivado de carboximetil hidroxietilo de un polisacárido, preferentemente una carboximetilcelulosa, un almidón aniónico, un guar aniónico, o sus mezclas.
- 15 12. El proceso de la reivindicación 11, donde el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el rango entre 0,4 y 2,0, 0,5 y 1,8, 0,6 y 1,6, o 0,7 y 1,5.
13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ligante del paso b) es una carboximetilcelulosa, preferentemente que tiene una viscosidad intrínseca en el rango entre 5 y 500 ml/g , con preferencia entre 10 y 400 ml/g , y más preferentemente entre 20 y 350 ml/g .
- 20 14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ligante del paso b) está en forma de una solución o material seco, preferentemente en forma de una solución que tiene una concentración de ligante de 1 a 70 % en peso, con preferencia entre 2 y 30 % en peso, más preferentemente entre 3 y 15 % en peso, y con máxima preferencia entre 4 y 10 % en peso, en base al peso total de la solución.
- 25 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ligante del paso b) se agrega en una cantidad entre 0,005 y 15 % en peso, más preferentemente entre 0,01 y 10 % en peso, y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.
- 30 16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un polímero catiónico del paso c) está en forma de una solución o material seco, preferentemente en forma de una solución acuosa que tiene una concentración entre 1 y 70 % en peso, con preferencia entre 2 y 55 % en peso, más preferentemente entre 5 y 50 % en peso, y con máxima preferencia entre 30 y 50 % en peso, en base al peso total de la solución.
17. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un polímero catiónico del paso c) se agrega en una cantidad entre 0,005 y 15 % en peso, más preferentemente entre 0,01 y 10 % en peso, y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en peso o entre 0,5 y 2,5 % en peso, en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.
- 35 18. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el paso de trituración e) se lleva a cabo a una temperatura entre 5 y 110°C, entre 10 y 100°C, entre 15 y 80°C, o entre 20°C y 25°C.
19. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el paso de trituración e) se lleva a cabo en forma continua o discontinua, preferentemente en forma continua.
- 40 20. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el proceso comprende además un paso de concentrar la suspensión obtenida de las partículas pigmentarias autoligantes.

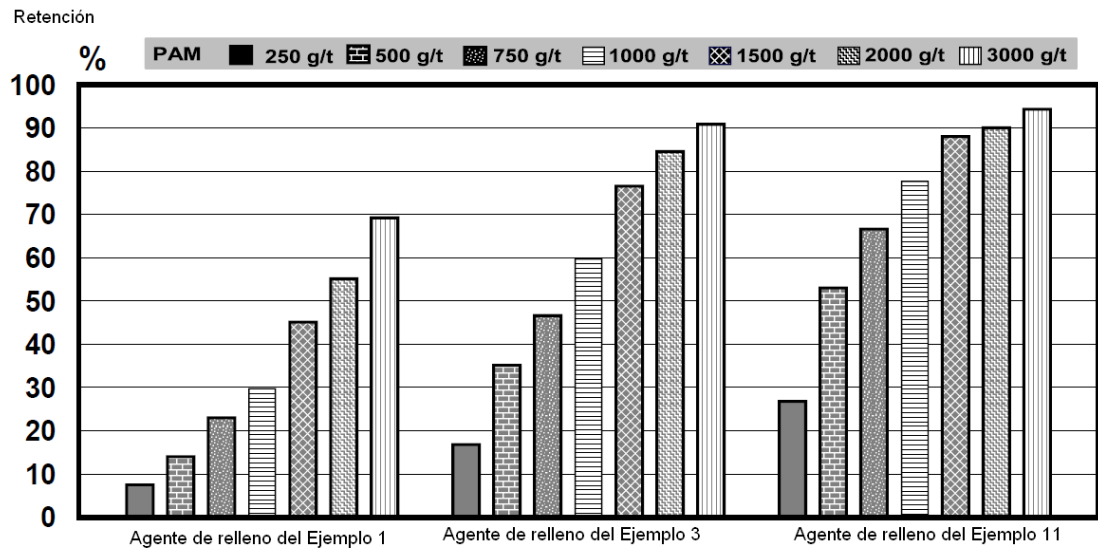


Fig. 1

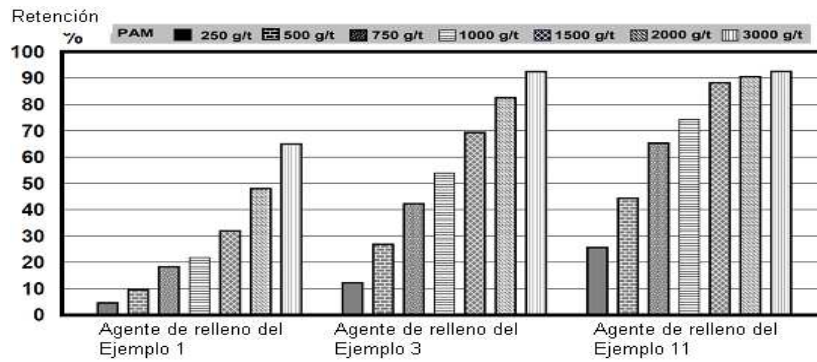


Fig. 2

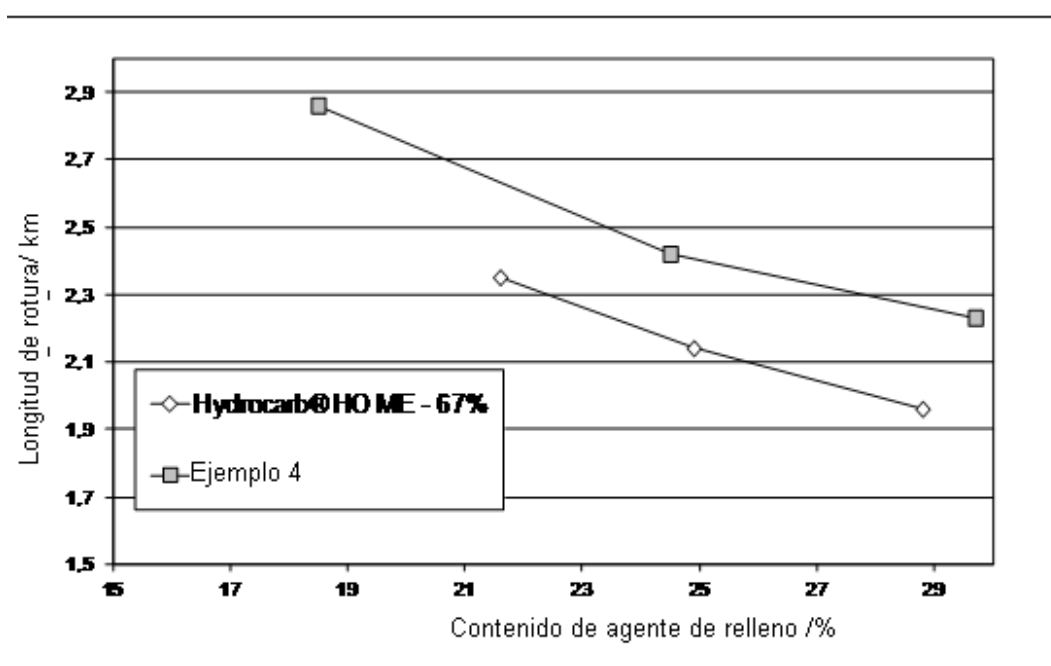


Fig. 3

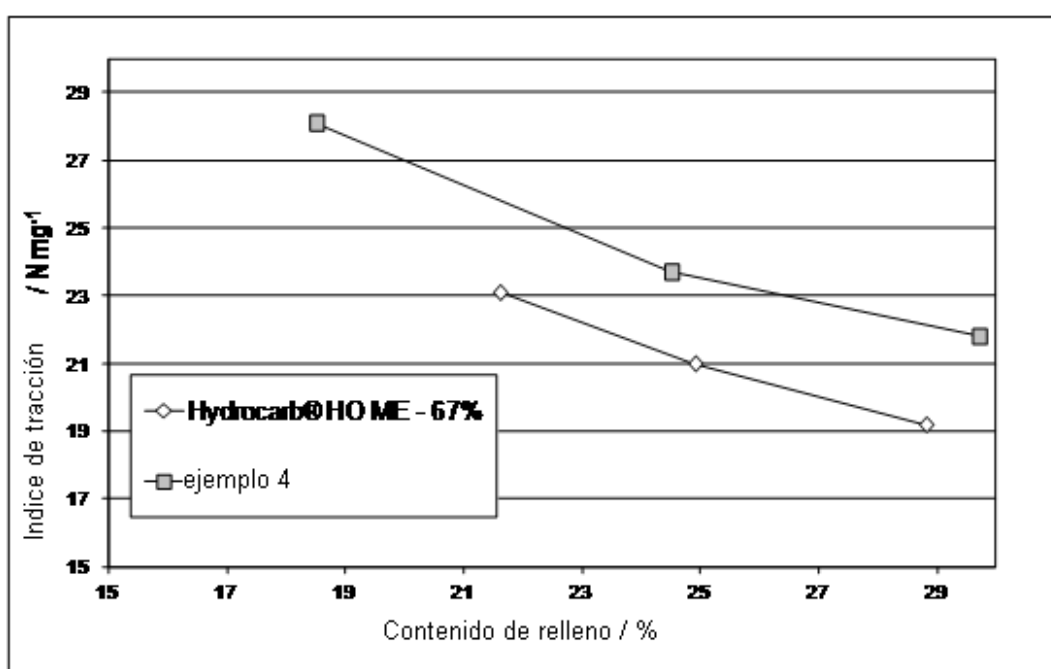


Fig. 4

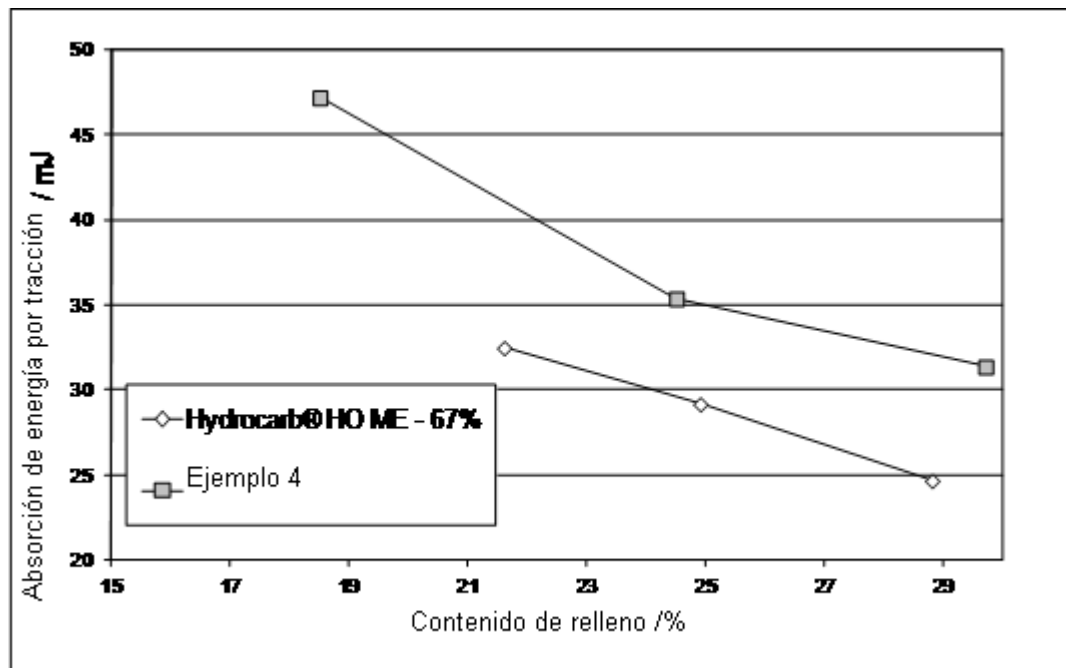


Fig. 5

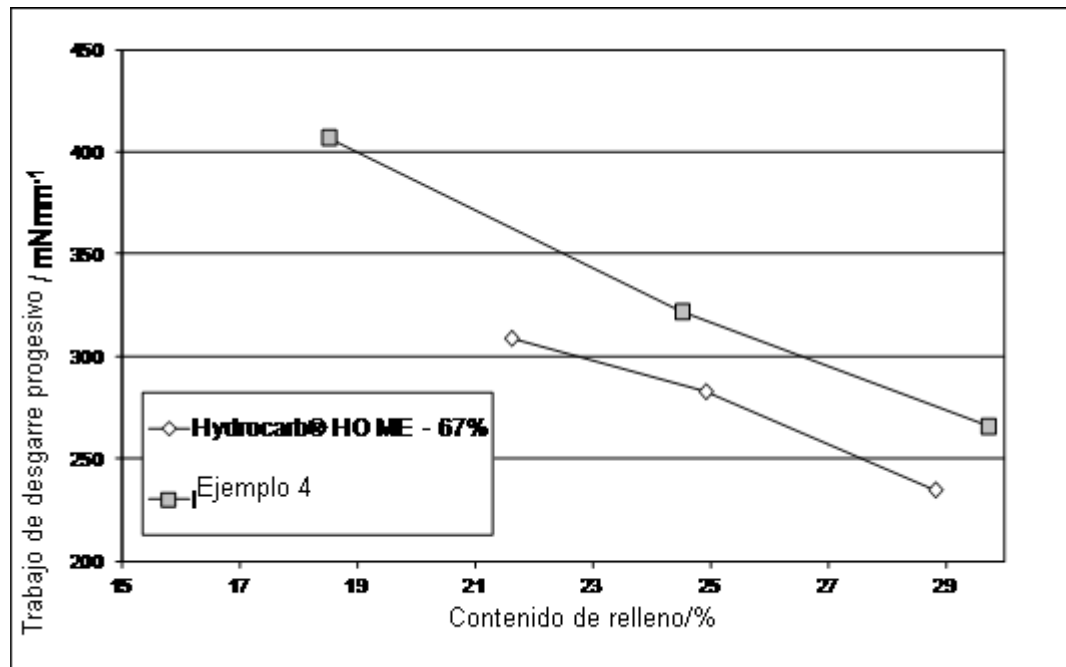


Fig. 6

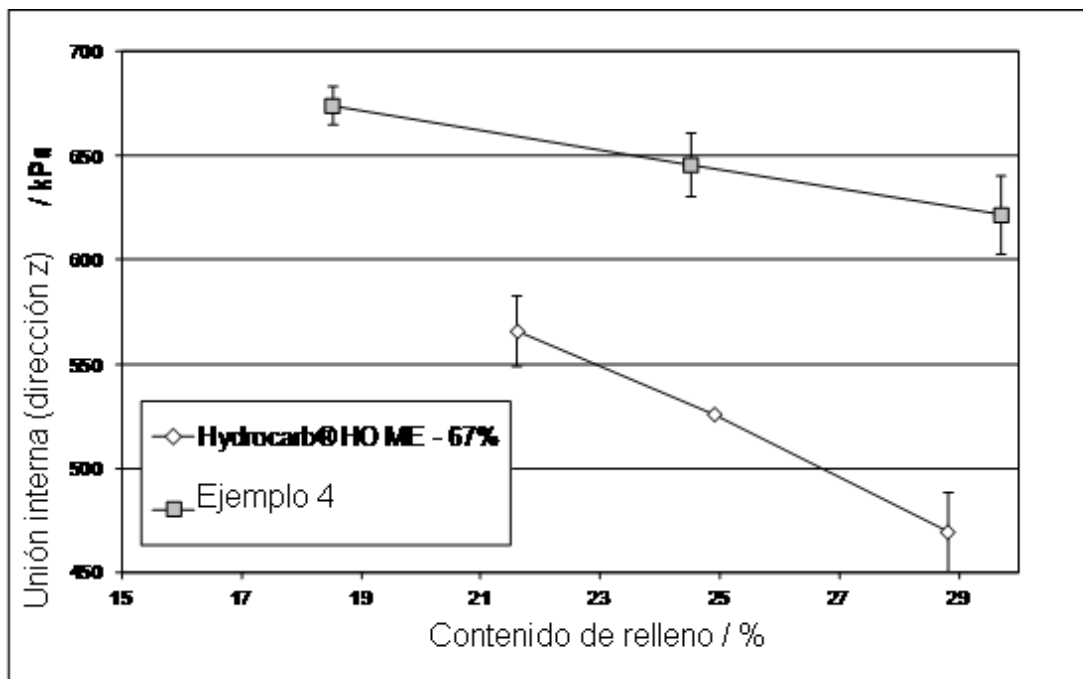


Fig. 7

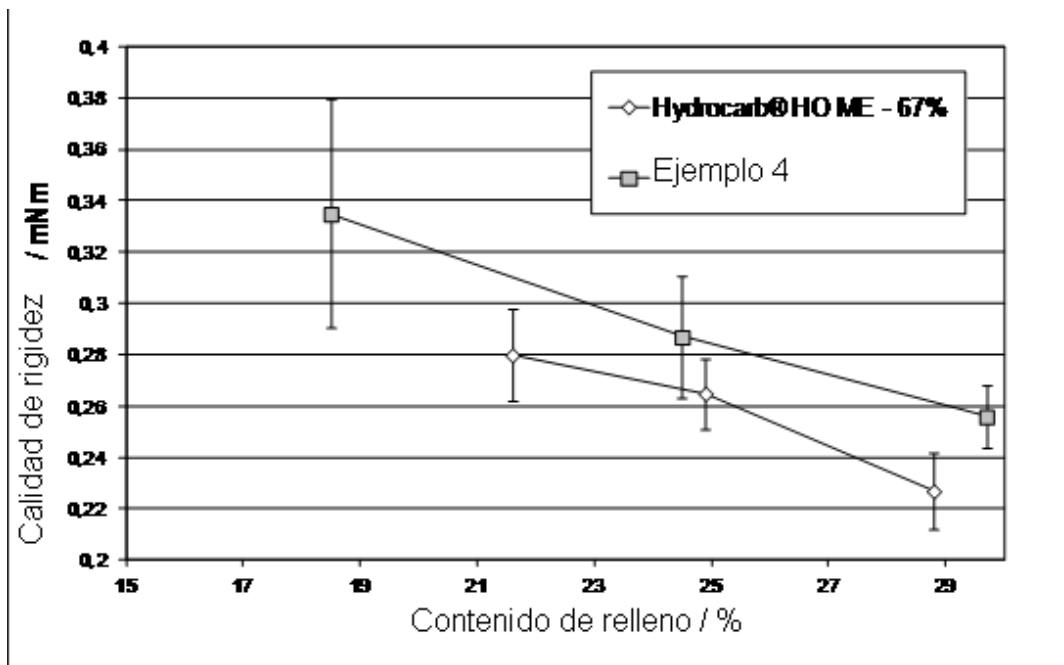


Fig. 8

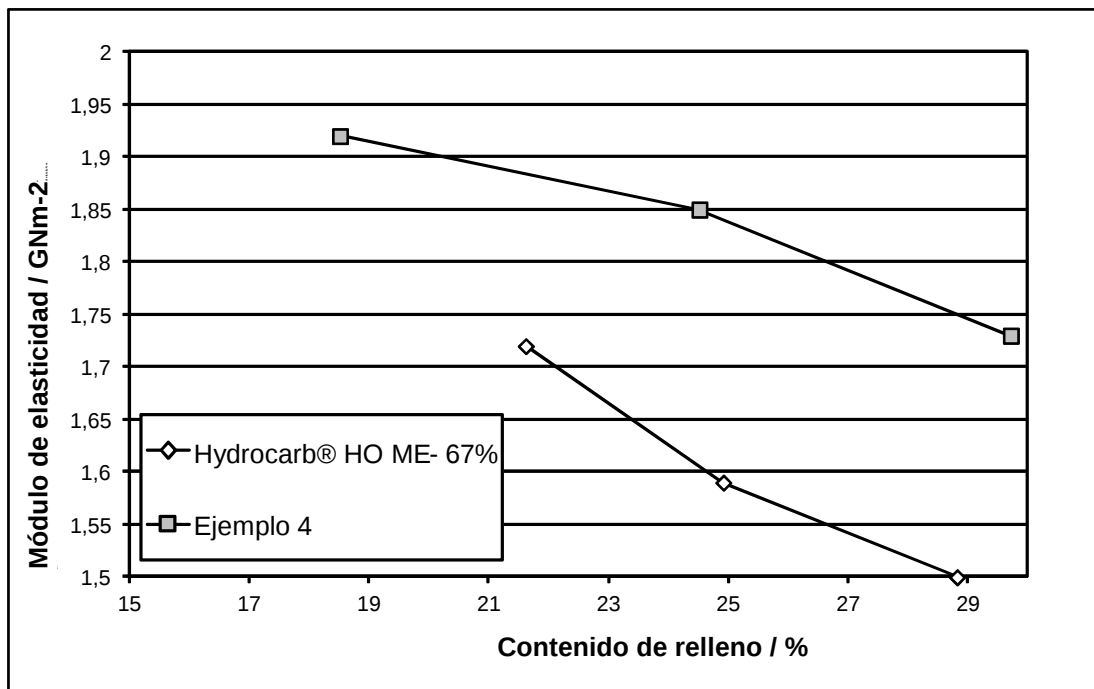


Fig. 9

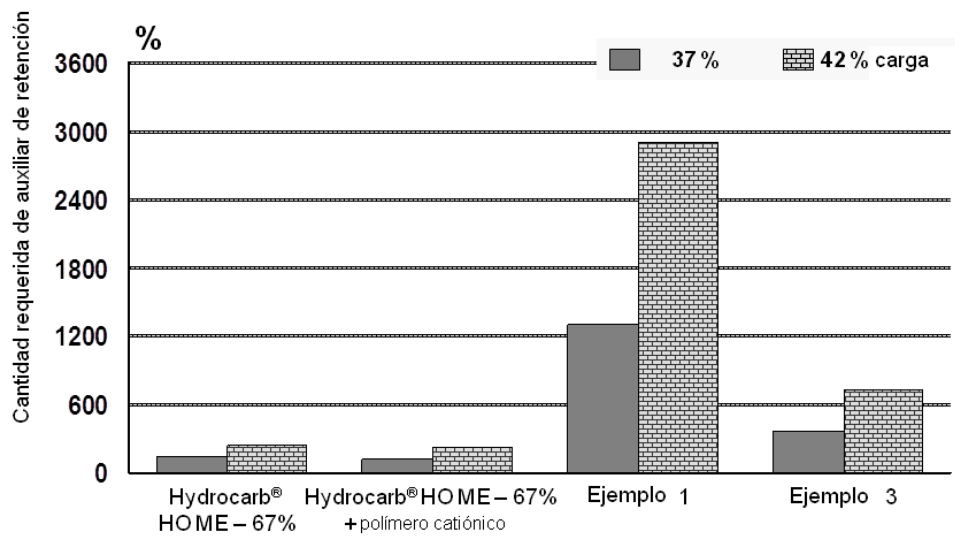


Fig. 10

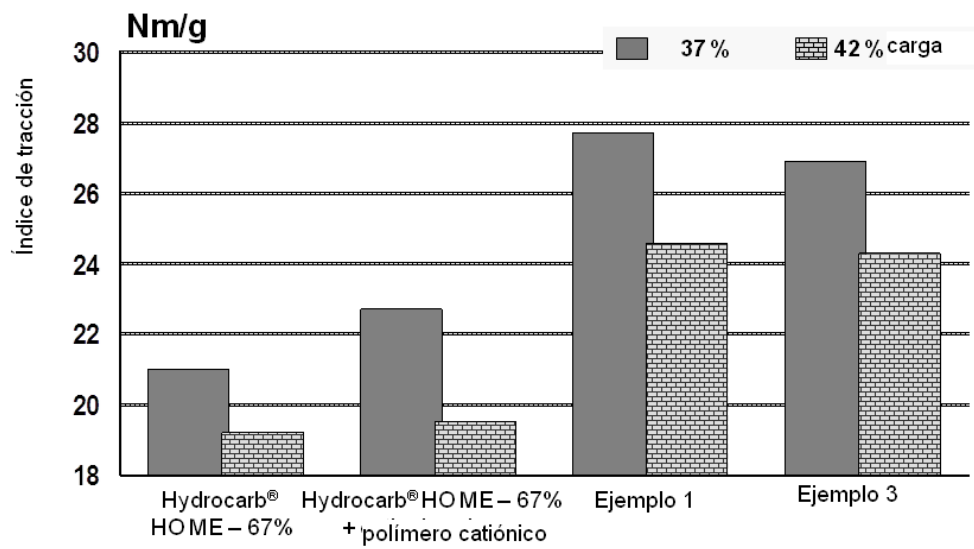


Fig. 11

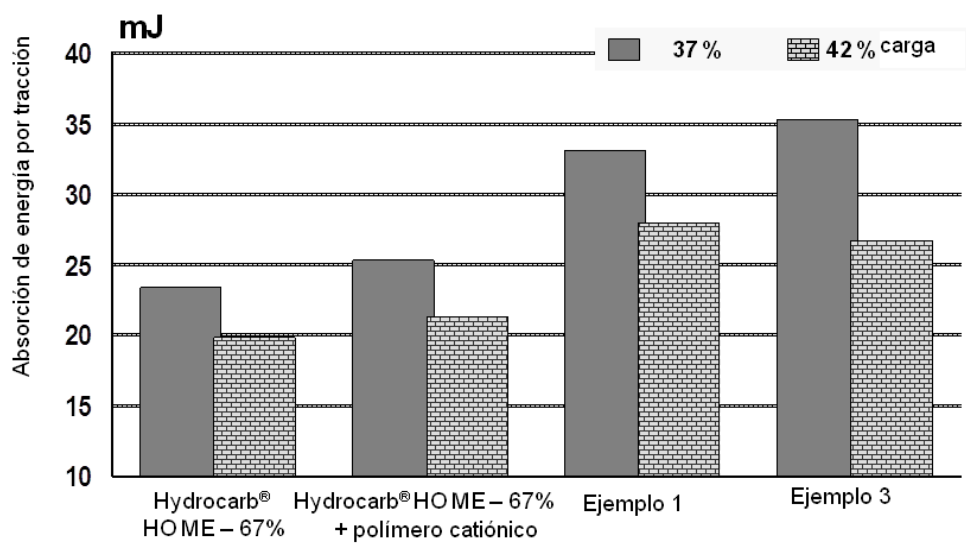


Fig. 12

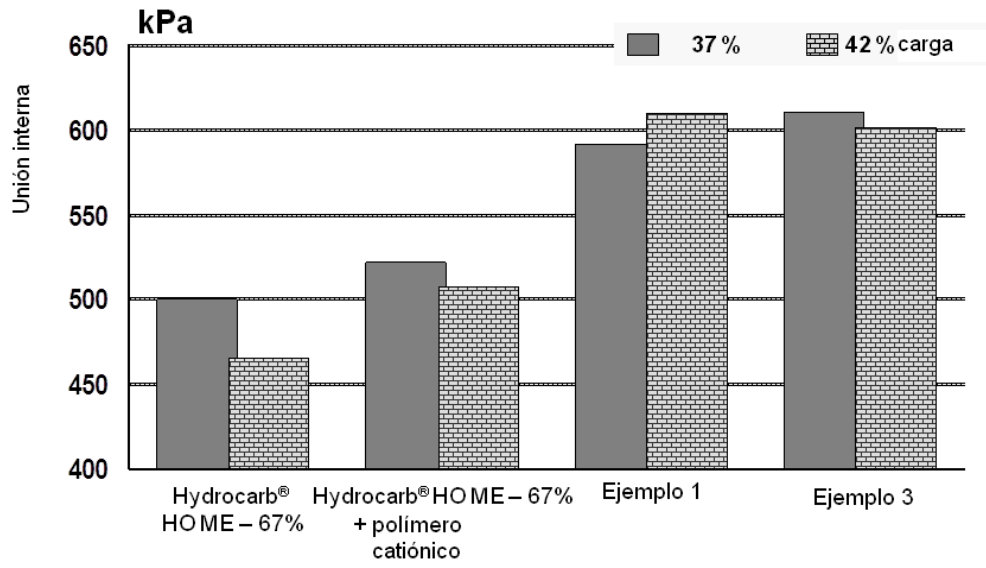


Fig. 13

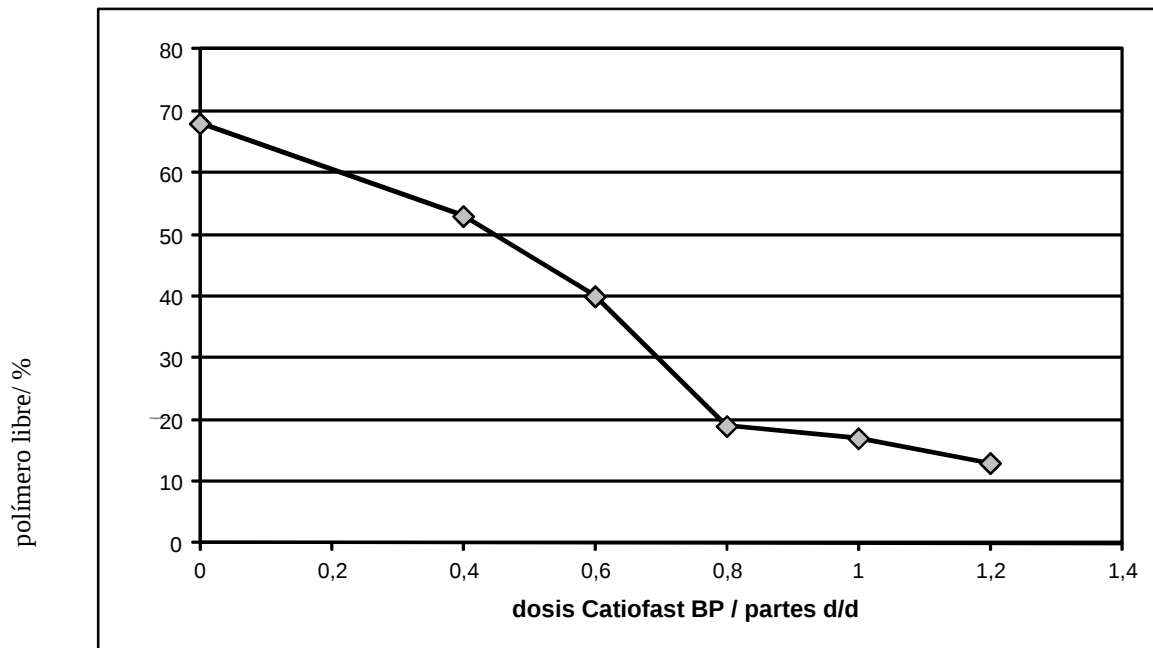


Fig. 14

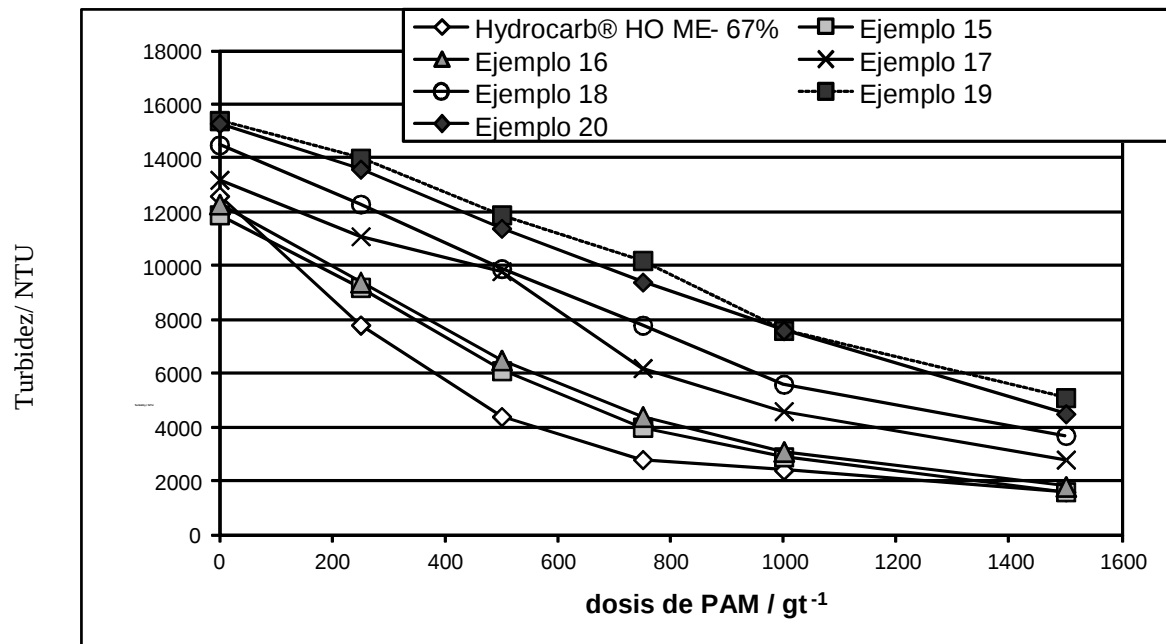


Fig. 15

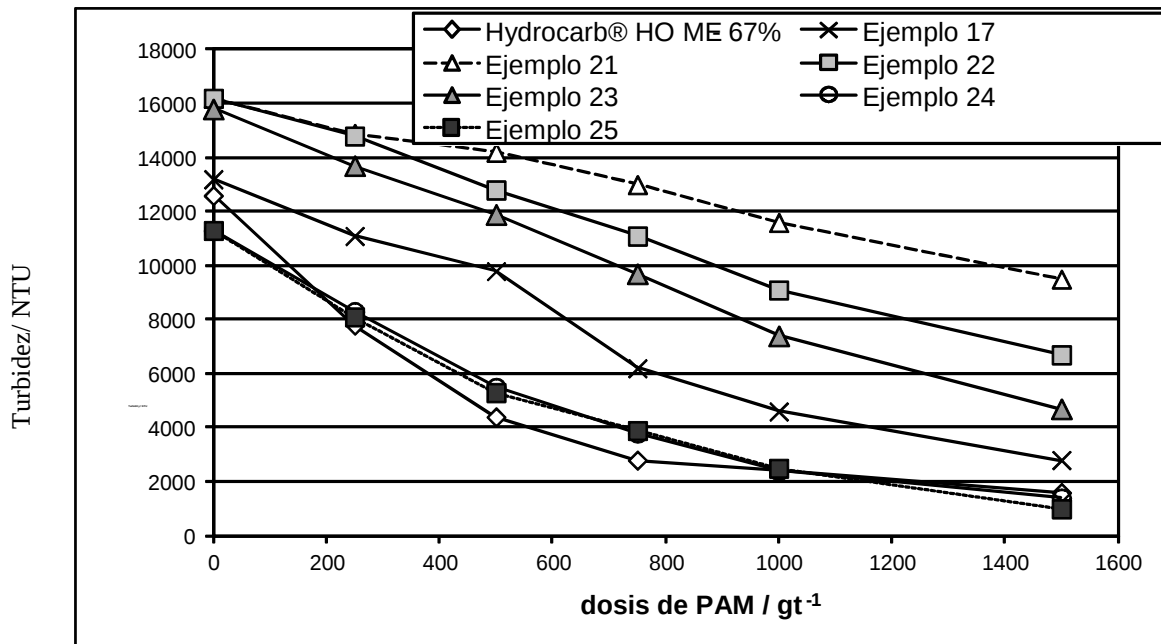


Fig. 16

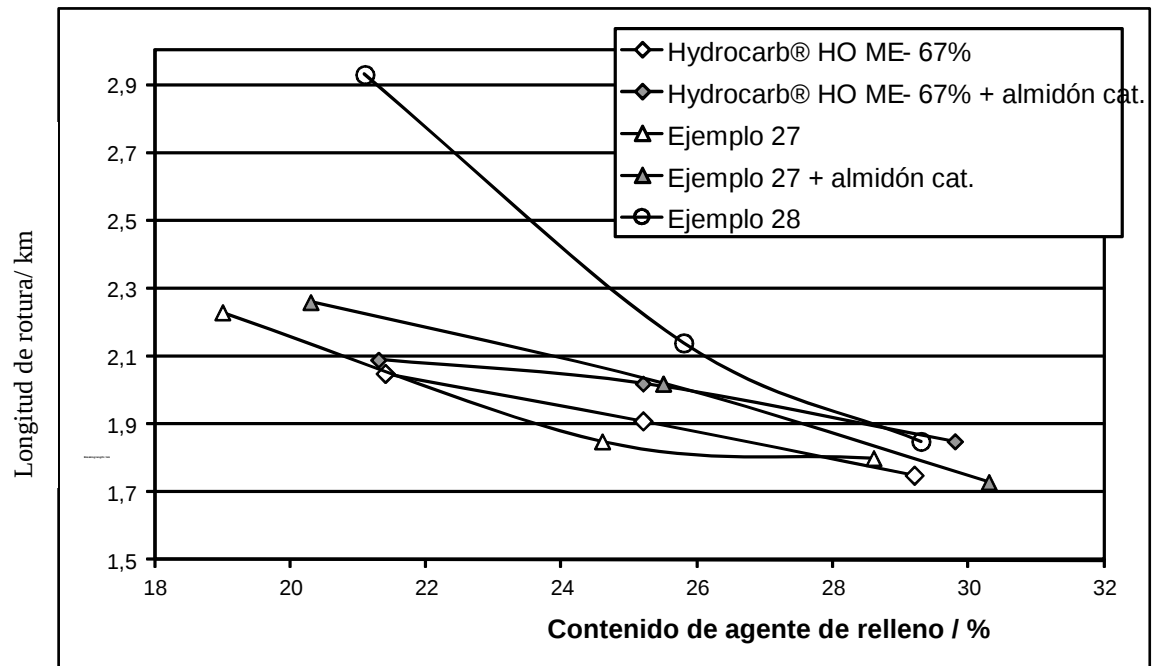


Fig. 17

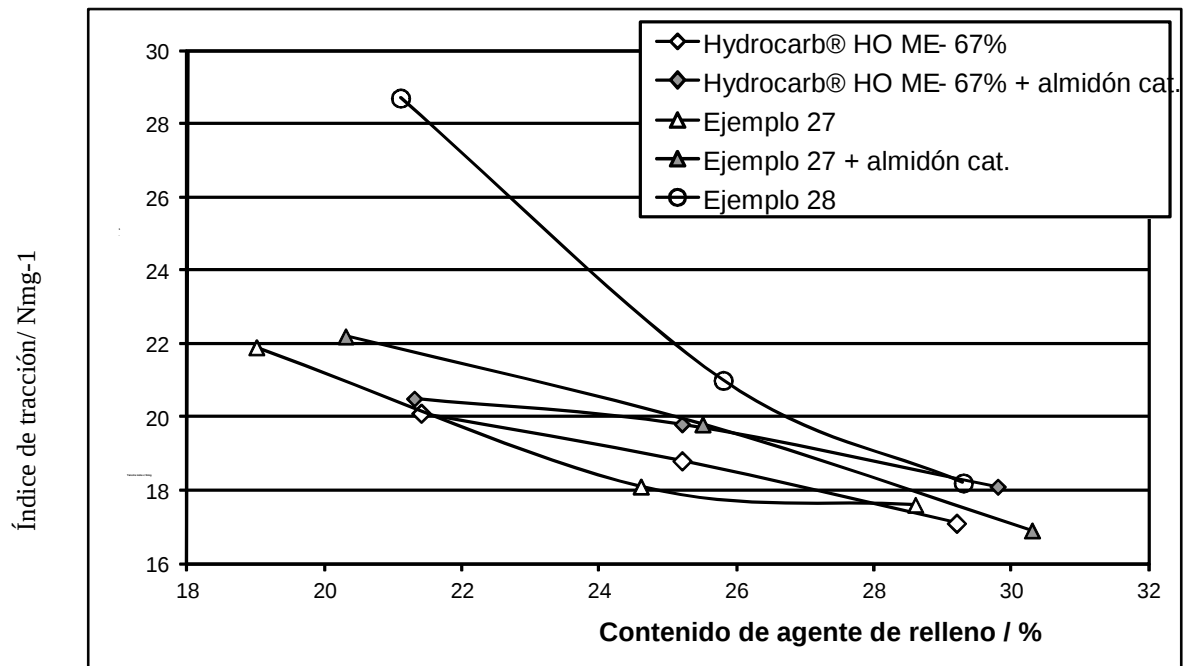


Fig. 18

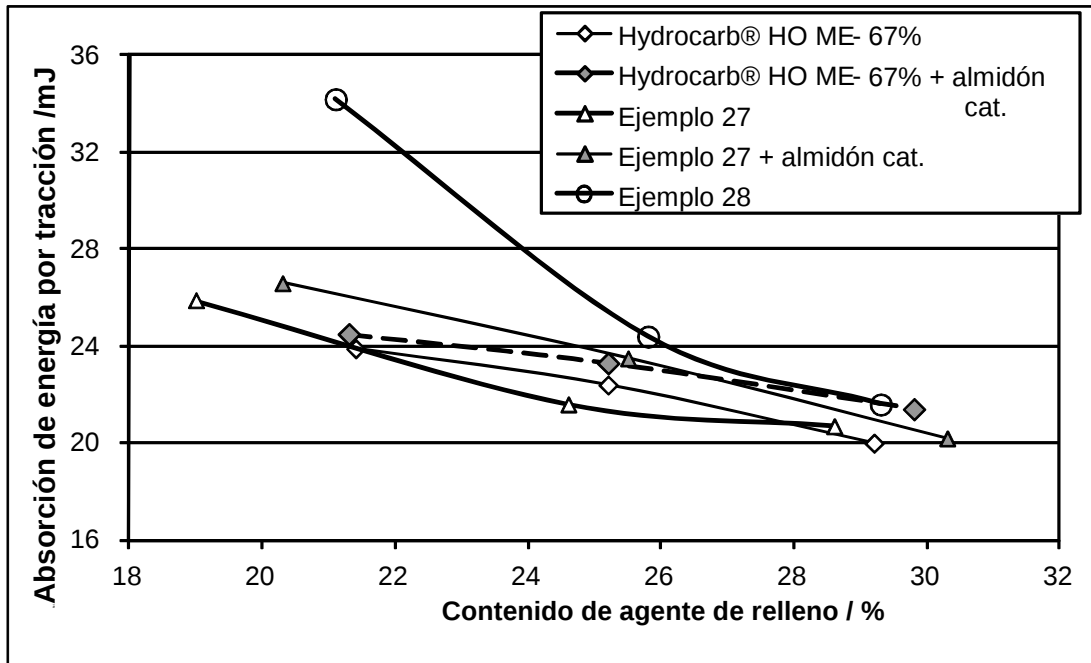


Fig. 19

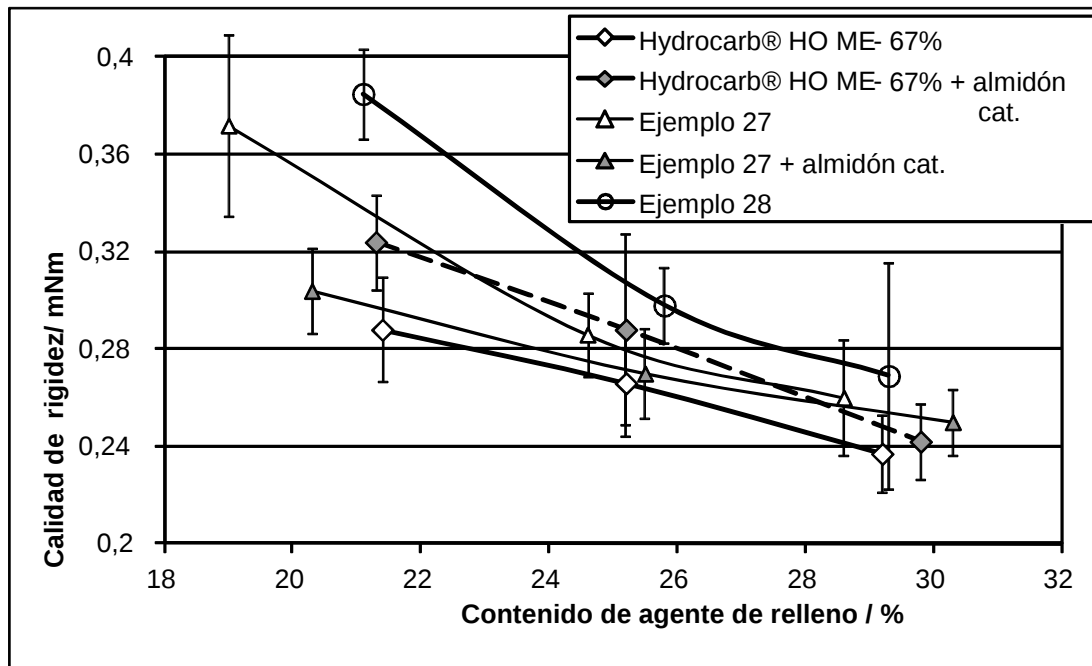


Fig. 20

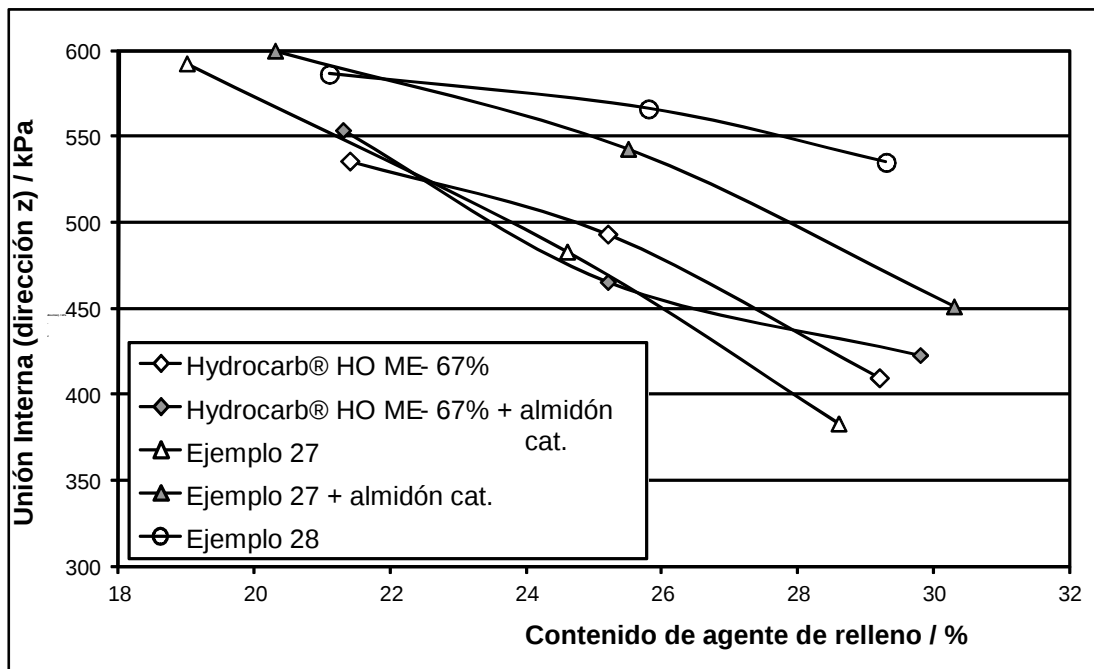


Fig. 21