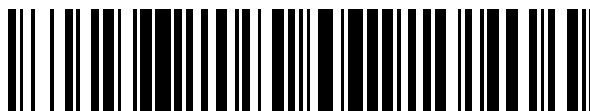


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 808**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37	(2006.01) D21H 19/56	(2006.01)
D21H 17/14	(2006.01) C09C 1/02	(2006.01)
D21H 17/24	(2006.01) D21H 17/00	(2006.01)
D21H 17/29	(2006.01)	
D21H 17/56	(2006.01)	
D21H 17/67	(2006.01)	
D21H 17/69	(2006.01)	
D21H 19/38	(2006.01)	
D21H 19/42	(2006.01)	
D21H 19/54	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012** **E 12167650 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015** **EP 2662416**

54 Título: **Tratamiento de materiales que contienen carbonato de calcio para carga de agente de relleno aumentada en papel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 547 808 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

Tratamiento de materiales que contienen carbonato de calcio para carga de agente de relleno aumentada en papel

La invención se refiere a un procedimiento para preparar partículas pigmentarias autoligantes, a una suspensión de partículas pigmentarias autoligantes así como también a un producto de papel que comprende partículas pigmentarias autoligantes y al uso de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes.

Los materiales minerales y los ligantes están entre los constituyentes principales empleados en la manufactura de numerosos productos tales como pinturas, materiales de papel y de plástico. En los mismos, los materiales minerales contribuyen a 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 los respectivos constituyentes del producto final que va a producirse.

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

Las partículas pigmentarias autoligantes pueden ser producidas a partir de materiales minerales que contienen carbonato de calcio, por ejemplo, a partir de materiales pigmentarios minerales naturales los cuales son comúnmente preparados mediante un procedimiento que implementa por lo menos un paso de trituración de materiales minerales en presencia de ligante. Trituración se refiere a una operación que conduce a una reducción del tamaño de partícula, es decir, los materiales minerales en las partículas pigmentarias autoligantes tienen un diámetro más pequeño que el material mineral inicial empleado para producirlas. Dichas partículas pigmentarias autoligantes son descritas en una cantidad de documentos, que incluyen WO 2006/008657, WO 2006/128814, y WO 2008/139292.

Por ejemplo, WO 2006/008657 se refiere a un método para producir partículas pigmentarias que son autoligantes, secas o en una suspensión o dispersión acuosa, y contienen al menos un material inorgánico y al menos un agente ligante.

La patente estadounidense N° 5.384.013 da a conocer una composición de revestimiento de papel acuosa que comprende al menos 45 % en peso de un pigmento de partículas dispersado con un agente de dispersión, y un adhesivo, caracterizada porque dicho agente de dispersión comprende un polielectrolito aniónico y un polielectrolito catiónico, estando el polielectrolito catiónico presente en una cantidad suficiente como para hacer que las partículas sean catiónicas, porque dicho adhesivo es un adhesivo catiónico o no iónico y porque dicho pigmento de partículas es uno que no puede dispersarse en agua con alto contenido de sólidos.

Para concluir, el solicitante desearía mencionar las siguientes solicitudes en su nombre, las cuales se refieren también a procedimientos para preparar partículas pigmentarias autoligantes: solicitudes de patente europea no publicadas con números de presentación 11 160 900.4, 11 160 926.9, 11 179 604.1, y 11 179 572.0.

Los procedimientos para preparar partículas pigmentarias minerales autoligantes conocidos en la técnica están limitados, con frecuencia, a la preparación o a la cotrituración de suspensiones que tienen un bajo contenido de sólidos. Sin embargo, la preparación de suspensiones con bajo contenido de sólidos tiene la desventaja de que el producto de trituración obtenido debe ser concentrado antes de ser transportado a otras instalaciones para el procesamiento adicional. Durante el paso de concentración que consume mucho tiempo y energía, a menudo se observa una pérdida no deseada de ligante polimérico, y, adicionalmente, se forman aglomerados no deseados. Adicionalmente, los procedimientos del estado de la técnica a menudo conducen a una suspensión que tiene un elevado contenido de materiales orgánicos total de la fase acuosa de la suspensión triturada. Adicionalmente, la adición de dispersante, sin embargo, entre otras cosas, afecta a la adsorción del ligante a las partículas durante la co-trituración.

Las partículas pigmentarias autoligantes que contienen ligantes que están basados en polímeros los cuales son derivados de recursos naturales o renovables son un punto particular de interés por razones medioambientales. Sin embargo, dichas partículas pigmentarias autoligantes son a menudo formadas a partir de polisacáridos modificados negativamente cargados, lo cual puede ser desfavorable para algunos campos de aplicación. Por ejemplo, debido a su carga superficial negativa dichas partículas pigmentarias son difíciles de retener durante los procedimientos de producción de papel. Esto conduce a un elevado consumo de partículas pigmentarias autoligantes y adyuvante de

retención adicional durante la producción de papel para obtener la carga deseada de agente de relleno en el papel.

Un problema adicional, el cual a menudo tiene un impacto significativo sobre las propiedades mecánicas y ópticas de papeles y revestimientos de papel preparados a partir de dichas partículas pigmentarias autoligantes, es encontrado con respecto a la unión entre las fibras y dichas partículas pigmentarias autoligantes. Las suspensiones de partículas pigmentarias autoligantes a menudo disminuyen las propiedades mecánicas y ópticas de los productos finales correspondientes.

Un motivo para esto puede ser la forma de las partículas pigmentarias autoligantes, la cual podría dificultar la interacción entre las partículas pigmentarias autoligantes y las fibras del papel. Por lo tanto, para producir artículos de papel con propiedades mecánicas y ópticas bien ajustadas, los límites de las interacciones entre las partículas pigmentarias autoligantes y las fibras en el papel deben ser optimizados.

Por añadidura, los niveles elevados de agente de relleno son deseables puesto que los mismos proporcionarían la posibilidad de reducir la cantidad de fibras de madera en el papel. Adicionalmente, los papeles con contenido elevado de agente de relleno se secarán más rápidamente, 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 costos de producción de papel y puede ahorrar recursos naturales. Sin embargo, dichos niveles elevados de agente de relleno a menudo reducen el área de contacto entre las fibras remanentes. Como resultado, la retención de cantidades elevadas de agente de relleno con una forma subóptima produce una hoja más débil que puede romperse más fácilmente en las máquinas de papel, prensas de encolado, revestidores, bobinadoras, prensas de imprimir, impresoras, o fotocopadoras.

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 p. de dicho papel de seda. WO 03/087472 describe un tratamiento de agente de relleno que comprende la preparación de composiciones de almidón – látex dilatadas, y la adición de dichas composiciones a una suspensión de agente 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 el cual ha sido tratado superficialmente con un polímero catiónico es descrito 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 comerciales que han sido modificados con almidones en bruto de maíz y de patata. Estos agentes de relleno modificados fueron empleados como agentes de relleno para la fabricación del papel para mejorar la resistencia en papeles con alto contenido de agente de relleno.

Teniendo en cuenta lo antedicho, el experto en la técnica sigue interesado en mejorar el procedimiento de producción de partículas pigmentarias autoligantes. Sería especialmente deseable proporcionar un procedimiento para preparar partículas pigmentarias minerales autoligantes, donde las partículas pigmentarias minerales no tienen que ser co-trituradas con el ligante puesto que la molienda es un paso muy costoso y que consume mucho tiempo. Adicionalmente, la estructura de partículas de las partículas pigmentarias minerales puede cambiar durante la molienda y, por ende, las características de las partículas pigmentarias minerales pueden ser diferentes después de la molienda. Adicionalmente, sería además deseable proporcionar un procedimiento para preparar partículas pigmentarias autoligantes, que pueden ser aplicadas a suspensiones pigmentarias minerales que tienen un elevado contenido de sólidos, por ende, evitando un paso de concentración que consume energía y tiempo y, por ej., la formación de cantidades significativas de aglomerados no deseados. Por añadidura, sería deseable proporcionar partículas pigmentarias autoligantes que mejoren la unión entre las fibras en papeles y revestimientos de papeles y las partículas pigmentarias minerales autoligantes, y, por ende, permitan la producción de artículos de papel con propiedades mecánicas y ópticas bien ajustadas. En particular, es deseable proporcionar un procedimiento para preparar partículas pigmentarias autoligantes, que permitan la provisión de un material de relleno que muestre una buena retención en procedimientos de producción de papel, y evite el uso de grandes cantidades de adyuvantes de retención.

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 procedimiento para preparar partículas pigmentarias autoligantes, comprendiendo el procedimiento los siguientes pasos:

a) proporcionar una suspensión acuosa que comprende por lo menos un material que contiene carbonato de calcio,

b) proporcionar por lo menos un ácido o sal de ácido en una cantidad entre 0,001 y 40 % en p. en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco, donde el anión del ácido o sal de ácido es capaz de formar sales

de calcio insolubles en agua,

c) proporcionar un ligante polimérico aniónico en una cantidad entre 0,001 y 20 % en p. en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco, donde dicho ligante comprende por lo menos un polisacárido modificado,

5 d) proporcionar por lo menos un polímero catiónico en una cantidad entre 0,001 y 20 % en p. en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco,

e) mezclar la suspensión acuosa del paso a) con el por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b), y

f) mezclar la suspensión del paso e), el ligante polimérico aniónico del paso c) y el por lo menos un polímero catiónico del paso d).

10 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión de partículas pigmentarias autoligantes la cual es obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes inventiva en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, revestimientos, hormigón y/o agrícolas.

15 Aún otro aspecto de la presente invención se refiere a un producto de papel que comprende las partículas pigmentarias autoligantes, donde las partículas están por lo menos parcialmente revestidas con una sal de calcio insoluble en agua formada a partir de un ácido o sal de ácido, un ligante aniónico que comprende por lo menos un polisacárido modificado, y por lo menos un polímero catiónico.

Las realizaciones ventajosas del método inventivo son definidas en las correspondientes subreivindicaciones.

20 De acuerdo con una realización del paso f) del procedimiento inventivo, la suspensión obtenida por el paso e) es, en un primer paso, mezclada con el ligante polimérico aniónico del paso c), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el por lo menos un polímero catiónico del paso d). De acuerdo con otra realización del paso f) del procedimiento inventivo la suspensión obtenida por el paso e) se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c) y el por lo menos un polímero catiónico del paso d) en un paso. De acuerdo con aún otra realización del paso f) del procedimiento inventivo, la suspensión obtenida mediante el paso e) es, en un primer paso, mezclada con el por lo menos un polímero catiónico del paso d), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c).

De acuerdo con una realización la suspensión obtenida mediante el paso e) se concentra antes del paso f). El paso de concentración puede llevarse a cabo usando métodos térmicos y/o mecánicos bien conocidos por el experto en la técnica.

30 De acuerdo con una realización el por lo 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 mixto, o sus mezclas, preferentemente el material que contiene carbonato de calcio es carbonato de calcio, más preferentemente carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés) y, con máxima preferencia es PCC escalenoédrico (S-PCC, por sus siglas en inglés), PCC romboédrico (R-PCC, por sus siglas en inglés), PCC prismático (P-PCC, por sus siglas en inglés), PCC cúbico (C-PCC, por sus siglas en inglés), o una mezcla de los mismos. De acuerdo con otra realización el por lo menos un material que contiene carbonato de calcio del paso a) es proporcionado en forma de partículas que tienen un valor de diámetro de partícula medio en peso d_{50} entre 0,1 y 100 μm , preferentemente entre 0,2 y 50 μm , más preferentemente entre 0,5 y 25 μm , y con máxima preferencia entre 1,0 y 10 μm . De acuerdo con aún otra realización el por lo menos un material que contiene carbonato de calcio del paso a) es proporcionado en forma de partículas que tienen un área superficial específica entre 0,1 y 200 m^2/g , preferentemente entre 0,5 y 100 m^2/g , más preferentemente entre 1,0 y 50 m^2/g , y con máxima preferencia entre 2,0 y 10 m^2/g .

45 De acuerdo con una realización, la suspensión acuosa del paso a) tiene un contenido de sólidos entre 1 y 99 % en p., preferentemente entre 15 y 70 % en p., más preferentemente entre 10 y 50 % en p., y con máxima preferencia entre 12 y 40 % en p., en base al peso total de la suspensión. De acuerdo con otra realización la suspensión del paso a) comprende otros minerales tales como, talco, caolín, TiO_2 , bentonita y mezclas de los mismos.

50 El por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b) se agrega en una cantidad entre 0,001 y 40 % en p., preferentemente entre 0,005 y 20 % en p., más preferentemente entre 0,01 y 10 % en p., y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco. De acuerdo con otra realización el por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b) se selecciona entre el grupo que comprende ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido arsénico y ácido yódico o sus sales, y las mezclas

de los mismos.

De acuerdo con una realización, la suspensión obtenida mediante el paso e) tiene un contenido de sólidos entre 2 y 99 % en p., preferentemente entre 10 y 60 % en p., más preferentemente entre 15 y 45 % en p., y con máxima preferencia entre 20 y 30 % en p., en base al peso total de la suspensión.

- 5 De acuerdo con una realización, el por lo 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, una goma guar aniónica, un almidón aniónico, o goma de xantano. De acuerdo con otra realización el por lo menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el rango entre 0,4 y 2,0, preferentemente entre 0,5 y 1,8, más preferentemente entre 0,6 y 1,6, y con máxima preferencia entre 0,7 y 1,5. De acuerdo con aún otra realización, la viscosidad intrínseca del por lo menos un polisacárido modificado está en el rango entre 5 y 500 ml/g, preferentemente entre 10 y 450 ml/g, más preferentemente entre 50 y 350 ml/g, y con máxima preferencia entre 100 y 200 ml/g.

- 15 De acuerdo con una realización el ligante del paso c) está en forma de una solución acuosa o material seco, preferentemente en forma de una solución que tiene una concentración de ligante entre 1 y 70 % en p., preferentemente entre 2 y 55 % en p., más preferentemente entre 5 y 50 % en p., y con máxima preferencia entre 30 y 50 % en p., en base al peso total de la solución. El ligante del paso c) se agrega en una cantidad entre 0,001 y 20 % en p., preferentemente entre 0,005 y 15 % en p., más preferentemente entre 0,01 y 10 % en p., y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

- 20 De acuerdo con una realización el por lo menos un polímero catiónico del paso d) se selecciona entre el grupo que comprende polietileniminas, poli(acrilamidas, resinas de epiclorohidrina catiónica, almidón catiónico, goma guar catiónica, y las mezclas de los mismos. De acuerdo con aún otra realización el por lo menos un polímero catiónico del paso d) está en forma de una solución o material seco, preferentemente en forma de una solución que tiene una concentración entre 0,5 y 70 % en p., preferentemente entre 1 y 25 % en p., más preferentemente entre 1,5 y 20 % en p., y con máxima preferencia entre 2 y 10 % en p., en base al peso total de la solución. El por lo menos un polímero catiónico del paso d) se agrega en una cantidad entre 0,001 y 20 % en p., preferentemente entre 0,005 y 15 % en p., más preferentemente entre 0,01 y 10 % en p., y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

- 30 De acuerdo con una realización la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes se usa en un procedimiento final en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel de cigarrillo, cartón, y/o revestimiento, o como un 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 electrofotografía y/o superficies de decoración. De acuerdo con otra realización la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes se usa para reducir la exposición a la luz solar y UV de hojas de plantas.

- 35 De acuerdo con una realización, el producto de papel inventivo tiene un índice de tracción superior en comparación con un producto de papel, donde las partículas pigmentarias autoligantes de la invención son reemplazadas por la misma cantidad de partículas de material que contiene carbonato de calcio, con preferencia el índice de tracción es por lo menos 5% superior, más preferentemente por lo menos 7% superior, y con máxima preferencia por lo menos 10% superior en comparación con el índice de tracción de un producto de papel, donde las partículas pigmentarias autoligantes de la invención son reemplazadas por la misma cantidad de partículas de material que contiene carbonato de calcio.

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

Una "suspensión" o "pasta aguada" 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 ende, es más viscosa y puede ser de densidad superior al líquido del cual se forma.

- 45 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 por lo menos 50 % en p., preferentemente 75 % en p., más preferentemente 90 % en p., y con máxima preferencia 95 % en p., 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 las partículas de material que contiene carbonato de calcio que tienen un contenido total de humedad superficial de menos de 0,5 % en p., preferentemente menos de 0,2 % en p. y más preferentemente menos de 0,1 % en p., en base al peso total de las partículas.

"Carbonato de calcio triturado" (GCC, por sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido 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 fraccionamiento, por ejemplo

mediante un ciclón o clasificador.

“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 una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un entorno acuoso o mediante precipitación de una fuente de calcio y una de carbonato en agua. Adicionalmente, el carbonato de calcio precipitado también puede ser el producto de la introducción de sales de calcio y de carbonato, cloruro de calcio y carbonato de sodio por ejemplo, en un entorno acuoso.

Un “ácido” en el significado de la presente invención es definido como un ácido Bronsted-Lowry, es decir, es un proveedor de iones H_3O^+ . Un “anión ácido” se define como una forma desprotonada de un proveedor de iones H_3O^+ , es decir, es una base conjugada de un ácido. Una “sal de ácido” se define como un proveedor de iones H_3O^+ que es por lo menos parcialmente neutralizado por un catión distinto de hidrógeno. Una “sal” se define como un compuesto iónico eléctricamente neutro formado por aniones y cationes distintos de hidrógeno. Una “sal” puede comprender la forma anhidra así como también formas que comprenden agua cristalina (hidrato).

Para el propósito de la presente solicitud, los materiales “insolubles en agua” son definidos como materiales los cuales requieren más de 100 ml de agua por gramo de material para disolver el material a 20°C según lo definido por la Farmacopea Europea. Preferentemente los materiales se disuelven a un pH entre 7,5 y 14.

Un “ligante polimérico aniónico” en el significado de la presente invención se define como un polímero que es capaz de unirse a la superficie del 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 puente hidrógeno-hidrógeno entre los grupos en la superficie de las partículas de material que contiene carbonato de calcio y los grupos funcionales del polímero. Adicionalmente, 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 es típicamente modificado con grupos aniónicos. El término “aniónico” no excluye la presencia de grupos catiónicos siempre que la suma de cargas individuales sea negativa.

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

El “tamaño de partícula” del material que contiene carbonato de calcio en el significado de la presente invención se define por su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro relativo al cual x % en peso de las partículas tienen diámetros de menos de d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula al cual 20 % en p. de todas las partículas son más pequeñas, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula al cual el 75 % en p. de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{50} es por ende el tamaño de partícula medio en peso, es decir 50 % en p. 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 es especificado como el 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 , se puede emplear un dispositivo Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics, USA.

Un “área superficial de BET específica” (SSA, por sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención se define como el área superficial del pigmento mineral dividida entre la masa del pigmento mineral. En el presente contexto, el área superficial específica se mide por adsorción de nitrógeno usando la isoterma de BET (ISO 9277:2010) y se especifica en m^2/g .

Para los propósitos de la presente invención, el término “viscosidad” con referencia a formulaciones de revestimiento, se refiere a la viscosidad Brookfield. La viscosidad Brookfield puede ser medida por un viscosímetro Brookfield a 23°C a 100 rpm y se especifica en $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

El término “viscosidad intrínseca” según se emplea 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 .

El término “grado de sustitución” según se emplea en el contexto de la presente invención se especifica con respecto a la cantidad total de grupos sustituidos o modificados por cada unidad monomérica no modificada del polisacárido original.

“Polisacáridos modificados” en el significado de la presente invención son polisacáridos, donde por lo menos una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada. Por añadidura, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehído.

Cuando el término “que comprende” se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, el mismo no excluye otros elementos. Para los propósitos de la presente invención, el término “que consiste en” es considerado como una realización preferida del término “que comprende”. Si en adelante un grupo es definido como que comprende por lo menos una cierta cantidad de realizaciones, esto también debe entenderse 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 ej. “un”, “una” o “el”, “la”, esto incluye un plural de ese sustantivo a menos que se indique otra cosa específicamente.

Los términos tales como “obtenible” o “definible” y “obtenido” o “definido” se utilizan intercambiablemente. Esto, por ej., significa que, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, el término “obtenido” no pretende indicar que, por ej., una realización puede ser obtenida mediante, por ej., la secuencia de pasos que sigue al término “obtenido” aunque dicho entendimiento limitado está siempre incluido por los términos “obtenido” o “definido” como una realización preferida.

El procedimiento inventivo para preparar partículas pigmentarias autoligantes proporciona diversas ventajas. En primer lugar, el procedimiento inventivo proporciona una buena adsorción del ligante a la superficie de partículas y, por ende, no es necesario realizar ningún paso adicional de co-trituración del material que contiene carbonato de calcio junto con el ligante. En segundo lugar, las partículas pigmentarias minerales autoligantes obtenidas mediante el procedimiento inventivo muestran una unión mejorada a las fibras en procedimientos de productos de papel y, por lo tanto, el agente de relleno cargado en el papel puede ser aumentado manteniendo al mismo tiempo las propiedades de resistencia mecánica del papel. Adicionalmente, la formación de agregados no deseados es reducida aplicando el procedimiento inventivo puesto que puede evitarse un paso de concentración posterior debido al procesamiento de una suspensión con alto contenido de sólidos como se expone anteriormente.

En lo que sigue, los detalles y realizaciones preferidas del procedimiento inventivo serán expuestos en forma más detallada. Debe entenderse que estos detalles técnicos y realizaciones también son aplicables a las suspensiones de partículas pigmentarias autoligantes inventivas y a su uso.

Paso a)

En el paso a) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se proporciona una suspensión acuosa que comprende por lo menos un material que contiene carbonato de calcio. De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión acuosa se obtiene mezclando partículas del material que contiene carbonato de calcio con agua.

El material que contiene carbonato de calcio puede ser seleccionado entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, agente de relleno a base de carbonato mixto, o las mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio es un carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser seleccionado entre carbonato de calcio triturado y/o carbonato de calcio precipitado.

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 aragonita es menos común, la cual tiene una estructura cristalina ortorrómbica de agujas discretas 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 componentes de presentación natural adicionales tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

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 el refinamiento 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 pásas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador, una cuchilla, u otro equipo de

- ese tipo conocido por el experto en la técnica. 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 procedimientos de ese tipo conocidos por el experto en la técnica. El material mineral que contiene carbonato de calcio triturado, procesado en húmedo así obtenido puede ser lavado y drenado mediante procedimientos bien conocidos, por ej. 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 por lo menos dos pasos. Es también común que ese tipo de material mineral sea sometido un paso de enriquecimiento (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 entre mármol.
- De acuerdo con una realización, la suspensión del paso del procedimiento a) comprende un carbonato de calcio triturado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión del paso del procedimiento 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 por lo menos un carbonato de calcio triturado puede comprender un GCC seleccionado entre dolomita y un GCC seleccionado entre mármol.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión del paso del procedimiento a) consiste en por lo menos un carbonato de calcio triturado. La suspensión del paso del procedimiento 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.
- “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 de iones 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 escalenoédrico (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 hermanados, así como también una clasificación diversa de cristales prismáticos alargados delgados, curvados en forma de cuchilla, piramidales empinados, cristales con forma de cincel, con forma de árbol ramificado y con forma de gusano o coralina.
- De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio es carbonato de calcio precipitado (PCC).
- El carbonato de calcio precipitado puede poseer otras ventajas comparadas con el carbonato de calcio triturado. Por ejemplo, contrariamente al carbonato de calcio triturado, el cual es extraído de grandes depósitos naturales de mena, las partículas de PCC son preparadas sintéticamente y, por ende, el tamaño y la distribución del tamaño de partícula pueden ajustarse durante la preparación. Por añadidura, dependiendo de las condiciones de reacción, se pueden ajustar la forma y la cristalinidad de las partículas de PCC. Por añadidura, las partículas pigmentarias minerales de PCC no son contaminadas con impurezas y, por ende, pueden demostrar un mejor brillo en comparación con GCC.
- Otra ventaja de PCC es el hecho de que las partículas de PCC tienen típicamente muchas puntas sobre su superficie exterior, y por ende, son relativamente rugosas. Se cree que estas puntas de las partículas de PPC pueden entrelazarse con fibras de papel, dando como resultado una unión mejorada entre las partículas y las fibras. Por lo tanto, el uso de PCC como agente de relleno en aplicación de papel puede controlar la estructura del papel más óptimamente, y por ende, puede mejorar las propiedades mecánicas del papel.
- De acuerdo con una realización, la suspensión del paso del procedimiento a) comprende un carbonato de calcio precipitado. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado comprende carbonato de calcio precipitado escalenoédrico (S-PCC).
- De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión del paso del procedimiento a) comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio precipitado seleccionados entre diferentes fuentes de carbonato de calcio precipitado. Por ejemplo, la suspensión de por lo 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 preferida de la presente invención, la suspensión del paso del procedimiento a)

consiste en por lo 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.

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

- 5 De acuerdo con una realización, los agentes de relleno a base de carbonato mixto 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, mezclas de talco – carbonato de calcio o carbonato de calcio – caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales tales coestructuras de como talco – carbonato de calcio o talco – dióxido de titanio o carbonato de calcio – dióxido de titanio.
- 10

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

- 15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el por lo menos un material que contiene carbonato de calcio es proporcionado en forma de partículas que tienen un diámetro de partícula medio en peso d_{50} entre 0,1 y 100 μm , preferentemente entre 0,2 y 50 μm , más preferentemente entre 0,5 y 25 μm , y con máxima preferencia entre 1,0 y 10 μm .

- De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el por lo menos un material que contiene carbonato de calcio se proporciona en forma de partículas que tienen un área superficial específica entre 0,1 y 200 m^2/g , preferentemente entre 0,5 y 100 m^2/g , más preferentemente entre 1,0 y 50 m^2/g , y con máxima preferencia entre 2,0 y 10 m^2/g , medido usando nitrógeno y el método de BET de acuerdo con ISO 9277:2010.
- 20

- El por lo menos un material que contiene carbonato de calcio es suspendido en agua, y por ende, forma una suspensión acuosa o pasta aguada de material que contiene carbonato de calcio. De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión acuosa proporcionada en el paso del procedimiento a) tiene un contenido de sólidos entre 1 y 99 % en p., preferentemente entre 15 y 70 % en p., más preferentemente entre 10 y 50 % en p., y con máxima preferencia entre 12 y 40 % en p., en base al peso total de la suspensión. La suspensión del paso del procedimiento a) puede ser proporcionada sin dispersar o dispersada, es decir, la suspensión incluye un dispersante. De acuerdo con una realización preferida, la suspensión del paso a) está sin dispersar, es decir, no contiene un dispersante.
- 25

30 Paso b)

En el paso b) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se proporciona por lo menos un ácido o sal de ácido, donde el anión del ácido o sal de ácido es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua.

- De acuerdo con una realización de la presente invención, el por lo menos un ácido o sal de ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácidos fuertes que tienen un valor pK_a de menos de o igual a 0 a 25°C, y ácidos medios-fuertes que tienen un valor pK_a de entre 0 y 8, inclusive, y ácidos débiles que tienen un valor pK_a de entre 8 y 20, inclusive, a 25°C.
- 35

De acuerdo con una realización de la presente invención, el por lo menos un ácido se selecciona entre el grupo que comprende ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido arsénico y ácido yódico.

- De acuerdo con una realización de la presente invención, el por lo menos un ácido es un ácido orgánico seleccionado entre el grupo que comprende ácido cítrico y ácido oxálico. De acuerdo con otra realización del procedimiento inventivo, el por lo menos un ácido es un ácido inorgánico seleccionado entre el grupo que comprende ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido arsénico y ácido yódico.
- 40

- De acuerdo con aún otra realización preferida de la presente invención, el por lo menos un ácido es un ácido no polimérico que tiene un peso molecular de menos de 1000 g/mol, preferentemente menos de 750 g/mol, y más preferentemente menos de 500 g/mol.
- 45

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el por lo menos un ácido es líquido a 25°C y 1 bar. De acuerdo con otra realización de la presente invención el por lo menos un ácido es sólido a 25°C y 1 bar.

- De acuerdo con una realización de la presente invención, el por lo menos un ácido es disuelto en agua. De acuerdo con una realización de la presente invención la solución del por lo menos un ácido es una solución de baja concentración que tiene una concentración de menos de 0,1 M. De acuerdo con otra realización de la presente
- 50

invención, la solución del el por lo menos un ácido es una solución altamente concentrada que tiene una concentración de más de 0,1 M. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención la solución del por lo menos un ácido tiene una concentración de aproximadamente 0,1 M.

5 Una "sal de ácido" en el significado de la presente invención es definida como un proveedor de iones H_3O^+ que es por lo menos parcialmente neutralizado mediante un catión distinto de hidrógeno y, por lo tanto, la "sal de ácido" comprende por lo menos un "anión de ácido" y por lo menos un catión distinto de hidrógeno.

10 De acuerdo con una realización el catión distinto de hidrógeno puede poseer una carga positiva, dos cargas positivas o tres cargas positivas. Los cationes que poseen una carga positiva se seleccionan entre el grupo que comprende Na^+ , K^+ y NH_4^+ , los cationes que poseen dos cargas positivas se seleccionan entre el grupo que comprende Mg^{2+} y Sr^{2+} y los cationes que poseen tres cargas positivas se seleccionan entre el grupo que comprende Al^{3+} y Fe^{2+} . Preferentemente el catión es un catión de sodio.

15 De acuerdo con una realización del procedimiento inventivo, dicha por lo menos una sal de ácido se selecciona entre el grupo que comprende dihidrogenocitrato de sodio, dihidrogenocitrato de potasio, hidrogenocitrato de disodio, hidrogenocitrato de dipotasio, citrato de trisodio, citrato de tripotasio, oxalato de disodio, oxalato de dipotasio, oxalato de magnesio, hidrogenosulfato de sodio, sulfato de potasio y sodio, sulfato de disodio, sulfato de dipotasio, sulfato de magnesio, dihidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, fosfato de trisodio y fosfato de tripotasio.

De acuerdo con una realización preferida, la por lo menos una sal de ácido es citrato de trisodio.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención la por lo menos una sal de ácido se proporciona en forma de una solución. De acuerdo con una realización de la presente invención, la por lo menos una sal de ácido se disuelve en agua. De acuerdo con otra realización de la presente invención la por lo menos una sal de ácido se disuelve en un solvente orgánico, preferentemente seleccionado entre el grupo que comprende, metanol, etanol, acetona, y las mezclas de los mismos. Si la sal de ácido se proporciona en forma de una solución, la solución es preferentemente preparada de modo que la sal de ácido se agrega a un solvente, preferentemente agua, que tiene
25 una temperatura de por lo menos 1°C, preferentemente entre 20°C y 100°C, más preferentemente entre 25°C y 80°C y con máxima preferencia entre 30°C y 60°C.

En una realización preferida, la sal de ácido se agrega a agua aproximadamente a temperatura ambiente, es decir a una temperatura entre 20°C ± 2°C.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, la solución de la por lo menos una sal de ácido es una solución a baja concentración que tiene una concentración de menos de 0,1 M, preferentemente de menos de 0,05 M, y más preferentemente de menos de 0,025 M. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la solución de la por lo menos una sal de ácido es una solución altamente concentrada que tiene una concentración de más de 0,1 M, preferentemente de más de 0,2 M y más preferentemente de más de 0,5 M. De acuerdo con una
35 realización preferida de la presente invención, la solución de la por lo menos una sal de ácido tiene una concentración de aproximadamente 0,1 M.

De acuerdo con una realización alternativa, la sal de ácido es proporcionada en forma seca, por ej. en forma de un polvo seco.

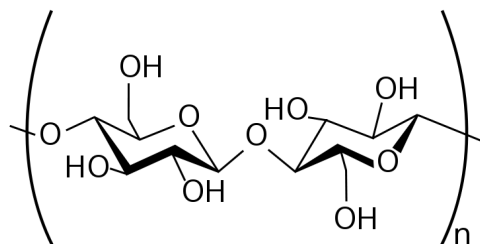
40 El por lo menos un ácido o sal de ácido se agrega en una cantidad entre 0,001 y 40 % en p., preferentemente entre 0,005 y 20 % en p., más preferentemente entre 0,01 y 10 % en p. y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en p., en base a la cantidad total del material que contiene carbonato de calcio seco.

Paso c)

En el paso c) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se proporciona un ligante polimérico aniónico, donde dicho ligante comprende por lo menos un polisacárido modificado.

45 "Polisacáridos modificados" en el significado de la presente invención son polisacáridos, donde por lo menos una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada. Por añadidura, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehído.

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



donde una parte de los grupos hidroxilo es carboxilada y "n" está indirectamente representado mediante la viscosidad intrínseca.

5 Los polisacáridos son estructuras poliméricas de carbohidratos, formadas por unidades de repetición (por lo 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.

10 Los polisacáridos también pueden contener ligeras modificaciones de la unidad de repetición. Los ejemplos de polisacáridos son almidón, celulosa o glicógeno, aunque también polisacáridos estructurales tales como celulosa y quitina.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el por lo menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el rango entre 0,4 y 2,0, preferentemente entre 0,5 y 1,8, más preferentemente entre 0,6 y 1,6, y con máxima preferencia entre 0,7 y 1,5.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o un derivado de carboximetilhidroxipropilo y/o un derivado de carboximetilhidroxietilo de un polisacárido. Por ejemplo, el polisacárido modificado puede ser una carboximetilcelulosa (CMC), un almidón aniónico, una goma guar aniónica, goma de xantano o sus mezclas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa (CMC).

20 La carboximetilcelulosa (CMC) puede ser preparada a partir de celulosa mediante reacción con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica para formar la sal de sodio 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
25 mediante cualquier método que es conocido por el experto en la técnica, por ej. mediante la adición de peróxidos. Se hace referencia a DE 1 543 116 A1 que describe un método para la preparación de CMC soluble en agua, de baja viscosidad mediante degradación oxidativa con H_2O_2 y a DE 44 11 681 A1 que describe la dependencia de la degradación de éter de polisacárido sobre la cantidad de agente oxidante, temperatura y duración del tratamiento.

30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la carboximetilcelulosa tiene una viscosidad intrínseca en el rango entre 5 y 500 ml/g, preferentemente entre 10 y 450 ml/g, más preferentemente entre 50 y 350 ml/g y con máxima preferencia entre 100 y 200 ml/g.

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

35 El almidón aniónico es preferentemente químicamente modificado con grupos aniónicos seleccionados entre el grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetilhidroxipropilo, grupos carboximetilhidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y las mezclas de los mismos. El almidón aniónico puede ser seleccionado entre los almidones químicamente modificados que se originan de almidones seleccionados entre el 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. El almidón aniónico también puede ser obtenido
40 de fuentes genéticamente modificadas que comprenden almidones enriquecidos en amilopectina. En una realización preferida, el almidón aniónico se selecciona entre aquellos enriquecidos en amilopectina, es decir el almidón químicamente modificado es preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata, y las mezclas de los mismos. 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
45 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 por lo menos un polisacárido modificado es una goma guar aniónica.

La goma guar comprende un heteropolisacárido natural (guarano) que consiste en unidades de galactosa y unidades de manosa generalmente en la relación de 1:2 y es el componente de endosperma de las semillas de guar. En general, la goma guar comprende una cadena lineal de unidades β -D-manopiranosilo con enlace 1,4 con unidades α -D-galactopiranosilo con enlace 1,6. Las semillas de guar que contienen aproximadamente 14 a 17 % en p. de cáscara, 35 a 42 % en p. de endosperma y 43 a 47 % en p. de embrión, son generalmente molidas en seco y tamizadas para separar el endosperma el cual es la goma guar de comercio industrial. Un derivado de goma 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 goma 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 del periodo de tiempo que el guarano 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 de manosa. Adicional o alternativamente, puede obtenerse una modificación de goma guar mediante eterificación de goma guar con óxido de propileno u óxido de etileno dando como resultado una goma guar de hidroxipropilo o goma guar de hidroxietilo.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la goma guar aniónica es una goma guar de carboximetilo (CMG) y/o goma guar de carboximetilhidroxipropilo (CMHPG) y/o goma guar de carboximetilhidroxietilo (CMHEG). Por ejemplo, la goma guar de carboximetilo se obtiene haciendo reaccionar una goma guar con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el ligante polimérico aniónico del paso del procedimiento c) comprende un polisacárido modificado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el ligante aniónico del paso del procedimiento c) comprende dos o más polisacáridos modificados. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ligante polimérico aniónico del paso del procedimiento c) consiste en por lo menos un polisacárido modificado. El ligante polimérico aniónico del paso del procedimiento c) 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 procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene un pH entre 4,5 y 12, preferentemente 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 preferida de la presente invención, el ligante polimérico aniónico está en forma de una solución acuosa que tiene una concentración de ligante entre 1 y 70 % en p., preferentemente entre 2 y 55 % en p., más preferentemente entre 5 y 50 % en p., y con máxima preferencia entre 30 y 50 % en p., en base al peso total de la solución.

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

El ligante del paso c) se agrega en una cantidad entre 0,001 y 20 % en p., preferentemente entre 0,005 y 15 % en p., más preferentemente entre 0,01 y 10 % en p., y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ligante aniónico del paso c) es por lo menos una carboximetilcelulosa agregada en una cantidad entre 0,05 y 5 % en p., preferentemente entre 0,1 y 2,5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

Paso d)

En el paso d) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se proporciona por lo menos un polímero catiónico.

Los inventores de la presente solicitud descubrieron sorprendentemente que la adición de por lo menos un polímero catiónico puede conducir a una mejor retención de las partículas pigmentarias autoligantes durante procedimientos

de producción de papel. Sin estar limitados por teoría alguna, se cree que la carga aniónica del ligante polimérico aniónico es por lo menos parcialmente neutralizada por el polímero catiónico.

Los inventores también descubrieron que la adición de por lo 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 por lo menos un polímero catiónico en las partículas de carbonato de calcio trituradas. 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.

Adicionalmente, los inventores descubrieron sorprendentemente que las propiedades autoligantes de las partículas pigmentarias 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 contenido elevado 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 se ven menoscabadas en ningún grado sustancial.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico se selecciona entre poliaminas, polietileniminas, poliacrilamidas, resinas de epíclorohidrina catiónica, poli(cloruro de dialildimetilamonio), almidón catiónico, goma guar catiónica o sus mezclas.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico es una poliamina, preferentemente una polietilenimina (PEI) que es seleccionada entre el grupo que comprende polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y las mezclas de las que anteceden. Preferentemente, la relación de las funciones de aminas primarias, secundarias y terciarias en las polietileniminas ramificadas de la invención está dentro del 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 por lo menos una polietilenimina se selecciona entre el grupo de las polietileniminas modificadas y no modificadas. Los ejemplos de polietileniminas adecuadas son homopolímeros de etilenimina (aziridina) o sus homólogos superiores y también los polímeros de injerto de poliamidoaminas o polivinilaminas con etilenimina o sus homólogos superiores. Las polietileniminas pueden ser entrecruzadas o no entrecruzadas, cuaternizadas y/o modificadas mediante reacción con óxidos de alquileo, carbonatos de dialquilo o alquileo o ácidos carboxílicos C_1 - C_8 . Las polietileniminas pueden ser modificadas mediante reacción con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, carbonatos de alquileo tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno, o ácidos carboxílicos C_1 - C_8 . Las PEIs modificadas pueden incluir polietileniminas alcoxiladas tales como polietileniminas propoxiladas (PPEIs) y polietileniminas etoxiladas (EPEIs). Las polietileniminas modificadas preferidas adicionales pueden ser obtenidas haciendo reaccionar las PEIs sin modificar con uno o más ácidos grasos C_1 - C_{28} , preferentemente con uno o más ácidos grasos C_6 - C_{18} y especialmente preferido con ácidos grasos C_{10} - C_{14} , como, por ej., ácido graso de coco.

La polietilenimina puede tener un peso molecular promedio en peso 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 entre el grupo de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular promedio en peso M_w entre 100 y 700 g/mol, y preferentemente 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 entre el grupo de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular promedio en peso M_w entre 500 y 8000 g/mol y preferentemente entre 800 y 1200 g/mol.

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

El almidón catiónico es preferentemente químicamente modificado con grupos catiónicos seleccionados entre el grupo que comprende grupos amino, grupos imonio, grupos amonio, grupos sulfonio, grupos fosfonio, y las mezclas de los mismos. El almidón catiónico puede ser seleccionado entre los almidones químicamente modificados que se originan de prácticamente cualquier fuente natural que proporciona almidón en cantidades razonables. Por ejemplo, el almidón catiónico puede ser seleccionado entre los almidones químicamente modificados que se originan de almidones seleccionados entre el 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 catiónico se selecciona entre aquellos enriquecidos en amilopectina, es decir, el almidón químicamente modificado es preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata, y las mezclas de los mismos. El almidón catiónico también puede ser obtenido de fuentes genéticamente modificadas que comprenden almidones enriquecidos en amilopectina. Los métodos para preparar dichos almidones catiónicos son conocidos por el experto en la técnica. El peso molecular del almidón catiónico

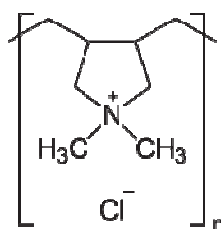
puede oscilar entre 1000 y 100000 g/mol y es generalmente aproximadamente 220000 g/mol. El peso molecular del almidón catiónico puede ser ajustado mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico es una goma guar catiónica.

- 5 La goma guar comprende un heteropolisacárido natural (guarano) 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, la goma guar comprende una cadena lineal de unidades β -D-manopiranosilo con enlace 1,4 con unidades α -D-galactopiranosilo con enlace 1,6. Las semillas de guar que contienen aproximadamente 14 a 17 % en p. de cáscara, 35 a 42 % en p. de endosperma y 43 a 47 % en p. de embrión, son generalmente molidas en seco y
10 tamizadas para separar el endosperma el cual es la goma guar industrial de comercio. Un derivado de goma 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 goma 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 del periodo de tiempo que el guarano es expuesto a la enzima α -D-galactosidasa, se puede controlar el
15 grado de eliminación de unidades α -D-galactopiranosilo de la cadena lineal de unidades de manosa. Se puede obtener una goma guar catiónica haciendo reaccionar la goma guar con derivados de sales de amonio cuaternario.

De acuerdo con aún otra realización de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico es poli(cloruro de dialildimetilamonio) (poliDADMAC).

- 20 PoliDADMAC (poli(cloruro de dialildimetilamonio)) 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
25 poliDADMAC los grupos amonio cuaternario están en anillos que son incluidos en la estructura 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 extendida 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
30 500000 g/mol.

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

- De acuerdo con una realización ejemplar, las poliacrilamidas incluyen monómeros de (met)acrilatos de dialquilaminoetilo, dialquilaminoetil(met)acrilamidas, dialquilaminometil(met)acrilamidas, y dialquilamino-1,3-
35 propil(met)acrilamidas, preferentemente copolimerizadas con monómeros no iónicos, con preferencia arilamida.

De acuerdo con otra realización, las resinas de epiclorohidrina 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 epiclorohidrina.

- 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 adípico como los monómeros de ácido dicarboxílico. Especialmente adecuadas 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-etanodiamina. Las dialcanolaminas y trialcanolaminas preferentemente utilizadas incluyen, por ejemplo, dietanolamina, N-alkil-dialcanolaminas tales como N-metil y N-etildietanolamina y
45 trietanolamina. Para monitorear y controlar el peso molecular y/o la longitud de cadena, se pueden utilizar una o más 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 por lo menos un polímero catiónico es una mezcla de dos o más de los polímeros antes mencionados. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico consiste en uno de los polímeros mencionados anteriormente.

De acuerdo con una realización preferida, el por lo menos un polímero catiónico es poliDADMAC. De acuerdo con otra realización preferida, el por lo menos un polímero catiónico es un almidón catiónico.

El por lo menos un polímero catiónico puede ser proporcionado en una forma acuosa, por ej., en forma de una solución con base acuosa, o en forma de una solución orgánica, por ej., en un solvente orgánico seleccionado entre grupo que comprende metanol, etanol, acetona, y las mezclas de los mismos. No obstante, el por lo menos un polímero catiónico también puede ser proporcionado en forma de una emulsión o una dispersión de agua y/o solventes orgánicos, o en forma de una mezcla de una solución y/o una emulsión y/o una dispersión de agua y/o solventes orgánicos.

Si el por lo menos un polímero catiónico es proporcionado en forma de una solución, la solución es preferentemente preparada en el sentido de que el por lo menos un polímero catiónico se agrega a un solvente, con preferencia agua, que tiene una temperatura de por lo 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 por lo menos un polímero catiónico se agrega al agua con una temperatura de entre 80°C y 96°C, tal como entre 90°C y 96°C. Alternativamente, la solución de almidón se prepara en el sentido de que el por lo menos un polímero catiónico es agregado a un solvente, preferentemente agua, con una temperatura 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 por lo menos un polímero catiónico se agrega al agua a aproximadamente temperatura ambiente, es decir, a 20°C ± 2°C.

De acuerdo con una realización alternativa, el por lo menos un polímero catiónico se proporciona en forma seca, por ej., en forma de un polvo seco.

En el caso de que el por lo menos un polímero catiónico sea proporcionado en forma de una dispersión, el tamaño de 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 polímero catiónico del paso d) puede ser proporcionado en forma de una solución o material seco, con preferencia en forma de una solución que tiene una concentración entre 0,5 y 70 % en p., preferentemente entre 1 y 25 % en p., más preferentemente entre 1,5 y 20 % en p., y con máxima preferencia entre 2 y 10 % en p., 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 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 es entre -100 y -5 µEq/g, preferentemente entre -80 y -10 µEq/g, y más preferentemente entre -70 y -15 µEq/g.

El polímero catiónico del paso d) se agrega en una cantidad entre 0,001 y 20 % en p., preferentemente entre 0,005 y 15 % en p., más preferentemente entre 0,01 y 10 % en p., y con máxima preferencia entre 0,05 y 5 % en p. o entre 0,5 y 1,5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico del paso d) es poliDADMAC, preferentemente agregado en una cantidad entre 0,05 y 5 % en p., más preferentemente entre 0,5 y 1,5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco del paso a).

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico del paso d) es almidón catiónico, preferentemente agregado en una cantidad entre 0,05 y 5 % en p., más preferentemente entre 0,5 y 1,5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco del paso a).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ligante aniónico del paso c) es por lo menos una carboximetilcelulosa, y el por lo menos un polímero catiónico del paso d) es un almidón catiónico, donde el ligante se agrega en una cantidad entre 0,01 y 20 % en p., preferentemente entre 0,1 y 10 % en p., más preferentemente entre 0,5 y 5 % en p. y con máxima preferencia entre 0,1 y 2,5 % en p., en base al peso total del

material que contiene carbonato de calcio seco.

De acuerdo con una realización ejemplar, el ligante aniónico del paso c) es una carboximetilcelulosa, y el por lo menos un polímero catiónico del paso d) es un almidón catiónico, donde el ligante es agregado en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en p., y el polímero catiónico es agregado en una cantidad de aproximadamente 2,0 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

De acuerdo con otra realización ejemplar, el material que contiene carbonato de calcio es carbonato de calcio, preferentemente carbonato de calcio precipitado, el ligante aniónico del paso c) es una carboximetilcelulosa, y el por lo menos un polímero catiónico del paso d) es un almidón catiónico, donde el ligante se agrega en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en p., y el polímero catiónico se agrega en una cantidad de aproximadamente 2,0 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

De acuerdo con aún otra realización ejemplar, el material que contiene carbonato de calcio es carbonato de calcio, preferentemente carbonato de calcio precipitado, el por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b) es citrato de trisodio, el ligante aniónico del paso c) es una carboximetilcelulosa, y el por lo menos un polímero catiónico del paso d) es un almidón catiónico, donde el ácido o sal de ácido se agrega en una cantidad de aproximadamente 0,09 % en p., el ligante se agrega en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en p., y el polímero catiónico se agrega en una cantidad de aproximadamente 2,0 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.

Paso e)

En el paso e) del procedimiento de acuerdo con la presente invención, la suspensión acuosa del paso a) se mezcla con el por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b).

Los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que la adición de un ácido o sal de ácido a la suspensión acuosa del paso a) puede mejorar las propiedades de las partículas autoligantes. Por ejemplo el uso de por lo menos un ácido o sal de ácido puede conducir a partículas pigmentarias autoligantes con propiedades mejoradas. Por ejemplo, dichas partículas pigmentarias autoligantes muestran una unión mejorada a las fibras en papel cuando se usan como agente de relleno. Sin estar limitados por teoría alguna se cree que la unión mejorada a las fibras se basa en los límites de las interacciones entre las partículas pigmentarias que contienen carbonato de calcio y las fibras.

La adición de un ácido o sal de ácido a la suspensión acuosa del paso a) modifica la superficie de las partículas de material que contiene carbonato de calcio, y puede ser especialmente ventajosa para las partículas de carbonato de calcio precipitado. Las partículas de PCC tienen muchas puntas sobre su superficie externa y, por ende, son relativamente rugosas. Se cree que estas puntas pueden entrelazarse con las fibras de papel durante los procedimientos de producción de papel, dando como resultado una unión mejorada entre las partículas y las fibras. Sin embargo, las partículas de carbonato de calcio precipitado pueden liberar iones Ca^{2+} desde el núcleo interno de la partícula con el transcurso del tiempo, y, por ende, la disminución de los límites de interacción entre las partículas pigmentarias y las fibras puede ser el resultado.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que un modo de superar este problema es el tratamiento de la suspensión acuosa del material que contiene carbonato de calcio con ácidos o sales de ácido. Sin estar limitados por teoría alguna, se cree que durante el tratamiento de las partículas de carbonato de calcio precipitado con ácido o sal de ácido, se forman sales de calcio insolubles en agua, las cuales pueden inhibir la liberación de iones Ca^{2+} desde las partículas de carbonato de calcio precipitado. Como resultado, la unión entre las partículas pigmentarias de carbonato de calcio precipitado y las fibras del papel puede ser mejorada puesto que las puntas de las partículas pigmentarias de carbonato de calcio precipitado ya no son "degradadas" o "disueltas" por la liberación del calcio. Esto puede permitir entre otras cosas aumentar la carga de agente de relleno en el papel manteniendo al mismo tiempo las propiedades de resistencia mecánica del papel.

De acuerdo con una realización del procedimiento inventivo, el por lo menos un ácido o sal de ácido se agrega a la suspensión acuosa del paso a). De acuerdo con otra realización del procedimiento inventivo, la suspensión acuosa del paso a) se agrega al por lo menos un ácido o sal de ácido.

De acuerdo con una realización del procedimiento inventivo, el por lo menos un ácido o sal de ácido se agrega en forma de una suspensión o solución a la suspensión acuosa del paso a). De acuerdo con otra realización del procedimiento inventivo, el por lo menos un ácido o sal de ácido se agrega en forma de un sólido a la suspensión acuosa del paso a). Por ejemplo, el ácido o sal de ácido puede ser agregado en forma de un polvo o granulado.

De acuerdo con una realización del procedimiento inventivo el por lo menos un ácido o sal de ácido y la suspensión acuosa del paso a) se mezclan bajo cizalla. De acuerdo con otra realización del procedimiento inventivo, la cizalla se agita después del mezclado del ácido o sal de ácido y la suspensión acuosa del paso a). Se introduce cizalla, por ej.,

mediante agitación o revolviendo.

El mezclado puede llevarse a cabo bajo condiciones de mezclado y/u homogeneización. El experto en la técnica adaptará estas condiciones de mezclado y/u homogeneización tales como la velocidad de mezclado y temperatura de acuerdo con su equipo de procedimiento. Por ejemplo, el mezclado y la homogeneización pueden llevarse a cabo por medio de una mezcladora de reja de arado. Las mezcladoras de reja de arado funcionan mediante 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 incluso de lotes grandes 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 procedimiento inventivo están disponibles, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania, o de Silverson (EE.UU.). Por añadidura, se puede emplear un aparato de mezclado tubular, por ejemplo, de Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania. Otro tipo de equipo que puede utilizarse en el procedimiento inventivo es un homogeneizador MEGATRON® Inline de Kinematika AG, Suiza.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso del procedimiento e) es llevado a cabo usando una mezcladora de lecho fluidizado o mezcladora de reja de arado.

El paso del procedimiento e) puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, es decir a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, o a otras temperaturas. De acuerdo con una realización, el paso del procedimiento e) 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 las mismas.

De acuerdo con una realización ejemplar de la invención, la suspensión del paso a) y/o el por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b) se precalientan antes de que estos componentes sean mezclados en el paso del procedimiento e).

De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso del procedimiento e) se lleva a cabo durante por lo menos 1 s, preferentemente durante por lo menos 1 min, por ej., durante por lo menos 15 min, 30 min, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas, o 10 horas.

De acuerdo con una realización del procedimiento inventivo, la suspensión obtenida en el paso e) se usa sin ningún tratamiento adicional en el paso f). De acuerdo con otra realización del procedimiento inventivo, la suspensión obtenida en el paso e) es concentrada antes del paso f).

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 la suspensión obtenida en el paso e), la suspensión puede ser parcial o totalmente drenada mediante un procedimiento de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, las suspensiones pueden ser parcial o totalmente drenadas mediante un procedimiento de filtración tal como nanofiltración o mediante un procedimiento de separación térmica tal como un procedimiento de evaporación. Alternativamente, se puede agregar agua a la suspensión (por ej., resultante de la filtración) hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. Adicional o alternativamente, una suspensión de partículas pigmentarias autoligantes que tiene un contenido inferior apropiado de partículas sólidas puede ser agregada al material de partículas de la suspensión mezclada hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado.

De acuerdo con una realización del procedimiento inventivo, la suspensión obtenida mediante el paso e) tiene un contenido de sólidos entre 2 y 99% en p., preferentemente entre 10 y 60% en p., más preferentemente entre 15 y 45% en p., y con máxima preferencia entre 20 y 30% en p., en base al peso total de la suspensión.

Paso f)

En el paso f) del procedimiento de acuerdo con la presente invención la suspensión acuosa obtenida mediante el paso e) se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c) y el por lo menos un polímero catiónico del paso d).

De acuerdo con otra realización del procedimiento inventivo la suspensión obtenida en el paso e) es concentrada antes del paso f). La concentración puede llevarse a cabo usando métodos térmicos y/o mecánicos bien conocidos por el experto en la técnica.

De acuerdo con una realización del procedimiento inventivo la suspensión obtenida mediante el paso e) es, en un primer paso, mezclada con el ligante polimérico aniónico del paso c), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el por lo menos un polímero catiónico del paso d).

De acuerdo con una realización del procedimiento inventivo la suspensión obtenida mediante el paso e) es, en un

primer paso, mezclada con el por lo menos un polímero catiónico del paso d), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c).

De acuerdo con otra realización del procedimiento inventivo la suspensión obtenida mediante el paso e) se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c) y el por lo menos un polímero catiónico del paso d) en un paso.

5 De acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, en un primer paso, la suspensión obtenida mediante el paso e) se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c), donde dicho ligante es proporcionado en forma de una solución, y luego, en un segundo paso, el por lo menos un polímero catiónico del paso d) se agrega a la suspensión en forma de un polvo seco.

10 De acuerdo con otra realización ejemplar de la presente invención, en un primer paso, el por lo menos un polímero catiónico del paso d) se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c) para formar una solución premezclada, donde el polímero catiónico y el ligante son proporcionados en forma de una solución, y luego, en un segundo paso, la solución premezclada se mezcla con la suspensión obtenida mediante el paso e).

15 De acuerdo con otra realización ejemplar de la presente invención, en un primer paso, la suspensión obtenida mediante el paso e) se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c), y luego, en un segundo paso, la suspensión mezclada se agrega al por lo menos un polímero catiónico del paso d), donde el polímero catiónico está en forma de una solución. La solución del polímero catiónico también puede contener fibras de pulpa a ser empleadas en los procedimientos de fabricación de papel. De acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas pigmentarias autoligantes son producidas *in situ* durante un procedimiento de fabricación de papel, donde, en un primer paso, la suspensión obtenida mediante el paso e) se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c), y luego, en un segundo paso, la suspensión mezclada se agrega al polímero catiónico del paso d), donde el por lo menos un polímero catiónico está en forma de una suspensión que contiene fibras de pulpa.

25 El paso de mezclado f) puede llevarse a cabo bajo condiciones de mezclado y/u homogeneización. El experto en la técnica adaptará estas condiciones de mezclado y/u homogeneización tales como la velocidad de mezclado y la temperatura de acuerdo con su equipo de procedimiento. Por ejemplo, el mezclado y la homogeneización pueden llevarse a cabo por medio de una mezcladora de reja de arado. Las mezcladoras de reja de arado funcionan mediante 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 incluso de lotes grandes en un tiempo muy corto. Se utilizan troceadores y/o dispersadores 30 para dispersar grumos en una operación en seco. Los equipos que pueden utilizarse en el procedimiento inventivo están disponibles, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania, o de Silverson (EE.UU.). Por añadidura, se puede emplear un aparato de mezclado tubular, por ejemplo, de Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania. Otro tipo de equipo que puede utilizarse en el procedimiento inventivo es un homogeneizador MEGATRON® Inline de Kinematika AG, Suiza.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso del procedimiento f) es llevado a cabo usando una mezcladora de lecho fluidizado o mezcladora de reja de arado.

40 El paso del procedimiento f) puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, es decir a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, o a otras temperaturas. De acuerdo con una realización, el paso del procedimiento f) 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 las mismas.

45 De acuerdo con una realización ejemplar de la invención, la suspensión obtenida mediante el paso e) y/o el ligante polimérico aniónico del paso c) y/o el por lo menos un polímero catiónico del paso d) se mezclan en el paso del procedimiento f) y después se calientan hasta una temperatura entre 50 y 120°C , o entre 60 y 110°C , o preferentemente entre 70 y 105°C durante aproximadamente 30 minutos, o preferentemente durante aproximadamente 60 minutos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso del procedimiento f) se lleva a cabo durante por lo menos 1 s, preferentemente durante por lo menos 1 min, por ej., durante por lo menos 15 min, 30 min, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas, o 10 horas.

50 Para asegurar una mejor dispersión, también puede agregarse un dispersante a cualquiera de los componentes empleados en el procedimiento inventivo, por ej., en forma de una solución acuosa y/o un polvo de un dispersante. Un dispersante adecuado es preferentemente seleccionado entre el 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 en peso M_w de dichos productos está

preferentemente dentro del rango entre 2000 y 15000 g/mol, prefiriéndose especialmente un peso molecular promedio en peso M_w entre 3000 y 7000 g/mol o entre 3500 y 6000 g/mol. De acuerdo con una realización ejemplar, el dispersante es poliacrilato de sodio con un peso molecular promedio en peso 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.

- 5 De acuerdo con una realización preferida, no se agrega dispersante alguno en el paso del procedimiento f).

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

- 10 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 acuosa, la suspensión puede ser parcial o totalmente drenada mediante un procedimiento de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, las suspensiones pueden ser parcial o completamente drenadas mediante un procedimiento de filtración tal como nanofiltración o un procedimiento de separación térmica tal como un procedimiento de evaporación.
- 15 Alternativamente, se puede agregar agua al material sólido (por ej. resultante de la filtración) hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. 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 mezclada hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. La suspensión de partículas pigmentarias autoligantes adicionalmente agregadas u otras suspensiones de partículas pigmentarias pueden ser dispersadas o no dispersadas.
- 20

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

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

Otros pasos del procedimiento opcionales

- 30 De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, el procedimiento comprende además un paso de concentrar la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención.

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

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

- 45 De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, el paso de concentrar la suspensión de partículas autoligantes obtenida mediante el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo de tal modo que se obtiene un producto seco. El término "producto seco" se entiende que se refiere a partículas pigmentarias que tienen un contenido total de humedad superficial de menos de 0,5 % en p., preferentemente menos de 0,2 % en p. y más preferentemente menos de 0,1 % en p., en base al peso total de las partículas pigmentarias.

- 50 Si el procedimiento 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 por lo menos 65 % en p., más preferentemente por lo menos 80 % en p. y con máxima preferencia por lo menos 90 % en p., en base al peso total de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes,

entonces el producto seco o la suspensión puede ser rediluido. Si el producto seco o la suspensión se rediluye, el contenido de sólidos en la suspensión obtenida se ajusta de modo que sea por lo menos 1 % en p., preferentemente entre 1 % en p. y 80 % en p., más preferentemente entre 5 % en p. y 60 % en p., aún más preferentemente entre 10 % en p. y 50 % en p., y con máxima preferencia entre 15 % en p. y 45 % en p., en base al peso total de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes.

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

La suspensión de partículas pigmentarias autoligantes

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona una suspensión de partículas pigmentarias autoligantes la cual se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Las partículas pigmentarias autoligantes de la invención pueden tener un área superficial específica de entre 0,1 y 200 m²/g, preferentemente entre 1 y 25 m²/g, más preferentemente entre 2 y 15 m²/g, y con máxima preferencia entre 3 y 12 m²/g, medido usando nitrógeno y el método de 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 procedimiento inventivo se usa en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, revestimientos, hormigón y/o agrícolas. Por ejemplo, la suspensión de partículas inventiva puede emplearse como material de relleno en estas aplicaciones.

De acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, la suspensión de partículas autoligantes obtenible mediante el procedimiento inventivo se usa en papel, por ej., en procedimiento final en húmedo de una máquina de papel, preferentemente en aplicaciones de papel de cigarrillo, cartón y/o revestimientos, o preferentemente como soporte para rotograbado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continua y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración.

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

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un producto de papel que comprende las partículas pigmentarias autoligantes de la invención, donde las partículas pigmentarias comprenden partículas de material que contiene carbonato de calcio las cuales están por lo menos parcialmente revestidas con una sal de calcio insoluble en agua formada a partir de un ácido o sal de ácido, un ligante polimérico aniónico que comprende por lo menos un polisacárido modificado, y por lo menos un polímero catiónico.

De acuerdo con una realización, el papel que comprende las partículas pigmentarias autoligantes de la invención tiene un índice de tracción superior en comparación con un producto de papel, donde las partículas pigmentarias autoligantes de la invención se reemplazan por la misma cantidad de partículas de material que contiene carbonato de calcio. De acuerdo con una realización de la presente invención, preferentemente el índice de tracción es por lo menos 5% superior, más preferentemente por lo menos 7% superior, y con máxima preferencia por lo menos 10% superior en comparación con el índice de tracción de un producto de papel, donde las partículas pigmentarias autoligantes inventivas se reemplazan por la misma cantidad de partículas de material que contiene carbonato de calcio, y donde el índice de tracción se determinó de acuerdo con ISO 1924-2:2008. En una realización preferida, las partículas pigmentarias autoligantes de la invención como material de relleno tienen un índice de tracción de por lo menos 20 Nm/g, preferentemente por lo menos 22 Nm/g a una carga de agente de relleno de 20 % en p., en base al peso total del producto de papel.

Debe entenderse que las realizaciones ventajosas descritas con anterioridad con respecto al método inventivo para preparar partículas pigmentarias autoligantes también pueden usarse para preparar o definir la suspensión inventiva y su uso. En otras palabras, las realizaciones preferidas descritas con anterioridad y cualquiera de las combinaciones de estas realizaciones también pueden ser aplicadas a la suspensión inventiva y a su uso. 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 no son limitativas.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra un diagrama en el cual la longitud de rotura de las hojas de prueba ensayadas se traza contra el contenido de agente de relleno.

La figura 2 muestra un diagrama en el cual el índice de tracción de las hojas de prueba ensayadas se traza contra el contenido de agente de relleno.

La figura 3 muestra un diagrama en el cual se traza la adsorción de energía por tracción de las hojas de prueba ensayadas contra el contenido de agente de relleno.

- 5 La figura 4 muestra un diagrama en el cual la unión Scott, también llamada unión interna en dirección z de las hojas de prueba ensayadas se traza contra el contenido de agente de relleno.

Ejemplos

1. Métodos de medición

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

10 Área superficial de BET

- Se midió el área superficial específica por medio del método de BET (Brunauer, St., Emmett, P. H., Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 60, 309) de acuerdo con ISO 9277:2010 usando nitrógeno, después del acondicionamiento de la muestra por calentamiento a 250°C durante un período de 30 minutos. Con anterioridad a dichas mediciones, la muestra se filtró dentro de un embudo Büchner, se enjuagó con agua desionizada y se secó durante toda la noche a de 90 a 100°C en un horno. Posteriormente, la torta seca se trituró por completo en un mortero y el polvo resultante se colocó en una balanza de humedad a 130°C hasta alcanzar un peso constante.

Tamaño de partícula

- 20 La distribución de partículas de las partículas de material que contiene carbonato de calcio se midió usando un aparato Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics, EE.UU. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la técnica y se utilizan habitualmente para determinar el tamaño del grano de agentes de relleno y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa que comprendía 0,1 % en p. de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron usando un agitador a alta velocidad y un aparato Supersonics.

Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

- 25 El contenido de sólidos de la suspensión (también conocido como "peso seco") se determinó usando un analizador de humedad HR73 de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con las siguientes configuraciones: temperatura de 120°C, apagado automático 3, secado estándar, 5 a 20 g de suspensión.

Viscosidad intrínseca

- 30 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 hasta 10 con NaOH. Las mediciones se llevaron a cabo a 25°C con un capilar tipo 0a y se corrigieron usando la corrección de Hagenbach.

Grado de carboxilación

El grado de carboxilación se determinó mediante titulación conductimétrica de acuerdo con Katz *et al.* "The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps" (Svensk Papperstidn., 1984, 6, págs. 48–53).

35 2. Ejemplos

Ejemplo 1 – Ejemplo comparativo

- 40 Un carbonato de calcio escalenoédrico precipitado (S-PCC) (disponible comercialmente como pasta aguada con un contenido de sólidos de 13 % en p. de Omya, Suiza) que tenía una finura correspondiente a un valor d_{50} de 2,5 μm , un d_{95} de 5 μm , un d_{30} de 2 μm y un área superficial específica de 3,4 m^2g^{-1} se empleó como material que contiene carbonato de calcio.

Ejemplo 2 – Ejemplo comparativo

Un carbonato de calcio escalenoédrico precipitado (S-PCC) (disponible comercialmente como pasta aguada con un contenido de sólidos del 13 % en p. de Omya, Suiza) que tenía una finura correspondiente a un valor d_{50} de 2,5 μm ,

un d_{95} de 5 μm , un d_{30} de 2 μm y un área superficial específica de 3,4 m^2g^{-1} se empleó como material que contiene carbonato de calcio. Se empleó citrato de trisodio (disponible comercialmente de Sigma Aldrich) como ácido, y dos carboximetilcelulosas (CMC) diferentes (disponibles comercialmente de Mare Austria GmbH) que tenían un peso molecular de 60000 g/mol (Niklacell T10G) y de 200000 g/mol (Niklacell CH90F) se emplearon como ligante aniónico. La viscosidad intrínseca de las CMCs era de 168 ml/g (Niklacell T10G) y 298 ml/g (Niklacell CH90F), y el grado de sustitución era de 0,8 para ambas.

El PCC se utilizó en forma de una suspensión que tenía un contenido de sólidos de 13 % en p. Se agregó 0,09 % en p. de citrato de trisodio, en base a la cantidad total del PCC seco, a dicha pasta aguada en un primer paso y, a continuación, 0,2 % en p. Niklacell T10G y 0,28 % en p. Niklacell CH90F, en base a la cantidad total del PCC seco, se agregaron a dicha pasta aguada en un segundo paso, donde el citrato de sodio se agregó en forma de una solución en agua que tenía una concentración de 35 % en p. de citrato de sodio, en base al peso total de la solución, y se agregó la CMC en forma de una solución acuosa que contenía 6 % en p. de CMC, en base a la cantidad total de la solución.

Ejemplo 3 – Ejemplo inventivo

Se agregó 2 % en p. de almidón catiónico (C*Bond HR 35845, disponible comercialmente de Cargill Deutschland GmbH, Alemania), en base a la cantidad total del PCC seco, se agregó como polímero catiónico a la suspensión obtenida en el ejemplo 2 en forma de un polvo y, a continuación, la suspensión se calentó hasta 100°C y se agitó durante 60 min. Durante el tratamiento, el contenido de sólidos se mantuvo a 50 % en p., en base al peso total de la suspensión. La suspensión se enfrió hasta temperatura ambiente.

Ejemplo 4 – Ejemplo inventivo

Se agregó 2 % en p. de almidón catiónico (C*Bond HR 35845, disponible comercialmente de Cargill Deutschland GmbH, Alemania), en base a la cantidad total de PCC seco en la suspensión fibrosa, a una suspensión de fibras de pulpa de eucalipto (*Jarilyptus*) y, a continuación, se agregó la suspensión obtenida en el Ejemplo 2. El almidón se preparó mediante la cocción del almidón a 100°C en agua con una concentración de 1,5 % en p., en base al peso total de la suspensión. Las hojas se formaron y se ensayaron según lo descrito a continuación.

Ensayo de propiedades de resistencia mecánica de papel sin revestimiento, libre de madera, que contiene las partículas de carbonato de calcio precipitado modificadas en superficie del ejemplo 3 y del ejemplo 4 como agente de relleno

Se utilizó la pulpa de eucalipto (*Jarilyptus*) refinada a 30°SR como pulpa. Las partículas de carbonato de calcio precipitado modificadas en superficie de los ejemplos 3 y 4 se utilizaron como agentes de relleno. Por añadidura, se empleó un carbonato de calcio escalenoédrico precipitado (S-PCC) (disponible comercialmente como pasta aguada con un contenido de sólidos de 13 % en p. de Omya, Suiza) con una finura correspondiente a un valor d_{50} de 2,5 μm , un d_{95} de 5 μm , un d_{30} de 2 μm y un área superficial específica de 3,4 m^2g^{-1} y los ejemplos 1 y 2 se utilizaron como ejemplos comparativos. Los agentes de relleno se diluyeron con agua hasta una concentración de 10 % en p., en base a la cantidad total de la suspensión, y se desaglomeraron con un agitador de alta velocidad (Kinematica, Suiza).

Se diluyeron 60 g de pulpa (seca) en 10 dm^3 de agua corriente, y luego el agente de relleno a ser ensayado se agregó en una cantidad para obtener el contenido total de agente de relleno en base al peso final del papel. La suspensión se agitó durante 30 minutos. Posteriormente, se agregó 0,06 % (en base al peso seco) de una poliacrilamida (Polymin 1530, disponible comercialmente de BASF, Ludwigshafen, Alemania) como un adyuvante de 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.

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 a 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 hoja de prueba seca. El contenido de agente de relleno en los ejemplos era de 18% a 32%.

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 1924-2:2008, el índice de tracción de acuerdo con ISO 1924-2:2008, la absorción de energía por tracción de acuerdo con ISO 1924-2:2008, y la unión interna (dirección z), también denominada unión de Scott, de acuerdo con SCAN-P80:98 / TAPPI T541.

Las figuras 1 a 4 muestran las propiedades mecánicas de las hojas de prueba ensayadas. Los datos muestran que el uso de las partículas modificadas en superficie de la presente invención permite un aumento en la carga de

agente de relleno de aproximadamente 20 % a aproximadamente 27 % es decir, en aproximadamente 7% sin afectar a las propiedades de resistencia mecánica del papel. En el caso de la unión interna (figura 4), el efecto es aún más fuerte, de modo que serían posibles contenidos aún más altos de agente de relleno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas pigmentarias autoligantes que comprende los siguientes pasos:
 - a) proporcionar una suspensión acuosa que comprende por lo menos un material que contiene carbonato de calcio,
 - b) proporcionar por lo menos un ácido o sal de ácido en una cantidad entre 0,001 y 40 % en p. en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco, donde el anión del ácido o sal de ácido es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua,
 - c) proporcionar un ligante polimérico aniónico en una cantidad entre 0,001 y 20 % en p. en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco, donde dicho ligante comprende por lo menos un polisacárido modificado,
 - d) proporcionar por lo menos un polímero catiónico en una cantidad entre 0,001 y 20 % en p. en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco,
 - e) mezclar la suspensión acuosa del paso a) con el por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b), y
 - f) mezclar la suspensión del paso e), el ligante polimérico aniónico del paso c) y el por lo menos un polímero catiónico del paso d).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en el paso f) la suspensión obtenida mediante el paso e) es, en un primer paso, mezclada con el ligante polimérico aniónico del paso c), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el por lo menos un polímero catiónico del paso d).
3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en el paso f) la suspensión obtenida mediante el paso e) se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c) y el por lo menos un polímero catiónico del paso d) en un paso.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en el paso f) la suspensión obtenida mediante el paso e) es, en un primer paso, mezclada con el por lo menos un polímero catiónico del paso d), y luego, en un segundo paso, se mezcla con el ligante polimérico aniónico del paso c).
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la suspensión obtenida mediante el paso e) se concentra antes del paso f).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo 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 mixto, o sus mezclas, preferentemente el material que contiene carbonato de calcio es carbonato de calcio, más preferentemente carbonato de calcio precipitado (PCC) y, con máxima preferencia es PCC escalenoédrico (S-PCC), PCC romboédrico (R-PCC), PCC prismático (P-PCC), PCC cúbico (C-PCC), o una mezcla de los mismos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un material que contiene carbonato de calcio del paso a) se proporciona en forma de partículas que tienen un valor d₅₀ de diámetro de partícula medio en peso entre 0,1 y 100 µm, preferentemente entre 0,2 y 50 µm, más preferentemente entre 0,5 y 25 µm, y con máxima preferencia entre 1,0 y 10 µm.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un material que contiene carbonato de calcio del paso a) se proporciona en forma de partículas que tienen un área superficial específica entre 0,1 y 200 m²/g, preferentemente entre 0,5 y 100 m²/g, más preferentemente entre 1,0 y 50 m²/g, y con máxima preferencia entre 2,0 y 10 m²/g.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la suspensión acuosa del paso a) tiene un contenido de sólidos entre 1 y 99 % en p., preferentemente entre 15 y 70 % en p., más preferentemente entre 10 y 50 % en p., y con máxima preferencia entre 12 y 40 % en p., en base al peso total de la suspensión.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la suspensión del paso a) comprende minerales adicionales tales como, talco, caolín, TiO₂, bentonita y las mezclas de los mismos.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b) se agrega en una cantidad entre 0,005 y 20 % en p., preferentemente entre 0,01 y 10 % en p., y más preferentemente entre 0,05 y 5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio

seco.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un ácido o sal de ácido del paso b) se selecciona entre el grupo que comprende ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido arsénico y ácido yódico o sus sales, y las mezclas de los mismos.
- 5 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la suspensión obtenida mediante el paso e) tiene un contenido de sólidos entre 2 y 99 % en p., preferentemente entre 10 y 60 % en p., más preferentemente entre 15 y 45 % en p., y con máxima preferencia entre 20 y 30 % en p., en base al peso total de la suspensión.
- 10 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o un derivado de carboximetilhidroxipropilo y/o un derivado de carboximetilhidroxietilo de un polisacárido, preferentemente una carboximetilcelulosa, una goma guar aniónica, un almidón aniónico o goma de xantano.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el rango entre 0,4 y 2,0, preferentemente entre 0,5 y 1,8, más preferentemente entre 0,6 y 1,6, y con máxima preferencia entre 0,7 y 1,5.
- 20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la viscosidad intrínseca del por lo menos un polisacárido modificado está en el rango entre 5 y 500 ml/g, preferentemente entre 10 y 450 ml/g, más preferentemente entre 50 y 350 ml/g, y con máxima preferencia entre 100 y 200 ml/g.
- 20 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ligante del paso c) está en forma de una solución acuosa o material seco, preferentemente en forma de una solución que tiene una concentración de ligante entre 1 y 70 % en p., preferentemente entre 2 y 55 % en p., más preferentemente entre 5 y 50 % en p., y con máxima preferencia entre 30 y 50 % en p., en base al peso total de la solución.
- 25 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ligante del paso c) se agrega en una cantidad entre 0,005 y 15 % en p., preferentemente entre 0,01 y 10 % en p., y más preferentemente entre 0,05 y 5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.
- 30 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un polímero catiónico del paso d) se selecciona entre el grupo que comprende polietileniminas, poli(acrilamidas, resinas de epíclorohidrina catiónica, almidón catiónico, goma guar catiónica, y las mezclas de los mismos.
- 30 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un polímero catiónico del paso d) está en forma de una solución o material seco, preferentemente en forma de una solución que tiene una concentración entre 0,5 y 70 % en p., preferentemente entre 1 y 25 % en p., más preferentemente entre 1,5 y 20 % en p., y con máxima preferencia entre 2 y 10 % en p., en base al peso total de la solución.
- 35 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el por lo menos un polímero catiónico del paso d) se agrega en una cantidad entre 0,005 y 15 % en p., preferentemente entre 0,01 y 10 % en p., y más preferentemente entre 0,05 y 5 % en p., en base al peso total del material que contiene carbonato de calcio seco.
22. Suspensión de partículas pigmentarias autoligantes, obtenible mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.
- 40 23. Uso de la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes según la reivindicación 22 en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, revestimientos, hormigón y/o agrícolas, donde preferentemente la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes se usa en un procedimiento final en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel de cigarrillo, cartón, y/o revestimiento, o como un 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 electrofotografía y/o superficies de decoración, o la suspensión de partículas pigmentarias autoligantes se usa para reducir la exposición a la luz solar y UV de hojas de plantas.
- 45 24. Producto de papel que comprende partículas pigmentarias autoligantes, donde las partículas pigmentarias comprenden partículas de material que contiene carbonato de calcio las cuales están por lo menos parcialmente revestidas con una sal de calcio insoluble en agua formada a partir de un ácido o sal de ácido, un ligante aniónico que comprende por lo menos un polisacárido modificado, y por lo menos un polímero catiónico.
- 50 25. Producto de papel según la reivindicación 24, donde el producto de papel tiene un índice de tracción superior en

- 5 comparación con un producto de papel, donde las partículas pigmentarias autoligantes inventivas se reemplazan por la misma cantidad de partículas de material que contiene carbonato de calcio, preferentemente el índice de tracción es por lo menos 5% superior, más preferentemente por lo menos 7% superior, y con máxima preferencia por lo menos 10% superior en comparación con el índice de tracción de un producto de papel, donde las partículas pigmentarias autoligantes inventivas son reemplazadas por la misma cantidad de partículas de material que contiene carbonato de calcio.

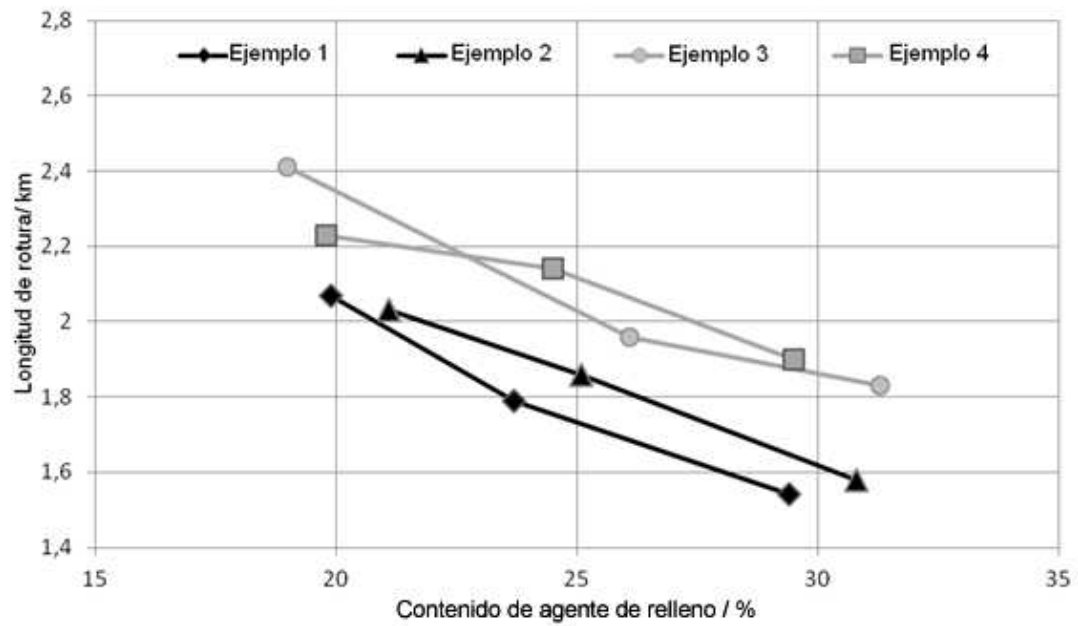


Fig. 1

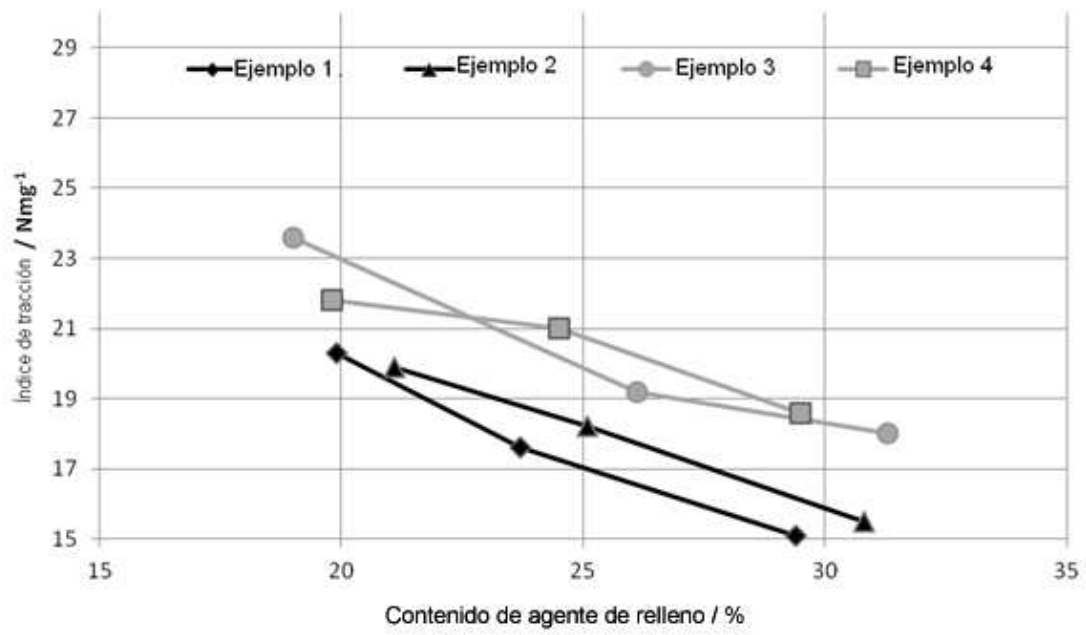


Fig. 2

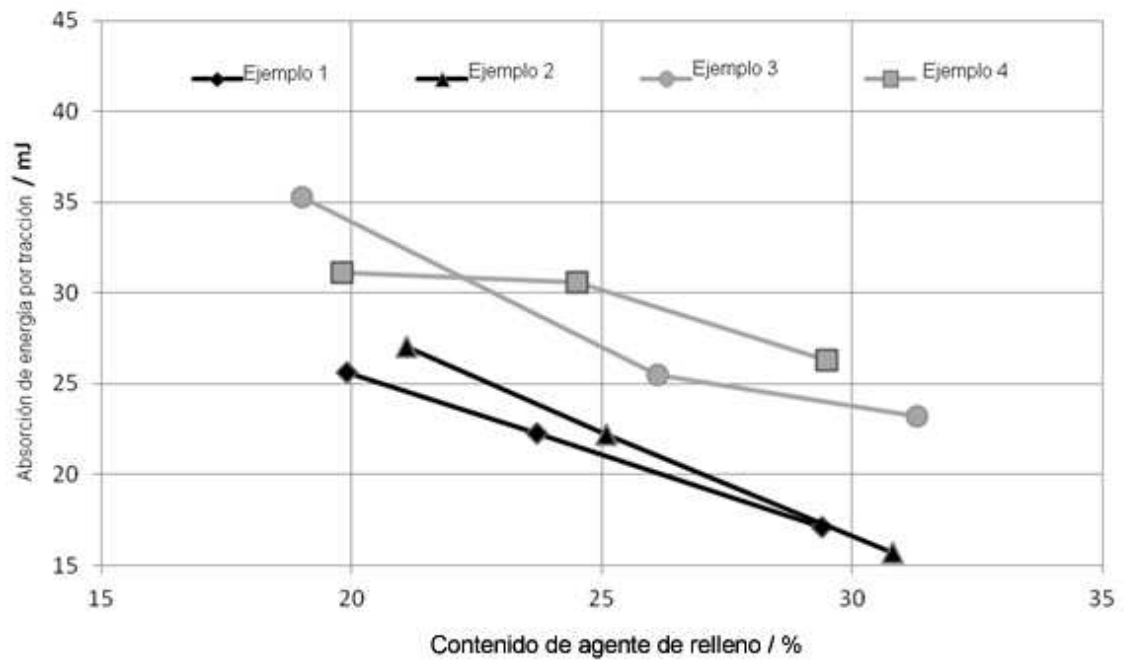


Fig. 3

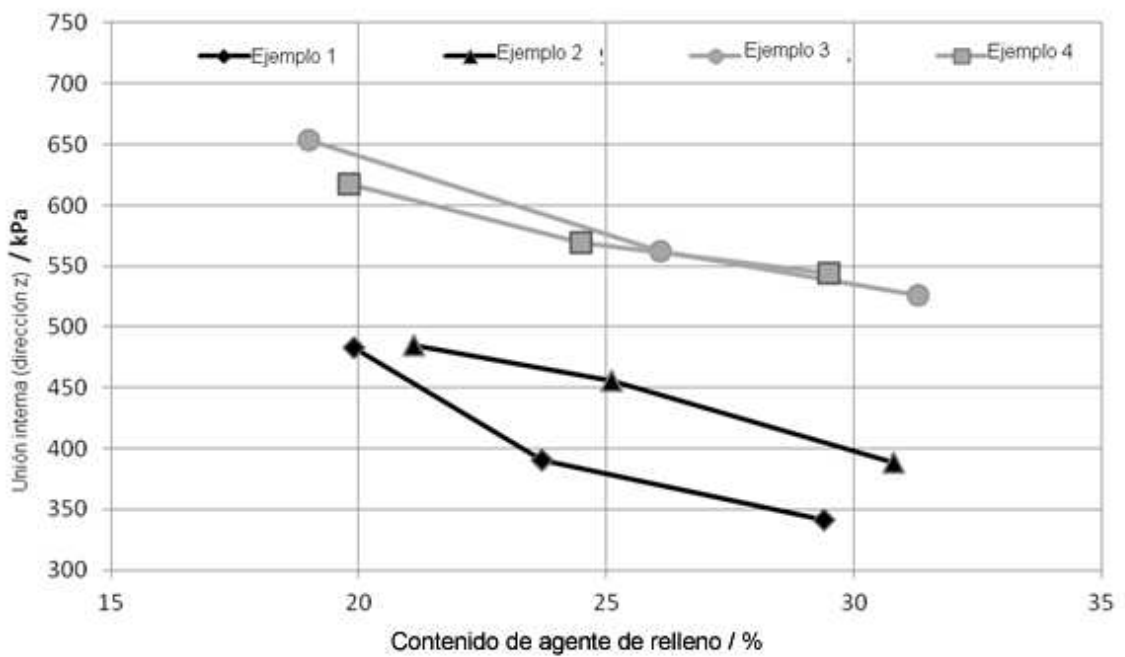


Fig. 4