

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 509**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)
D21H 17/63 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 19/38 (2006.01)
D21H 19/40 (2006.01)
D21H 19/42 (2006.01)
D21H 19/54 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012 E 12167656 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2662417**

54 Título: **PHCH a base de almidón**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SENTI-WENK, ARMELLE;
GANE, PATRICK A. C. y
SCHOELKOPF, JOACHIM

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 554 509 T3

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

DESCRIPCIÓN

PHCH a base de almidón

La invención se refiere a un procedimiento para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes.

5 Los materiales minerales y los aglutinantes están entre los principales constituyentes usados en la fabricación de numerosos productos tales como pinturas, papel y materiales de plástico. En ellos, materiales minerales tales como carbonato de calcio y otros materiales particulados contribuyen a las propiedades mecánicas y ópticas, mientras que el aglutinante, 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.

10 Con el fin de evitar las dificultades logísticas de manipular materiales minerales y aglutinantes por separado, y evitar además las interacciones físicas y químicas no deseadas desarrolladas en mezclas comparables de materiales minerales y aglutinantes, se han desarrollado partículas de pigmento autoaglutinantes y se conocen en la industria. Con respecto a esto, pueden implementarse directamente partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen tanto las propiedades del material mineral como del aglutinante en una variedad de aplicaciones. Este producto único denominado partículas de pigmento autoaglutinantes se refiere a partículas sólidas, diferenciadas, formadas por material mineral y aglutinante que están íntimamente unidas entre sí. Las fuerzas de cohesión internas de cada componente constituyente y la adhesión entre sí son tales como para proporcionar a las partículas de pigmento autoaglutinantes una excelente estabilidad mecánica.

15 Las partículas de pigmento autoaglutinantes se preparan mediante un procedimiento que implementa al menos una etapa de triturar materiales minerales en presencia de aglutinante, en el que la trituración se refiere a una operación que conduce a una reducción en el tamaño de partícula; los materiales minerales en las partículas de pigmento autoaglutinantes tienen un diámetro más pequeño que el material mineral inicial usado para producirlas. Tales partículas de pigmento autoaglutinantes se describen en varios documentos, incluyendo los documentos WO 2006/008657, WO 2006/128814 y WO 2008/139292. La solicitud de patente europea no publicada número 11 160900.4 describe un procedimiento para la preparación de partículas de pigmento autoaglutinantes que comprende las etapas de: a) proporcionar una suspensión acuosa de pigmento mineral, b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos una carboximetilcelulosa que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral de la etapa a) y ajustar el contenido en sólidos de la suspensión obtenida de modo que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa de material mineral de la etapa c). La solicitud de patente europea no publicada número 11 160926.9 describe un procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes que comprende las etapas de: a) proporcionar una suspensión acuosa de pigmento mineral, b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del aglutinante muestra una tasa de transformación nuclear de ^{14}C en ^{12}C de entre 900 y 920 transformaciones por hora y por gramo de carbono en el aglutinante; c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral de la etapa a) y ajustar el contenido en sólidos de la suspensión obtenida de modo que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa de material mineral de la etapa c) hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm es superior al 5% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento, los objetos anteriores y otros se solucionan por el contenido tal como se define en el presente documento en la presente invención. Además, el documento EP 1 105 571 B1 se refiere a una composición de aditivo para la elaboración de papel para añadirse a la pasta prior antes de la formación de banda, conteniendo dicha composición como componente básico componentes preparados a partir de almidón, el tamaño molecular se ha reducido para producir un nivel de viscosidad de 10 a 400 mPas (al 5%, 60°C, Brookfield), y que se ha cationizado mediante disolución, usando la cationización un compuesto de nitrógeno cuaternario hasta una carga de < 4 mEq/g y al menos un componente adicional, que es 1) una dispersión de polímero a base de almidón que contiene almidón y un copolímero de injerto monomérico de, calculado con respecto al contenido en materia seca del producto, a) del 5 al 40% de almidón, cationizado para tener un grado de sustitución de 0,01 a 1 y una viscosidad intrínseca de > 1,0 dl/g, b) del 60 al 95% de una mezcla de monómeros que contiene al menos un monómero de vinilo y que tiene una temperatura de formación de película de 0 a 70°C de un polímero formado a partir de la misma, y agua, 2) resina de poliamida-epiclorhidrina (PAAE). Adicionalmente, el solicitante conoce un producto comercial de Specialty Minerals Inc., Bethlehem, EE.UU. en el mercado internacional denominado FulFill™ E-325, que es un gránulo grande de almidón/PCC para una carga de material de relleno superior de papel de base. Debido a la presencia de estos aglomerados de partículas gruesas que tienen un tamaño de partícula de más de 100 μm , no se observan partículas de pigmento autoaglutinantes individuales. El papel relleno con tales aglomerados de partículas gruesas es susceptible de repelado y rayados del estucado. El artículo "Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler" de Zhao *et al.*, TAPPI Journal 2005, vol. 4(2), se refiere a materiales de relleno de carbonato de calcio precipitado comerciales que se han modificado con almidones en bruto de maíz y de patata.

Estos materiales de relleno modificados se usaron como materiales de relleno de elaboración de papel para mejorar la resistencia mecánica en papeles con alto contenido en material de relleno.

5 Por motivos de completitud, al solicitante le gustaría mencionar las siguientes solicitudes a su nombre, que también se refieren a procedimientos para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes: solicitudes de patente europea no publicadas con números de presentación 11 160900.4, 11 160926.9, 11 179604.1 y 11 179572.0. El documento EP 1 176 255 A1 se refiere a composiciones de estucado que comprenden un pigmento y una dispersión de almidón de partículas de almidón reticuladas diferenciadas en un líquido acuoso. La dispersión puede usarse como baño de estucado para papel. Un procedimiento de preparación de dicha dispersión de partículas de almidón comprende (a) obtener una mezcla de almidón y un líquido acuoso; (b) procesar la mezcla usando fuerzas de cizalladura en presencia de un agente de reticulación en una prensa extrusora; y (c) inyectar un líquido hidroxílico en la prensa extrusora y dispersar la mezcla dentro de la prensa extrusora o fuera de la prensa extrusora o tanto dentro como fuera de la prensa extrusora para obtener la dispersión.

15 Sin embargo, existe un problema específico que con mucha frecuencia tiene un impacto significativo sobre las propiedades mecánicas y ópticas de estucados de papel preparados a partir de tales partículas de pigmento autoaglutinantes. Tal como se expuso anteriormente, las partículas de pigmento autoaglutinantes contienen una combinación íntima de material mineral y aglutinante, que se proporcionan normalmente en forma de una suspensión acuosa. Sin embargo, proporcionar una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes con frecuencia da como resultado estucados de papel que confieren propiedades mecánicas y ópticas que no están bien ajustadas al producto final correspondiente. Más precisamente, las propiedades mecánicas y ópticas empeoran debido a la presencia de altas cantidades de aglutinante disuelto libre en el baño de estucado y el producto de papel posterior estucado con un baño de estucado de este tipo. Por consiguiente, una alta cantidad de aglutinante disuelto libre en la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes proporciona propiedades mecánicas y ópticas significativamente reducidas al producto final. Las malas propiedades resultantes son especialmente perjudiciales para aplicaciones en el campo de los estucados de papel así como de las pinturas y los plásticos.

25 Por tanto, todavía existe la necesidad en la técnica de proporcionar un procedimiento que evite las desventajas anteriores y especialmente permita mejorar las propiedades mecánicas y ópticas de un estucado resultante de partículas de pigmento autoaglutinantes que se derivan de una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes. En otras palabras, sería deseable proporcionar un método que conduzca a suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes en el que el producto de papel resultante estucado con dicha suspensión tenga propiedades mecánicas y ópticas superiores en comparación con métodos de la técnica anterior.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes en el que el estucado de papel resultante de dicha suspensión tenga propiedades mecánicas y ópticas mejoradas y especialmente un contenido reducido de aglutinante disuelto libre. Pueden deducirse objetivos adicionales a partir de la siguiente descripción de la invención.

35 Según un primer aspecto de la presente invención, un procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes, comprende las siguientes etapas de:

a) proporcionar una suspensión acuosa de material de pigmento;

b) proporcionar al menos un almidón aniónico y/o anfótero;

40 c) mezclar el almidón de la etapa b) con la suspensión acuosa de material de pigmento de la etapa a), en el que el almidón se añade a la suspensión acuosa de material de pigmento en una cantidad de desde el 0,5 al 20% en peso, basándose en el peso total del pigmento seco en la suspensión, y

45 d) combinar las partículas de material de pigmento acuoso y el almidón de la etapa c) mediante trituración de tal manera que la cantidad de almidón libre en la suspensión obtenida es inferior al 50% en peso basándose en la cantidad total de almidón añadida en la etapa c) y la carga superficial del material de pigmento tras la etapa d) es neutra o aniónica, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo durante y/o tras la etapa c) a una temperatura de desde 10°C hasta 40°C.

50 Los inventores hallaron sorprendentemente que el procedimiento anterior según la presente invención conduce a una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que proporciona propiedades mecánicas y ópticas a estucados de papel preparados a partir de las mismas que son superiores a las propiedades mecánicas y ópticas de un estucado correspondiente preparado a partir de una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que se trata de la misma manera pero sin ponerla en contacto con dicho al menos un almidón aniónico y/o anfótero (etapa c)).

Debe entenderse que para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes

significados:

El término suspensión acuosa de "material de pigmento" en el significado de la presente invención abarca materiales naturales y/o sintéticos, tales como carbonato de calcio, talco, creta, dolomía, mica, dióxido de titanio, etc.

5 El término "suspensión" acuosa de material de pigmento en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua y opcionalmente aditivos adicionales y habitualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscosa y generalmente con mayor densidad que el líquido a partir del cual se forma.

El término "almidón" en el significado de la presente invención se refiere a estructuras de hidrato de carbono poliméricas, formadas por una pluralidad de unidades de glucosa unidas entre sí mediante enlaces glicosídicos. Estas estructuras pueden ser lineales, pero también pueden contener diversos grados de ramificación.

10 El término "aniónico" en el significado de la presente invención se refiere a un compuesto que tiene una carga neta negativa. Dicho compuesto está normalmente modificado con grupos aniónicos. El término "aniónico" no excluye la presencia de grupos catiónicos siempre que la suma de cargas individuales sea negativa.

15 El término "anfótero" o "neutro" en el significado de la presente invención se refiere a un compuesto modificado con grupos aniónicos así como con grupos catiónicos de tal manera que el número de cargas negativas en los grupos aniónicos es aproximadamente igual al número de cargas positivas en los grupos catiónicos.

El término "almidón libre" en el significado de la presente invención se refiere a la cantidad de almidón en la fase líquida de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que pasa por un filtro de membrana que tiene un tamaño de poro de 0,2 micrómetros.

20 Cuando se usa el término "que comprende" en la presente descripción y las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, se considera que el término "que consiste en" es una realización preferida del término "que comprende". Si a continuación en el presente documento se define que un grupo comprende al menos un determinado número de realizaciones, también debe entenderse que da a conocer un grupo, que preferiblemente consiste únicamente en esas realizaciones.

25 Cuando se usa un artículo definido o indefinido al hacer referencia a un nombre en singular, por ejemplo "un(o)", "una" o "el/la", esto incluye el plural de ese nombre a menos que se mencione específicamente de otro modo.

30 Términos tales como "que puede obtenerse" o "que puede definirse" y "obtenido" o "definido" se usan de manera intercambiable. Esto significa por ejemplo que, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término "obtenido" no pretende indicar que por ejemplo una realización deba obtenerse mediante, por ejemplo, la secuencia de las etapas que siguen al término "obtenido" aunque tal entendimiento limitado siempre queda incluido por los términos "obtenido" o "definido" como una realización preferida.

35 Cuando a continuación se hace referencia a realizaciones preferidas o detalles técnicos del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, debe entenderse que estas realizaciones preferidas y detalles técnicos también se refieren a la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes, al producto de papel que comprende un material de pigmento así como al uso de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes definida en el presente documento y viceversa (en la medida en que sea aplicable). Si, por ejemplo, se expone que la suspensión acuosa de material de pigmento proporcionada en el procedimiento para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes comprende un material de pigmento seleccionado del grupo que comprende carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, materiales de relleno a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes, el producto de papel que comprende un material de pigmento así como el uso de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes también comprenden preferiblemente un material de pigmento seleccionado del grupo que comprende carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, materiales de relleno a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos.

45 Según una realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, la suspensión de material de pigmento de la etapa a) comprende un material de pigmento seleccionado del grupo que comprende carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, materiales de relleno a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos, y en el que los minerales que contienen carbonato de calcio comprenden preferiblemente dolomía, y los materiales de relleno a base de carbonatos mixtos se seleccionan preferiblemente de calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de talco-carbonato de calcio, mezclas de carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales, preferiblemente coestructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio o carbonato de calcio-dióxido de titanio.

Según otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado, o una mezcla de los mismos.

5 Según aún otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el al menos un almidón de la etapa b) es un almidón aniónico que comprende grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetilhidroxipropilo, grupos carboximetilhidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y mezclas de los mismos, preferiblemente el grupo aniónico se selecciona de grupos carboxilo y grupos carboximetilo.

10 Según una realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el al menos un almidón de la etapa b) es un almidón aniónico que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,001 a 0,08, preferiblemente en el intervalo de 0,0025 a 0,06, más preferiblemente en el intervalo de 0,0025 a 0,05 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,008 a 0,05.

15 Según otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el al menos un almidón de la etapa b) es un almidón anfótero que comprende grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetilhidroxipropilo, grupos carboximetilhidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y mezclas de los mismos y grupos catiónicos seleccionados del grupo que comprende grupos amino, grupos imonio, grupos amonio, grupos sulfonio, grupos fosfonio y mezclas de los mismos, preferiblemente el grupo aniónico se selecciona de grupos carboxilo y grupos carboximetilo, y el grupo catiónico se selecciona de grupos amino terciario y grupos amonio cuaternario.

20

Según aún otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el al menos un almidón de la etapa b) tiene una razón entre el grado de sustitución aniónica y el grado de sustitución catiónica (DS_a/DS_c) de los grupos hidroxilo de más de 0,8, preferiblemente de más de 0,9 y lo más preferiblemente igual a 1,0.

25 Según una realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el al menos un almidón de la etapa b) está en forma de una disolución de almidón o una suspensión de almidón o un material seco, preferiblemente en forma de una suspensión de almidón.

30 Según otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el al menos un almidón de la etapa b) está en forma de una disolución de almidón o suspensión de almidón que tiene una concentración de almidón de desde el 1% en peso hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso y lo más preferiblemente desde el 20% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la disolución de almidón o suspensión de almidón.

35 Según aún otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, en la etapa c) el al menos un almidón se añade a la suspensión acuosa de material de pigmento en una cantidad desde el 1 hasta el 20% en peso, preferiblemente del 1 al 19% en peso, más preferiblemente del 1 al 18% en peso, basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión acuosa de material de pigmento.

40 Según una realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el contenido en sólidos en la etapa c) se ajusta de tal manera que es de al menos el 1% en peso, preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 5% en peso hasta el 60% en peso, incluso más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa de material de pigmento.

45 Según otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, la etapa de trituración d) se lleva a cabo durante la etapa c).

Según aún otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, la etapa de trituración d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 20°C hasta 40°C y lo más preferiblemente desde 20°C hasta 30°C, por ejemplo a temperatura ambiente.

50 Según una realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, la etapa de trituración d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm es superior al 10% en peso, preferiblemente superior al 30% en peso, más preferiblemente superior al 50% en peso, y lo más preferiblemente superior al 70% en

peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento y/o hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 2 µm es superior al 20% en peso, preferiblemente superior al 40% en peso, más preferiblemente superior al 60% en peso, y lo más preferiblemente superior al 80% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento.

5 Según aún otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el material de pigmento en la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida tiene una densidad de carga superficial en el intervalo de +2,5 µEq/g a -10 µEq/g, más preferiblemente en el intervalo de +2 µEq/g a -8 µEq/g y lo más preferiblemente en el intervalo de +0,5 µEq/g a -6 µEq/g.

10 Según una realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida tiene una viscosidad de Brookfield en el intervalo de 1 a 3.500 mPas, preferiblemente en el intervalo de 10 a 3.000 mPas, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 2.500 mPas y lo más preferiblemente en el intervalo de 50 a 2.000 mPas.

15 Según otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, la etapa de trituración c) se lleva a cabo de tal manera que la cantidad de almidón libre en la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida es inferior al 45% en peso, preferiblemente inferior al 40% en peso y lo más preferiblemente inferior al 35% en peso, basándose en la cantidad total de almidón añadida en la etapa c).

20 Según aún otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, el procedimiento comprende además la etapa e) de concentrar las suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas de tal manera que el contenido en sólidos en la suspensión es de al menos el 45% en peso, preferiblemente desde el 45% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 50% en peso hasta el 80% en peso y lo más preferiblemente desde el 55% en peso hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes.

25 Según una realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, la etapa de concentración e) se lleva a cabo antes de o tras la etapa d).

Según otra realización preferida del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes, antes de o durante o tras la etapa c) y/o la etapa d) se añade un agente dispersante.

30 Tal como se expuso anteriormente, el procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes comprende las etapas a), b), c) y d). A continuación, se hace referencia a detalles adicionales de la presente invención y especialmente a las etapas anteriores del procedimiento de la invención para preparar suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes.

Etapa a): proporcionar una suspensión acuosa de material de pigmento

Según la etapa a) del procedimiento de la presente invención, se proporciona una suspensión acuosa de material de pigmento.

35 La suspensión acuosa de material de pigmento se obtiene mezclando un material de pigmento particulado con agua. El material de pigmento que va a procesarse según el procedimiento de la invención puede seleccionarse de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, materiales de relleno a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos.

40 Según una realización preferida de la presente invención, el material de pigmento es un carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser un carbonato de calcio natural triturado, también denominado carbonato de calcio pesado, un carbonato de calcio precipitado, también denominado carbonato de calcio ligero, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.

45 “Carbonato de calcio natural triturado” (GNCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como caliza, mármol, creta y mezclas de los mismos, y procesado mediante un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como trituración, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador.

50 “Carbonato de calcio modificado” (MCC) en el significado de la presente invención puede presentar un carbonato de calcio precipitado o triturado natural con una modificación en la estructura interna o un producto de reacción en superficie. Según una realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio que se ha hecho reaccionar en superficie.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o mediante precipitación de una fuente de calcio y carbonato en agua o mediante precipitación de iones de calcio y carbonato, por ejemplo CaCl_2 y Na_2CO_3 , de la disolución. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas principales: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de esas 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 maclas de cristales prismáticos hexagonales, así como diversas variedades de cristales prismáticos alargados delgados, de hojas curvas, piramidal inclinado, en forma de cincel, árbol con ramificaciones, y formas de tipo coral o gusano.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el material de pigmento comprende una mezcla de carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado o un carbonato de calcio modificado. Por ejemplo, si el material de pigmento comprende una mezcla de carbonato de calcio natural triturado, el material de pigmento comprende una mezcla de al menos dos materiales de pigmento seleccionados de caliza, mármol y creta.

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

Según una realización preferida, los materiales de relleno a base de carbonatos mixtos se seleccionan de calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, diversas materias tales como arcilla o talco o análogos o derivados, y mezclas de estos materiales de relleno, tales como, por ejemplo, mezclas de talco-carbonato de calcio o de carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales tales como coestructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio o carbonato de calcio-dióxido de titanio.

El material de pigmento particulado de la suspensión acuosa de material de pigmento proporcionada en la etapa a) puede tener una distribución del tamaño de partícula tal como se emplea convencionalmente para el/los material(s) implicado(s) en el tipo de producto que va a producirse. En general, se prefiere que las partículas de material de pigmento en la suspensión tengan un valor de mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} de desde $0,05 \mu\text{m}$ hasta $100 \mu\text{m}$, preferiblemente desde $0,1 \mu\text{m}$ hasta $60 \mu\text{m}$ y más preferiblemente desde $0,2 \mu\text{m}$ hasta $20 \mu\text{m}$, lo más preferiblemente desde $0,3 \mu\text{m}$ hasta $10 \mu\text{m}$, por ejemplo desde $0,4 \mu\text{m}$ hasta $1 \mu\text{m}$ según se mide usando un instrumento Sedigraph™ 5120 de Micromeritics Instrument Corporation.

El valor d_x representa el diámetro con respecto al cual el $x\%$ en peso de las partículas tienen un diámetros inferior a ese d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula al cual el 20% en peso de todas las partículas son menores, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula al cual el 75% en peso de todas las partículas son menores. Por tanto, el valor d_{50} es la mediana en peso del tamaño de partícula al cual el 50% en peso de todas las partículas son mayores o menores que este tamaño de partícula. El experto conoce el método y el instrumento y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de materiales de relleno y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una disolución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersan usando un agitador a alta velocidad y supersonidos.

En una realización preferida, las partículas de material de pigmento en la suspensión muestran un área superficial específica de BET de desde $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $200 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente de $3 \text{ m}^2/\text{g}$ a $25 \text{ m}^2/\text{g}$, lo más preferiblemente de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ a $20 \text{ m}^2/\text{g}$ e incluso más preferiblemente de $6 \text{ m}^2/\text{g}$ a $15 \text{ m}^2/\text{g}$, medido usando nitrógeno y el método de BET según la norma ISO 9277.

Las partículas de material de pigmento de la presente invención se suspenden en agua y por tanto forman una suspensión o suspensión espesa acuosa de material de pigmento.

Preferiblemente, la suspensión acuosa de material de pigmento proporcionada en la etapa a) tiene un contenido en sólidos de desde el 1% en peso hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 5% en peso hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa de material de pigmento.

La suspensión acuosa de material de pigmento proporcionada en la etapa a) tiene preferiblemente una temperatura de $\leq 40^\circ\text{C}$, preferiblemente entre 5°C y 40°C , más preferiblemente entre 10°C y 40°C y lo más preferiblemente entre 15°C y 30°C . Por ejemplo, la suspensión acuosa de material de pigmento se proporciona aproximadamente a temperatura ambiente.

En una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de material de pigmento proporcionada en la etapa a) tiene una temperatura de entre 15°C y 30°C . Por ejemplo, la suspensión acuosa de material de pigmento proporcionada en la etapa a) tiene una temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente.

Etapa b): proporcionar al menos un almidón anfótero y/o aniónico

Según la etapa b) del procedimiento de la presente invención, se proporciona al menos un almidón anfótero y/o aniónico.

5 En una realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico está compuesto por un único tipo de almidón. En otra realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de almidón. Por ejemplo, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de almidón anfótero o el al menos un almidón anfótero y/o aniónico está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de almidón aniónico. Alternativamente, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico está compuesto por una mezcla de dos o más tipos de almidones anfóteros y aniónicos.

Según la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico es un homopolisacárido. Preferiblemente, el homopolisacárido está compuesto por una pluralidad de unidades de repetición (al menos 10) de glucosa. Más preferiblemente, el homopolisacárido es una cadena lineal de unidades de α -D-glucopiranosilo con enlaces 1,4.

15 De manera adicional o alternativa, el homopolisacárido comprende unidades de α -D-glucopiranosilo que están unidas por enlaces 1,6 a la cadena lineal de unidades de α -D-glucopiranosilo con enlaces 1,4. En una realización preferida, las unidades de α -D-glucopiranosilo con enlaces 1,6 también están unidas a una cadena lineal de unidades de α -D-glucopiranosilo con enlaces 1,4.

Preferiblemente, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico de la presente invención comprende fracciones de amilosa y/o amilopectina. Con respecto a esto, se prefiere que el al menos un almidón anfótero y/o aniónico de la presente invención sea una dextrina.

20 El término "dextrina" en el significado de la presente invención se refiere a un producto de hidrato de carbono obtenido mediante degradación térmica de almidón. El almidón térmicamente modificado obtenido tiene un peso molecular inferior en comparación con el almidón antes de la degradación térmica. Por ejemplo, más del 95% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de menos de 1.000.000 g/mol, más preferiblemente más del 96% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de menos de 1.000.000 g/mol y lo más preferiblemente, más del 97% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de menos de 1.000.000 g/mol, basándose en el peso total de la dextrina. Preferiblemente, más del 60% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol, más preferiblemente más del 65% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol y lo más preferiblemente más del 69% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol, basándose en el peso total de la dextrina. Por ejemplo, entre el 30 y el 40% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol, basándose en el peso total de la dextrina. Preferiblemente, entre el 32,5 y el 37,5% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de entre 5.000 g/mol y 25.000 g/mol y entre el 32,5 y el 37,5% en peso de la dextrina tiene un peso molecular de entre 25.000 g/mol y 200.000 g/mol, basándose en el peso total de la dextrina.

Los almidones usados para obtener el al menos un almidón anfótero y/o aniónico pueden ser de cualquier origen deseado, siempre que el al menos un almidón contenga grupos hidroxilo libres que puedan modificarse.

40 El término "modificado" o "almidón modificado" en el significado de la presente invención se refiere a un almidón y/o una dextrina (almidón térmicamente modificado), en el que al menos una parte de los grupos hidroxilo se sustituye por grupos aniónicos y/o catiónicos.

El al menos un almidón anfótero y/o aniónico puede elegirse ventajosamente de los almidones nativos y/o almidones químicamente modificados y/o almidones térmicamente modificados originados a partir de almidones seleccionados del grupo que comprende almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de maranta, almidón de sorgo y mezclas de los mismos. En una realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico es almidón nativo seleccionado del grupo que comprende almidón de arroz, almidón de patata y mezclas de los mismos. En otra realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico es almidón químicamente modificado seleccionado del grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata y mezclas de los mismos. En una realización adicional preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico es almidón de maíz térmicamente modificado, por ejemplo una dextrina.

Un requisito específico de la presente invención es que el almidón proporcionado en el procedimiento de la invención es al menos un almidón anfótero y/o aniónico.

Si el al menos un almidón anfótero y/o aniónico es un almidón aniónico, preferiblemente el almidón está

químicamente modificado con grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetilhidroxipropilo, grupos carboximetilhidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y mezclas de los mismos.

5 En una realización preferida de la presente invención, el almidón está químicamente modificado con grupos aniónicos seleccionados de grupos carboxilo y grupos carboximetilo.

El experto conoce métodos para preparar tales almidones aniónicos.

En una realización preferida, el al menos un almidón aniónico tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,001 a 0,08, preferiblemente en el intervalo de 0,0025 a 0,06, más preferiblemente en el intervalo de 0,0025 a 0,05 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,008 a 0,05.

10 De manera adicional o alternativa, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico es un almidón anfótero.

Preferiblemente, si el al menos un almidón anfótero y/o aniónico es un almidón anfótero, el almidón está químicamente modificado con grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetilhidroxipropilo, grupos carboximetilhidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y mezclas de los mismos. Adicionalmente, el al menos un almidón anfótero está químicamente modificado con grupos catiónicos seleccionados del grupo que comprende grupos amino, grupos imonio, grupos amonio, grupos sulfonio, grupos fosfonio y mezclas de los mismos.

15

Por ejemplo, el al menos un almidón anfótero está químicamente modificado con grupos aniónicos seleccionados de grupos carboxilo y grupos carboximetilo. Adicionalmente, el al menos un almidón anfótero está químicamente modificado con grupos catiónicos seleccionados de grupos amino terciario y grupos amonio cuaternario.

20 En una realización preferida, el al menos un almidón anfótero está químicamente modificado con grupos carboximetilo como grupos aniónicos y grupos amonio cuaternario como grupos catiónicos.

El experto conoce métodos para preparar tales almidones anfóteros.

Preferiblemente, el al menos un almidón anfótero está químicamente modificado con grupos aniónicos así como catiónicos de tal manera que la razón entre el grado de sustitución aniónica y el grado de sustitución catiónica (DS_a/DS_c) de los grupos hidroxilo es de más de 0,8 y preferiblemente más de 0,9. En una realización especialmente preferida de la presente invención, los grupos hidroxilo del al menos un almidón anfótero están químicamente modificados con grupos aniónicos así como grupos catiónicos de tal manera que la razón entre el grado de sustitución aniónica y el grado de sustitución catiónica (DS_a/DS_c) de los grupos hidroxilo es igual a 1,0.

25

De manera adicional o alternativa, el al menos un almidón anfótero está químicamente modificado con grupos aniónicos así como grupos catiónicos de tal manera que la razón de la carga aniónica con respecto a la carga catiónica se encuentra en el intervalo de desde el 55:45 hasta el 45:55% en moles, más preferiblemente en el intervalo de desde el 53:47 hasta el 47:53% en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de desde el 51:49 hasta el 49:51% en moles.

30

Hay almidones aniónicos y/o anfóteros adecuados disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los almidones aniónicos y/o anfóteros útiles incluyen los almidones disponibles de Cargill, Suiza como C*icoat 07525 y C*Film 07311. Además, los almidones aniónicos y/o anfóteros útiles también incluyen los almidones disponibles de Sigma-Aldrich, Suiza como S7260 y S03967 y de Avebe U.A., Países Bajos como Perfectacote 35.

35

En una realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se proporciona en forma de una disolución de almidón o una suspensión de almidón o un material seco. Por ejemplo, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se proporciona en forma de una suspensión de almidón.

40

El término "disolución de almidón" en el significado de la presente invención se refiere a un sistema que comprende disolvente y almidón, en el que las partículas del al menos un almidón anfótero y/o aniónico están disueltas en el disolvente. El término "disuelto" en el significado de la presente invención se refiere a sistemas en los que no se observan partículas sólidas diferenciadas en el disolvente, es decir el al menos un polisacárido forma una disolución hidrocoloidal.

45

El término "suspensión de almidón" en el significado de la presente invención se refiere a un sistema que comprende disolvente y almidón, en el que al menos una parte de las partículas del al menos un almidón anfótero y/o aniónico están presentes como sólidos insolubles en el disolvente. Dicho término no excluye que una parte del al menos un almidón anfótero y/o aniónico esté disuelta en el disolvente.

Si el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se proporciona en forma de una disolución de almidón, la disolución puede estar en forma de una disolución acuosa, es decir el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se proporciona en agua. Alternativamente, la disolución de almidón puede estar en forma de una disolución orgánica, es decir el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se proporciona en un disolvente orgánico seleccionado del grupo que comprende metanol, etanol, acetona y mezclas de los mismos.

Si el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se proporciona en forma de una disolución de almidón, la disolución se prepara preferiblemente de modo que el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se añade a un disolvente, preferiblemente agua, que tiene una temperatura de $\leq 40^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 5°C y 40°C , más preferiblemente entre 10°C y 40°C y lo más preferiblemente desde 15°C hasta 30°C . Por ejemplo, la disolución se prepara de modo que el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se añade a agua que tiene aproximadamente la temperatura ambiente.

Alternativamente, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se proporciona en forma de una suspensión de almidón, que puede prepararse preferiblemente de modo que el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se añade a un disolvente, preferiblemente agua, que tiene una temperatura de $\leq 40^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 5°C y 40°C , más preferiblemente entre 10°C y 40°C y lo más preferiblemente desde 15°C hasta 30°C .

En una realización preferida, la suspensión de almidón se prepara de modo que el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se añade a agua aproximadamente a la temperatura ambiente.

En una realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico está en forma de una disolución de almidón o suspensión de almidón que tiene una concentración de almidón que oscila entre el 1% en peso y el 50% en peso, preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso y lo más preferiblemente desde el 20% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la disolución de almidón o suspensión de almidón.

Si el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se proporciona en forma de una suspensión de almidón, la suspensión comprende preferiblemente una cantidad de almidón disuelto de menos del 50% en peso, basándose en la cantidad total de almidón añadida a la suspensión de almidón. Preferiblemente, la suspensión de almidón comprende preferiblemente una cantidad de almidón disuelto de menos del 40% en peso, preferiblemente menos del 35% en peso y lo más preferiblemente menos del 30% en peso, basándose en la cantidad total de almidón en la suspensión de almidón.

De manera adicional o alternativa, la suspensión de almidón comprende preferiblemente una cantidad de almidón insoluble en el disolvente de más del 50% en peso, basándose en la cantidad total de almidón añadida a la suspensión de almidón. Preferiblemente, la suspensión de almidón comprende preferiblemente una cantidad de almidón insoluble en el disolvente de más del 60% en peso, preferiblemente más del 65% en peso y lo más preferiblemente más del 70% en peso, basándose en la cantidad total de almidón en la suspensión de almidón.

Generalmente se considera que la viscosidad inicial (antes de mezclar el almidón con la suspensión acuosa de material de pigmento en la etapa c)) de la disolución de almidón o suspensión de almidón de la presente invención es satisfactoria con respecto al uso previsto. En particular, la disolución de almidón o suspensión de almidón tiene una viscosidad de Brookfield, medida a 25°C , $23 - 23,8^{\circ}\text{C}$ y 100 rpm con SPDL 2, excepto por el almidón de patata (por ejemplo 03967 de Fluka (Sigma-Aldrich)) que se midió con SPDL 5, en el intervalo de 1 a 2.500 mPas, preferiblemente en el intervalo de 10 a 2.000 mPas, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 1.500 mPas, incluso más preferiblemente en el intervalo de 20 a 1.000 mPas y lo más preferiblemente en el intervalo de 50 a 500 mPas.

Etapa c): mezclar el al menos un almidón con la suspensión acuosa de material de pigmento

Según la etapa c) del procedimiento de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico de la etapa b) se mezcla con la suspensión acuosa de material de pigmento de la etapa a).

Según la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se añade a la suspensión acuosa de material de pigmento en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 20% en peso, basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión acuosa de material de pigmento.

En una realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se añade a la suspensión acuosa de material de pigmento en una cantidad de desde el 1 hasta el 20% en peso, preferiblemente del 1 al 19% en peso y lo más preferiblemente del 1 al 18% en peso, basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión acuosa de material de pigmento.

La cantidad del al menos un almidón anfótero y/o aniónico en la suspensión puede ajustarse mediante métodos conocidos por el experto. Para ajustar la cantidad de almidón en la suspensión, puede retirarse parcial o totalmente

el agua de la suspensión mediante un procedimiento de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, puede retirarse parcial o totalmente el agua de la suspensión mediante un procedimiento de filtración tal como nanofiltración o un procedimiento de separación térmica tal como un procedimiento de evaporación. Alternativamente, puede añadirse agua a la suspensión hasta que se obtiene la cantidad deseada del al menos un almidón anfótero y/o aniónico.

De manera adicional o alternativa, el contenido en sólidos del material de pigmento en la etapa c) se ajusta de tal manera que es de al menos el 1% en peso, preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 5% en peso hasta el 60% en peso, incluso más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa de material de pigmento.

De manera adicional o alternativa, el contenido en sólidos en la etapa c) se ajusta de tal manera que es de al menos el 1% en peso, preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 5% en peso hasta el 60% en peso, incluso más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa de material de pigmento.

El contenido en sólidos de la suspensión puede ajustarse mediante métodos conocidos por el experto. Para ajustar el contenido en sólidos de una suspensión acuosa que comprende material de pigmento, puede retirarse parcial o totalmente el agua de la suspensión mediante un procedimiento de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, puede retirarse parcial o totalmente el agua de la suspensión mediante un procedimiento de filtración tal como nanofiltración o un procedimiento de separación térmica tal como un procedimiento de evaporación. Alternativamente, puede añadirse agua al material particulado de la suspensión acuosa de material de pigmento (por ejemplo resultante de filtración) hasta que se obtiene el contenido en sólidos deseado. De manera adicional o alternativa, puede añadirse una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que tiene un contenido inferior apropiado en partículas sólidas al material particulado de la suspensión acuosa de material de pigmento hasta que se obtiene el contenido en sólidos deseado.

En el procedimiento de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico puede mezclarse con la suspensión acuosa de material de pigmento mediante cualquier medio de mezclado convencional conocido por el experto.

La suspensión acuosa de material de pigmento puede mezclarse con el al menos un almidón anfótero y/o aniónico en cualquier forma apropiada, por ejemplo en forma de una disolución de almidón o un material seco. Preferiblemente, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico está en forma de una disolución de almidón.

En una realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico está en forma de una disolución acuosa de almidón o suspensión de almidón que tiene una concentración de almidón de desde el 1% en peso hasta el 30% en peso, preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 25% en peso, más preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 20% en peso y lo más preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 15% en peso, basándose en el peso total de material de pigmento seco en la suspensión acuosa de material de pigmento.

En una realización preferida de la presente invención, las temperaturas del al menos un almidón anfótero y/o aniónico en forma de una disolución de almidón o suspensión de almidón y la suspensión acuosa de material de pigmento son aproximadamente la misma temperatura. Preferiblemente, la temperatura de la disolución de almidón o suspensión de almidón y la temperatura de la suspensión acuosa de material de pigmento no se diferencian en más de 15°C, más preferiblemente no más de 10°C y lo más preferiblemente no más de 5°C.

Por ejemplo, la suspensión acuosa de material de pigmento que tiene una temperatura de $\leq 40^\circ\text{C}$, preferiblemente entre 5°C y 40°C , más preferiblemente entre 10°C y 40°C y lo más preferiblemente desde 15°C hasta 30°C se mezcla con el al menos un almidón anfótero y/o aniónico en forma de una disolución de almidón o suspensión de almidón. Preferiblemente, la disolución de almidón o suspensión de almidón mezclada en la suspensión acuosa de material de pigmento tiene una temperatura de $\leq 40^\circ\text{C}$, preferiblemente entre 5°C y 40°C , más preferiblemente entre 10°C y 40°C y lo más preferiblemente desde 15°C hasta 30°C . En una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de material de pigmento que tiene una temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente se mezcla con el al menos un almidón anfótero y/o aniónico en forma de una disolución de almidón o suspensión de almidón que tiene una temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente.

En una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de material de pigmento obtenida en la etapa c) tiene un pH de desde 6 hasta 12, preferiblemente desde 6,5 hasta 10 y más preferiblemente desde 7 hasta 9.

Etapa d): combinar la suspensión acuosa de material de pigmento y el almidón

Según la etapa d) del procedimiento de la presente invención, la suspensión acuosa de material de pigmento y el almidón comprendidos en la mezcla de la etapa c) se combinan mediante trituración.

5 El procedimiento de trituración puede emprenderse mediante cualquier técnica y trituradora bien conocidas por el experto en la técnica para la trituración en húmedo. La etapa de trituración puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, en condiciones tales que se obtiene principalmente fragmentación como resultado de impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de rodillos, un molino vibratorio, un molino por impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino por abrasión, u otro equipo de este tipo conocido por el experto. La etapa de trituración d) puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua, preferiblemente de manera continua.

10 En una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa que va a triturarse tiene un pH de desde 6 hasta 12, preferiblemente desde 6,5 hasta 10 y más preferiblemente desde 7 hasta 9.

15 De manera adicional o alternativa, la suspensión acuosa obtenida tras la trituración tiene un pH de desde 6 hasta 12, preferiblemente desde 6,5 hasta 10 y más preferiblemente desde 7 hasta 9. La etapa de trituración d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 10°C hasta 40°C, preferiblemente desde 20°C hasta 40°C y lo más preferiblemente desde 20°C hasta 30°C. Preferiblemente, la etapa de trituración d) se lleva a cabo aproximadamente a la temperatura ambiente.

La etapa de trituración d) se lleva a cabo durante y/o tras la etapa c). Por ejemplo, la etapa de trituración d) se lleva a cabo durante la etapa c).

20 En una realización preferida de la presente invención, el al menos un almidón anfótero y/o aniónico se añade al comienzo de la etapa de trituración d).

En otra realización preferida de la presente invención, la etapa de trituración d) se lleva a cabo de manera discontinua o continua. Por ejemplo, la etapa de trituración d) se lleva a cabo de manera continua.

25 En una realización preferida de la presente invención, la etapa de trituración d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm es superior al 10% en peso, preferiblemente superior al 30% en peso, más preferiblemente superior al 50% en peso, y lo más preferiblemente superior al 70% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento, según se mide con un instrumento Sedigraph 5120.

30 De manera adicional o alternativa, la etapa de trituración d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 2 μm es superior al 20% en peso, preferiblemente superior al 40% en peso, más preferiblemente superior al 60% en peso, y lo más preferiblemente superior al 80% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento, según se mide con un instrumento Sedigraph 5120.

35 De manera adicional o alternativa, las partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas en la etapa d) del procedimiento de la presente invención pueden tener una mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} , medida según el método de sedimentación, en el intervalo de desde 0,05 μm hasta 3 μm , preferiblemente desde 0,1 μm hasta 2 μm y lo más preferiblemente desde 0,2 μm hasta 1 μm , por ejemplo desde 0,3 μm hasta 0,8 μm . De manera adicional o alternativa, las partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas en la etapa d) pueden tener un d_{98} de menos de 2,5 μm . En una realización preferida de la presente invención, las partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas en la etapa d) pueden tener un d_{98} en el intervalo de desde 0,3 μm hasta 15 μm , preferiblemente desde 0,5 μm hasta 5 μm y lo más preferiblemente desde 0,7 μm hasta 2,5 μm .

40 Según un requisito específico de la presente invención, la etapa de trituración d) se lleva a cabo de tal manera que la cantidad de almidón libre en la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida es inferior al 50% en peso, basándose en la cantidad total de almidón añadida en la etapa c).

45 La suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida también puede denominarse "almidón-PHCH" o "suspensión de almidón-PHCH".

En una realización preferida de la presente invención, la etapa de trituración d) se lleva a cabo de tal manera que la cantidad de almidón libre en la suspensión obtenida es inferior al 45% en peso, preferiblemente inferior al 40% en peso y lo más preferiblemente inferior al 35% en peso, basándose en la cantidad total de almidón añadida en la etapa c).

50 Preferiblemente, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida tiene una viscosidad de

Brookfield en el intervalo de 1 a 3.500 mPas, preferiblemente en el intervalo de 10 a 3.000 mPas, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 2.500 mPas y lo más preferiblemente en el intervalo de 50 a 2.000 mPas.

5 De manera adicional o alternativa, el material de pigmento en la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida tiene una densidad de carga superficial en el intervalo de +2,5 $\mu\text{Eq/g}$ a -10 $\mu\text{Eq/g}$, más preferiblemente en el intervalo de +2 $\mu\text{Eq/g}$ a -8 $\mu\text{Eq/g}$ y lo más preferiblemente en el intervalo de +0,5 $\mu\text{Eq/g}$ a -6 $\mu\text{Eq/g}$.

10 En una realización preferida de la presente invención, las partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas en la etapa d) muestran un área superficial específica de BET de desde 1 m^2/g hasta 150 m^2/g , más preferiblemente de 1,5 m^2/g a 25 m^2/g , lo más preferiblemente de 2 m^2/g a 15 m^2/g e incluso más preferiblemente de 2,5 m^2/g a 10 m^2/g , medida usando nitrógeno y el método de BET según la norma ISO 9277.

15 En una realización preferida de la presente invención, el contenido en sólidos de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida en la etapa d) es de al menos el 1% en peso, preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 5% en peso hasta el 60% en peso, incluso más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes.

En una realización preferida de la presente invención, el procedimiento de la presente invención puede conducir directamente a una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes con alto contenido en sólidos, es decir no se implementa una etapa de concentración adicional en el procedimiento de la presente invención.

20 Si se obtiene una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes con alto contenido en sólidos, el contenido en sólidos de la suspensión obtenida es de al menos el 45% en peso y preferiblemente desde el 45% en peso hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes. Por ejemplo, el contenido en sólidos de la suspensión obtenida es de desde el 50% en peso hasta el 80% en peso y lo más preferiblemente desde el 55% en peso hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes.

25 En una realización preferida de la presente invención, el procedimiento comprende además la etapa e) de concentrar la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida.

En una realización preferida de la presente invención, la etapa de concentración e) se lleva a cabo antes de o tras la etapa d). Por ejemplo, la etapa de concentración e) se lleva a cabo antes de la etapa d). Alternativamente, la etapa de concentración e) se lleva a cabo tras la etapa d).

30 Si se implementa la etapa e) en el procedimiento de la presente invención, el contenido en sólidos en la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida se ajusta de tal manera que es de al menos el 45% en peso, preferiblemente desde el 45% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 50% en peso hasta el 80% en peso y lo más preferiblemente desde el 55% en peso hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes.

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

40 En una realización preferida de la presente invención, el procedimiento comprende la etapa e) de concentrar la suspensión de material de pigmento obtenida de tal manera que el contenido en sólidos en la suspensión obtenida es de al menos el 55% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso y lo más preferiblemente al menos el 90% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes.

En una realización preferida de la presente invención, el procedimiento comprende la etapa e) de concentrar la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida de tal manera que se obtiene un producto seco.

45 Se entiende que el término "producto seco" se refiere a partículas de pigmento que tienen un contenido en humedad de superficie total de menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso y más preferiblemente menos del 0,1% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento.

50 Si el procedimiento de la invención comprende además la etapa e) de concentrar la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida de tal manera que se obtiene un producto seco o una suspensión que tiene un contenido en sólidos de al menos el 55% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso y lo más preferiblemente al menos el 90% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento

5 autoaglutinantes, el producto seco o la suspensión puede volverse a diluir. Si vuelve a diluirse el producto seco o la suspensión, el contenido en sólidos en la suspensión obtenida se ajusta de tal manera que es de al menos el 1% en peso, preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 5% en peso hasta el 60% en peso, incluso más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes.

En una realización preferida de la presente invención, se añade un agente dispersante antes de o durante o tras la etapa c) y/o la etapa d) del procedimiento.

10 En una realización preferida de la presente invención, el procedimiento de la invención no implica el uso ni la adición de un agente dispersante durante la trituración.

En el presente documento también se describe una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento según la presente invención.

15 Una suspensión de este tipo contiene partículas de pigmento autoaglutinantes y una cantidad de almidón libre en la fase acuosa de la suspensión de menos del 50% en peso, basándose en la cantidad total de almidón añadida durante el procedimiento. Por ejemplo, la fase acuosa de las partículas de pigmento autoaglutinantes contiene una cantidad de almidón libre de menos del 45% en peso, más preferiblemente menos del 40% en peso y lo más preferiblemente menos del 35% en peso, basándose en la cantidad total de almidón añadida durante el procedimiento.

20 Se proporciona un producto de papel que comprende partículas de pigmento autoaglutinantes, caracterizado porque las partículas de pigmento están al menos parcialmente estucadas con al menos un almidón aniónico y/o anfótero.

Se prefiere que el producto de papel que comprende las partículas de pigmento autoaglutinantes de la invención tenga una resistencia al arrancado en seco de al menos 0,5 m/s, preferiblemente al menos 0,75 m/s y lo más preferiblemente al menos 1 m/s a un peso de estucado de 10 g/m².

25 La resistencia al arrancado en seco mejorada de los productos obtenidos a partir de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes de la presente invención indica una adhesión muy buena del al menos un almidón aniónico y/o anfótero a la superficie de las partículas de pigmento y permite, por tanto, el uso de las partículas de pigmento autoaglutinantes de la invención en varias aplicaciones, por ejemplo, aplicaciones de papel, pintura, plástico, hormigón y/o agricultura. Otra aplicación es el recubrimiento de hojas de árboles y/u hojas de plantas para reducir la exposición a la luz solar y UV de la superficie de las hojas.

30 La suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención se usa en aplicaciones de papel tales como en estucado de papel. En una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes se usa en aplicaciones de estucado de papel como soporte para rotograbado y/o impresión de tipo *offset* y/o impresión digital y/o flexografía y/o superficies de decoración. La suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención se usa en aplicaciones de papel tales como material de relleno. Según 35 una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el material de relleno se usa en aplicaciones de plástico, pintura, hormigón y/o agricultura. Según otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes se usa para reducir la exposición a la luz solar y UV de las hojas de plantas.

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

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

Ejemplos

A. Métodos y materiales

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

50 Área superficial específica de BET de un material

Se midió el área superficial específica de BET por medio del método de BET según la norma ISO 9277 usando nitrógeno, tras el acondicionamiento de la muestra mediante calentamiento a 250°C durante un periodo de 30 minutos. Antes de tales mediciones, se filtró la muestra, se aclaró y se secó a 110°C en un horno durante al menos 12 horas.

- 5 Distribución del tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro $< X$) y mediana en peso del diámetro (d_{50}) de un material particulado

Se determinaron la mediana en peso del diámetro de grano y la distribución en masa del diámetro de grano de un material particulado por medio del método de sedimentación, es decir un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravitatorio. La medición se realizó con un instrumento Sedigraph™ 5120.

- 10 El experto conoce el método y el instrumento y se usan comúnmente para determinar tamaños de grano de materiales de relleno y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una disolución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Se dispersaron las muestras usando un agitador a alta velocidad y ultrasonidos.

Peso molecular (M_w)

- 15 Se mide el peso molecular promedio (M_w) como el 100% en moles de sal de sodio a pH 8 según un método de cromatografía de permeación en gel (GPC) acuoso calibrado con una serie de cinco patrones de poliacrilato de sodio suministrados por Polymer Standard Service con las referencias PSS-PAA 18K, PSS-PAA 8K, PSS-PAA 5K, PSS-PAA 4K y PSS-PAA 3K.

pH de una suspensión acuosa

Se midió el pH de la suspensión acuosa usando un pH-metro convencional a aproximadamente 22°C.

- 20 Contenido en sólidos de una suspensión acuosa

Se determinó el contenido en sólidos de la suspensión (también conocido como "peso seco") usando un analizador de humedad HB-S de la empresa Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes parámetros: temperatura de 120°C, secado convencional, de 2,6 a 3,5 g de suspensión.

Ensayo de machacado de comprimidos

- 25 Este ensayo es una medida del poder autoaglutinante de un pigmento. Es una medida de la fuerza necesaria para machacar comprimidos que se formaron a partir de las suspensiones espesas de pigmento autoaglutinante.

Para demostrar la idoneidad para el carácter autoaglutinante de las partículas pigmentarias así obtenidas, se formularon comprimidos usando un procedimiento de filtración en membrana. Con respecto a esto, se usó un aparato de tipo de filtro prensa a alta presión, fabricado a partir de un tubo de acero hueco. Dicho tubo se cierra en la parte superior por una tapa y contiene la membrana de filtración en la parte inferior.

- 30

Se formaron comprimidos aplicando una presión constante (15 bar) a 80 ml de la suspensión de almidón-PHCH medido durante de 10 a 30 min de tal manera que se libera agua mediante filtración a través de una membrana de filtro fino de 0,025 μm dando como resultado un comprimido compactado. Este método produce comprimidos de aproximadamente 4 cm de diámetro con un grosor de 1,5 a 2,0 cm. Se secaron los comprimidos obtenidos en un

- 35

horno a 60°C durante 24 horas.

El dispositivo y método usados se describen en detalle en el documento titulado "Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity" (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, págs. 91-102). A continuación, se conformaron los comprimidos mediante trituración para dar muestras en forma de disco de 2,0 - 2,1 cm de diámetro con un grosor de 0,6 - 0,7 cm para el análisis del ensayo de resistencia mecánica usando un molino de discos (Jean Wirtz, Phoenix 4000). Este procedimiento se describe en el documento titulado "Fluid transport into porous coating structures: some novel findings" (Tappi Journal, 83 (5), 2000, págs. 77-78). Estos discos de comprimidos más pequeños se machacaron a presión para someter a ensayo su propiedad de resistencia mecánica usando el aparato de penetración Zwick/Roell Alround Z020 de la empresa Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania. Se pone el pistón en contacto con la muestra a una velocidad de deformación de 3 mm por minuto, el ensayo se detiene a una deformación del 95% o a 20 kN. En el primer máximo local en la medición se produjo una grieta en la muestra. Los valores facilitados en el presente documento son el promedio de tres, alternativamente de dos a cinco, mediciones de comprimidos preparados independientemente y las barras de error son la desviación estándar de estas tres mediciones.

- 40

- 45

Valoración de polielectrolito por medio de SCD

Se realizó la valoración de polielectrolito con el detector de carga de partícula (detector de corriente de flujo) Mútek PCD-03-pH de BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania, usando el valorador Mettler T90 de Mettler-Toledo GmbH, Giessen, Alemania.

5 Se usaron las siguientes disoluciones ya preparadas para la valoración de polielectrolito:

Reactivo catiónico: Poli-DADMAC (poli(cloruro de dialildimetil-amonio)) 0,0025 N para muestras aniónicas disponibles de Sigma-Aldrich GmbH, Buchs, Suiza.

Reactivo aniónico: K-poli(sulfato de vinilo) (KPVS) 0,0025 N para muestras catiónicas disponibles de WAKO Chemicals GmbH, Neuss, Alemania.

10 Procedimiento

Se preparó una disolución en el detector mediante la adición de 0,5 ml de KPVS (para muestras catiónicas) a 10 ml de agua destilada. Después se llevó a cabo la valoración con poli-DADMAC hasta que volvió a poco después del punto de equivalencia.

15 La experiencia muestra que deben usarse entre 0,5 y 2,0 ml de reactivo 0,0025 molar durante la valoración para obtener valores reproducibles. Esto significa que en el caso de KPVS (para muestras catiónicas) con 0,0025 mol/l el consumo es de entre 1 y 4 ml.

Dependiendo de la carga que se espera, tienen que elegirse las siguientes cantidades de peso de partida:

Carga [μ Eq/g]	Peso de partida [g]
0,1	30,0
1,0	3,0
10,0	0,30
100,0	0,03

Se pesaron pequeñas cantidades en el detector por medio de una jeringa de un solo uso tarada.

20 En el caso de suspensiones espesas que tienden a una rápida sedimentación se extrajo la muestra con agitación, por medio de una jeringa tarada. Entonces se aclaró el contenido de la jeringa en el recipiente de muestra por medio de agua destilada.

Posteriormente, se llenó el detector con agua destilada hasta el borde inferior y se insertó cuidadosamente el émbolo.

25 Si ya se ha obtenido un volumen grande debido a una gran cantidad de peso de partida, se llena hasta un volumen que no se supera en las mediciones de comparación posterior. Entonces se aplica este volumen final para las mediciones posteriores.

Después se añade la disolución de valoración con carga opuesta en el valorador y se fija la parte superior de la bureta al detector garantizando que no entra en contacto con el detector o el líquido.

30 Se enciende el valorador según la configuración del aparato. En particular, se controla el equilibrio de la valoración, es decir el valorador añade, si es necesario en varios ciclos, entre 0,02 y 0,1 ml (en cada ciclo) de la disolución de valoración catiónica o aniónica respectiva a la disolución que va a medirse hasta que se obtiene un cambio de señal total de aproximadamente 8 mV. Si la señal no cambia en más de 2 mV por 2 segundos y un periodo posterior de 5 a 60 segundos dentro de cada ciclo, el valorador añade de nuevo entre 0,02 y 0,1 ml de la disolución de valoración catiónica o aniónica respectiva a la disolución que va a medirse. El punto de equivalencia se alcanza para cada
35 medición a aproximadamente 0 mV.

En caso de valoradores controlados por ordenador, el cálculo de la carga se realiza automáticamente.

Tras cada valoración, el desarrollo de la valoración se verificó con ayuda de la curva de valoración.

Todos los valores se basan en la determinación triple de la carga electroquímica.

La carga electroquímica se determinó usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Carga } [\mu\text{Eq/g}] = \frac{V \cdot c \cdot z \cdot t}{E \cdot F} \cdot K$$

$$[\text{Culombio/g}] = [\mu\text{Eq/g}] \cdot 0,096485 \quad \text{Conversión por la constante de Faraday}$$

en donde:

5 aniónico: $K = -1.000$

catiónico: $K = +1.000$

V:	Consumo de KPVS / poliDADMAC	[ml]
c:	Concentración de KPVS / poliDADMAC	[mol/l]
t:	Valor / factor de KPVS / poliDADMAC	
E:	Cantidad de peso de partida	[g]
F:	Fracción en masa de sólidos, es decir el 50% de sólidos \Rightarrow 0,50	[g/g]
z:	Valencia (número de equivalencia) \Rightarrow principalmente 1	

Debe observarse que la unidad "Eq" es equivalente a 1 protón, siendo la carga del protón de $+1 e = 1,602 \times 10^{-19}$, como $= 1,602 \times 10^{-19} C$.

Ensayo de adhesión

- 10 El ensayo de adhesión se llevó a cabo determinando la fuerza necesaria para separar una capa de estucado de un soporte. Se estucaron las suspensiones trituradas sobre un soporte de plástico (láminas de PP) a un intervalo de diferentes pesos de estucado usando una máquina de estucado de laboratorio Typ modelo 624 de la empresa Erichsen, Alemania. Las láminas de polipropileno (láminas de YUPO Syntepap) usadas en el ensayo de adhesión se obtuvieron de la empresa Fischer Papier AG, Suiza. El grosor de las láminas blancas semimates era de 80 μm . La adhesión se midió de la siguiente manera:

- 15 Se pegaron 20 mm de una tira de cinta adhesiva (longitud de aproximadamente 30 mm, anchura de 19 mm, Scotch™ magic 3M 810 producida por 3M) a la lámina estucada. Se fijó el extremo sobresaliente a una balanza de resorte (balanza de precisión, tipo 20100 de Pesola, intervalo de medición de 0 a 100 g). Tras pegar la lámina estucada al suelo/mesa de base, se tiró verticalmente de la balanza de resorte (ángulo de 90°) con respecto al suelo a una velocidad de aproximadamente 30 cm/min en la que se midió la desviación, es decir la extensión del resorte. La adhesión del estucado a la lámina de PP se determinó por el peso requerido para inducir una retirada/separación del estucado con respecto a la lámina de PP. Valores de más de 100 g indican que el estucado no se separó durante la medición.

Viscosidad de Brookfield

- 25 Se midió la viscosidad de Brookfield de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes y del baño de estucado tras una hora de producción y tras un minuto de agitación a temperatura ambiente a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro de Brookfield tipo RVDVII+ equipado con un husillo apropiado.

Viscosidad intrínseca

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

Resistencia al arrancado en seco

- 35 Se determinó la resistencia al arrancado en seco mediante un instrumento de ensayo de capacidad de impresión de uso múltiple (Prüfbau Instruments) a 23°C y una presión de contacto de 150 N/cm. Se llevó a cabo este ensayo con una velocidad de impresión creciente de entre 0 y 3 m/s. Si no se obtuvo ninguna diferenciación se llevó a cabo adicionalmente la impresión a una velocidad de impresión constante (comenzando a 3 m/s) con intervalos de 0,5 m/s hasta que se alcanzó una velocidad de impresión de 6 m/s. Se usaron tinta de baja pegajosidad, pegajosidad normal y alta pegajosidad (Michael Huber, Alemania) como baño en una cantidad de 200 mm³.

Blancura (R457)

5 Se midió la blancura usando un espectrofotómetro (Elrepho n.º 1686, Datacolor) según la norma DIN 53146. El término “blancura” tal como se usa en el contexto de la presente invención es una medida del porcentaje de luz difusa reflejada desde la superficie de un papel. Una hoja más blanca refleja más luz. Tal como se usa en el presente documento, la blancura del papel puede medirse a una longitud de onda media de la luz de 457 nm y se especifica en porcentaje.

Opacidad

10 Se midió la opacidad usando un espectrofotómetro (Elrepho n.º 1686, Datacolor) según la norma DIN 53146. El término “opacidad” tal como se usa en el contexto de la presente invención es una medida de la cobertura óptica de un papel. Un papel más translúcido de transparenta más. La medición se basa en la relación entre las reflexiones de una única hoja de papel frente a un fondo negro con respecto a una pila de papel no translúcida. La opacidad del papel se especifica en porcentaje. Valores próximos al 100% corresponden a una alta opacidad.

Coefficiente de dispersión de la luz “S” y coeficiente de absorción de la luz “K”

15 Se midieron el coeficiente de dispersión de la luz “S” y el coeficiente de absorción de la luz “K” con hojas de papel sintético (Yuko, Synteape, Fischer Papier AG, Suiza). Estas hojas de papel, que tenían cada una un tamaño de papel A4, se sometieron a una radiación luminosa con una longitud de onda de 457 nm sobre una placa negra usando un espectrofotómetro Elrepho™ 450X, n.º de serie 1686 de Datacolor (Suiza) para determinar el grado de blancura (R457) de los papeles estucados sobre un fondo negro (trampa negra) y sobre una pila de 15 hojas de papel sin estucar.

20 Se preparó un baño de estucado de papel mezclando 4 partes (en base seca) de Acronal™ S 360 D, BASF, un aglutinante de látex de estireno-compuesto acrílico de estucado de papel (8 partes de almidón-PHCH) y 100 partes (en base seca) de la suspensión de carbonato de calcio (que es una suspensión espesa de HCB95 con un contenido en sólidos del 78%). Alternativamente, se usó el almidón-PHCH directamente como baño de estucado de papel. Entonces se aplica el baño de estucado sobre las hojas de papel previamente pesadas con diferentes pesos de estucado que oscilan entre 4 g/m² y 56 g/m² usando la máquina de estucado de sobremesa con rodillos, Rakelauftragsgerät K-Control-Coater K202, modelo 624 de Erichsen, Hemer, Alemania.

Posteriormente, se secaron las hojas de papel estucado hasta que se alcanzó un peso constante, por ejemplo secando las hojas de papel a 150°C sobre un secador de cinta a una velocidad de 7,0 m/min.

30 Entonces se sometieron las hojas de papel estucado con diferentes pesos de estucado de entre 4 g/m² y 56 g/m² y muestras de papel sin estucar a radiación luminosa con una longitud de onda de 457 nm usando un espectrofotómetro Elrepho™ 450X, n.º de serie 1686 de Datacolor (Suiza) sobre una placa negra para determinar el grado de blancura (R457) del papel sobre un fondo negro (trampa negra) y sobre una pila de 15 hojas de papel sin estucar.

35 Posteriormente, se cortaron las hojas de papel estucado en hojas que tenían cada una dimensiones de 16 cm* 18 cm y se pesaron. Entonces se calcularon el coeficiente de dispersión de la luz “S” y el coeficiente de absorción de la luz “K” según la teoría de Kubelka-Munk, que conocen bien los expertos, y se describe en las publicaciones de Kubelka y Munk (Zeitschrift für Technische Physik 12, 539, (1931)), y de Kubelka (J. Optical Soc. Am. 38(5), 448, (1948) y J. Optical Soc. Am. 44(4), 330, (1954)). Se mencionan el coeficiente de dispersión de la luz “S” y el coeficiente de absorción de la luz “K” como el valor interpolado a un peso de estucado de 20 g/m².

40 Brillo (Tappi a 75° (norma ISO 8254-1))

Se determinó el brillo a 75° de la hoja de papel anteriormente estucada mediante el método de TAPPI de acuerdo con la norma ISO 8254-1 usando un medidor de brillo de laboratorio Lehmann™ (Lehmann LGDL-05.3) antes así como después del calandrado. Tal como se usa en el presente documento, el brillo del papel se especifica en porcentaje.

45 Demanda química de oxígeno

50 Se midió la demanda química de oxígeno (DQO) según el método de Lange (norma ISO 15705), tal como se describe en el documento emitido por HACH LANGE LTD, titulado “DOC042.52.20023.Nov08”. Se añadieron aproximadamente 100 ml de la fase líquida en una cubeta de Lange CSB LCK 014, cubriendo un intervalo de entre 1.000 y 10.000 mg/l y se calentaron en la cubeta cerrada durante dos horas a 148°C en un termostato seco. Después se analizó esta suspensión según el método de Lange.

Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) con el instrumento TGA/STDA 851^e de Mettler Toledo a 570°C durante 1 h al aire (PPH Methode Q60B Hybrid, 570°C / 1 h al aire).

Grado de carboxilación

5 Se midió el grado de carboxilación mediante una valoración conductimétrica. Se añadió el almidón en porciones con agitación en agua y se agitó con una barra magnética hasta que se obtuvo una disolución transparente. La disolución tenía una concentración de almidón del 3% en peso, basándose en el peso total de la disolución. Las disoluciones se agitaron antes de su uso. Se ajustó el pH de la disolución a 3 usando HCl acuoso a una concentración del 6%. Después se valoró la disolución con NaOH acuoso 0,1 M y se midieron el pH y la conductividad.

Al comienzo de la valoración, la conductividad disminuyó hasta que alcanzó un mínimo. La pendiente era negativa y corresponde a la valoración del HCl en exceso. Después la conductividad aumentó de nuevo con una pendiente débil que corresponde a la desprotonación de los grupos aniónicos del almidón. Al final, la pendiente de la conductividad aumentó más, lo que corresponde al exceso de NaOH.

15 Se repitió la medición tres veces para cada muestra.

d/d

El término "d/d" se refiere a la cantidad en seco basada en la cantidad en seco de material de pigmento.

B. Preparación y ensayos de suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes y estucados correspondientes

20 **Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)**

a) Preparación y ensayos de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se preparó una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes usando carbonato de calcio sin dispersar triturado con almidón catiónico.

25 Se preparó una disolución de almidón que tenía una concentración de almidón del 20% en peso, basándose en el peso total de la disolución, agitando el 13% en peso (d/d que corresponde a 15 pph de almidón con respecto a 100 pph de carbonato de calcio), basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión espesa de carbonato de calcio y el almidón, de un almidón catiónico comercialmente disponible (C*film 05978, de Cargill) en agua a una temperatura de aproximadamente 95°C.

30 Se prepararon 10 kg de suspensión espesa de carbonato de calcio sin dispersar que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 20% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa. El material particulado de la suspensión espesa tiene un valor de mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} de 0,7 μm (medido según el método de sedimentación). Además, el material particulado (carbonato de calcio) de la suspensión espesa tenía un área superficial específica de 9,5 m^2/g (medida usando nitrógeno y el método de BET).

35 Posteriormente, se hizo pasar la suspensión espesa de carbonato de calcio a través de un instrumento Dynomill Multilab relleno con 1.070 g (con un nivel de material de relleno del 80%) de perlas de trituración de óxido de circonio/silicato de circonio (0,6 - 1,0 mm) aproximadamente a la temperatura ambiente. La cámara de trituración tenía un volumen total de 600 cm^3 . Se fijó la velocidad del molino a 2.500 rpm y se fijó el flujo a 500 cm^3/min .

40 En el plazo de 9 min, desde el inicio de la trituración, se combinó la disolución de almidón a través de una bomba peristáltica por una válvula de tres vías directamente en la entrada del molino Dynomill Multilab con 100 pph (d/d), basándose en el peso total de carbonato de calcio seco en la suspensión espesa, de la suspensión espesa de carbonato de calcio a temperatura ambiente.

45 Se trituró la suspensión espesa de carbonato de calcio junto con la disolución de almidón hasta un tamaño de partícula objetivo del 98% en peso inferior a 2 μm y el 80% en peso inferior a 1 μm , medido con un instrumento Sedigraph 5120. Al final del procedimiento de trituración, se añadieron 4,99 ml (750 ppm basándose en la cantidad de agua en la suspensión espesa) de un agente conservante comercialmente disponible (OmyAK, Rohm y Haas, Frankfurt, Alemania) a la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes (suspensión de almidón-PHCH-1) en circulación y se agitó durante 5 min. La suspensión de almidón-PHCH-1 obtenida tenía un contenido en sólidos

del 20,9% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

La valoración de polielectrolito de la suspensión de almidón-PHCH-1 dio una densidad de carga de +4,5 $\mu\text{Eq/g}$.

Los detalles referentes a la disolución de almidón, la suspensión espesa de carbonato de calcio y la suspensión de almidón-PHCH-1 antes de la concentración así como las condiciones de ensayo se resumen en la tabla 1.

5 Tabla 1:

Disolución de almidón (catiónica)			Suspensión espesa de CaCO_3 (sin dispersar)		Suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes (almidón-PHCH-1)		
pph (d/d)	c.s. [% en peso]	T [°C]	pph (d/d)	c.s. [% en peso]	T [°C]	c.s. [% en peso]	PSD objetivo de la trituration
15	20	95	100	20	TA	20,9	98% en peso < 2 μm
c.s. = contenido en sólidos; TA = temperatura ambiente							

Posteriormente, se concentró la suspensión de almidón-PHCH-1 mediante centrifugación (centrífuga Rotina 420, Hettich Laborapparate) a 3.000 rpm durante aproximadamente 15 min. La torta de filtro obtenida tenía un contenido en sólidos del 58,5% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro, y volvió a diluirse hasta un contenido en sólidos final de aproximadamente el 44,2% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro.

10 Tras el secado, se analizó la suspensión de almidón-PHCH así como la torta de filtro que comprendía las partículas de pigmento autoaglutinantes (almidón-PHCH-1) mediante análisis termogravimétrico (TGA). El análisis TGA para la suspensión de almidón-PHCH proporcionó una cantidad de almidón del 12,87% en peso, basándose en el peso total de la suspensión. El análisis TGA para la torta de filtro proporcionó una cantidad de almidón del 4,84% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro.

15 A partir de los detalles medidos, puede deducirse que la cantidad de almidón catiónico encontrada en la suspensión de almidón-PHCH (~12,87% en peso) corresponde ampliamente a la cantidad de almidón catiónico combinada en la suspensión espesa de carbonato de calcio durante la trituration (~13% en peso). Sin embargo, a partir de la cantidad de almidón encontrada en la torta de filtro (~4,84% en peso) puede concluirse adicionalmente que aproximadamente el 8% en peso del almidón catiónico combinado en la suspensión espesa de carbonato de calcio durante la trituration debe haber pasado a la fase acuosa. Por tanto, tiene que suponerse que la preparación de la suspensión de almidón-PHCH mediante trituration de la suspensión espesa de carbonato de calcio con almidón catiónico da como resultado una suspensión en la que aproximadamente el 62% en peso, basándose en el peso total de almidón, está presente en forma de almidón libre.

25 b) Preparación y ensayos de baños de estucado preparados a partir de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se prepararon dos baños de estucado usando la suspensión de almidón-PHCH-1 (catiónica) en forma de una torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 44,2% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro.

Baño de estucado - 1 (catiónico)

30 Se usaron 100 pph de la suspensión de almidón-PHCH-1 (catiónica) en forma de una torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 44,2% en peso como baño de estucado puro. El baño de estucado-1 proporcionó una viscosidad de Brookfield de 207 mPas.

Se determinó que el coeficiente S del baño de estucado-1 era de 210 m^2/kg , mientras que se determinó que el coeficiente K era de 0,271 m^2/kg .

35 Se aplicó el baño de estucado-1 sobre dos papeles de base diferentes, Synteape, comercialmente disponible de Fischer Papier AG, Suiza, así como SAPPI, comercialmente disponible de Sappi Magnostar GmbH, Austria. El papel de base de Sappi Magnostar corresponde a un papel en bruto sin estucar. Además, cada papel de base se proporcionó como muestras calandradas y sin calandrar. Se aplicaron los estucados con una máquina de estucado de sobremesa con rodillos, Rakelauftragsgerät K-Control-Coater K202, modelo 624 (Erichsen) / n.º de fabr. 57097-4 / rodillos 1 - 5 para el control del flujo de líquido / secador de cinta 7,0 mm^{-1} , 150°C.

40 Se caracterizaron las propiedades mecánicas de las muestras sin calandrar mediante el ensayo de resistencia al arrancado en seco que se llevó a cabo con pesos de estucado de entre 5 g/m^2 y 31 g/m^2 . El ensayo de resistencia al arrancado en seco proporcionó una velocidad de arrancado de menos de 0,5 m/s por todos los pesos de estucado de ambas muestras de papel sin calandrar.

Se caracterizaron las propiedades ópticas de las muestras de papel sin calandrar mediante la blancura, la opacidad y el brillo del papel para pesos de estucado de entre 5 g/m² y 30 g/m². Además de eso, se caracterizaron las muestras de papel calandrado mediante el brillo del papel para pesos de estucado de entre 5 g/m² y 30 g/m².

5 Los resultados para las propiedades mecánicas y ópticas de los papeles sometidos a ensayo pueden deducirse a partir de las tablas 2 a 4.

Tabla 2

Resistencia al arrancado en seco				
Baño de estucado	Synteape		Papel de base Sappi	
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Velocidad de arrancado [ms ⁻¹]	Peso de estucado [gm ⁻²]	Velocidad de arrancado [ms ⁻¹]
1	5,2	<0,5	13,1	<0,5
	15,2	<0,5	20,1	<0,5
	30,2	<0,5	-	-
Las propiedades mecánicas, tales como la resistencia al arrancado en seco, y los pesos de estucado corresponden a los rodillos 1, 3 y 5				

Tabla 3

Propiedades ópticas					
Baño de estucado	Synteape				
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Blancura R-457 [%]	Opacidad [%]	Brillo de papel, Tappi a 75° [%]	
				sin calandrar	calandrado
1	5,2	91,1	93,7	26,6	69,1
	8,8	91,1	94,3	26,6	69,4
	15,2	91,5	95,7	27,2	69,6
	23,8	91,7	96,9	26,7	68,7
	30,2	91,9	97,5	25,9	68,4
Los pesos de estucados corresponden a los rodillos 1, 2, 3, 4, 5					

Tabla 4

Propiedades ópticas					
Baño de estucado	Papel de base Sappi				
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Blancura R-457 [%]	Opacidad [%]	Brillo de papel, Tappi a 75° [%]	
				sin calandrar	calandrado
1	13,1	86,7	93,6	10,7	60,4
	15,1	87,0	94,4	12,2	60,6
	20,1	88,1	96,0	15,1	64,4
Los pesos de estucados corresponden a los rodillos 1, 2, 3, 4, 5					

Baño de estucado - 2 (catiónico)

- 10 Se preparó un baño de estucado-2 que tenía un contenido en sólidos del 60,1% en peso, basándose en el peso total del baño de estucado, añadiendo 8 pph (d/d) de la suspensión de almidón-PHCH-1 (catiónica) en forma de una torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 44,2% en peso a 100 pph (d/d) de una suspensión espesa de carbonato de calcio que tenía un contenido en sólidos del 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa. Se trituró en húmedo el material particulado de la suspensión espesa de carbonato de calcio en presencia de un poliacrilato de sodio y tenía un valor de mediana en peso del diámetro de partícula d₅₀ de 0,65 μm y una d₉₅ de menos de 2 μm (todo medido según el método de sedimentación) y un área superficial específica de 14,8 m²/g (medida usando nitrógeno y el método de BET). Además, se añadieron 4 pph (d/d) de látex básico de estireno/acrilato comercialmente disponible tal como por ejemplo el vendido por BASF Company con el nombre ACRONAL S 360 D™. El baño de estucado-2 proporcionó una viscosidad de Brookfield de 96 mPas.
- 15
- 20 Se determinó que el coeficiente S del baño de estucado-2 era de 99 m²/kg mientras que se determinó que el coeficiente K era de -0,09 m²/kg.

También se aplicó el baño de estucado-2 sobre dos papeles de base diferentes, concretamente Synteape, comercialmente disponible de Fischer Papier AG, Suiza, así como SAPPi, comercialmente disponible de Sappi Magnostar GmbH, Austria. El papel de base de Sappi Magnostar corresponde a un papel en bruto sin estucar. Además, cada base papel se proporcionó como una muestra calandrada y sin calandrar. Se aplicaron los estucados

25

con una máquina de estucado de sobremesa con rodillos, Rakelauftragsgerät K-Control-Coater K202, modelo 624 (Erichsen) / n.º de fabr. 57097-4 / rodillos 1 - 5 para el control del flujo de líquido / secador de cinta 7,0 m/min, 150°C.

5 Se caracterizaron las propiedades mecánicas de las muestras sin calandrar mediante el ensayo de resistencia al arrancado en seco que se llevó a cabo con pesos de estucado de entre 8 g/m² y 56 g/m². El ensayo de resistencia al arrancado en seco proporcionó una velocidad de arrancado de menos de 1 m/s por todos los pesos de estucado de ambas muestras de papel sin calandrar. En particular, en Synteape se determinó una velocidad de arrancado de 1,0 m/s para un peso de estucado de 8,1 g/m², mientras que con un peso de estucado de 22,7 g/m² la velocidad de arrancado era de 0,5 m/s y con un peso de estucado de 47,6 g/m² la velocidad de arrancado era inferior a 0,5 m/s.
10 Como contraposición a eso, con SAPPI, se determinó una velocidad de arrancado de menos de 0,5 m/s para todos los pesos de estucado comenzando a un peso de estucado de 16,3 g/m².

15 Se caracterizaron las propiedades ópticas de las muestras de papel sin calandrar mediante la blancura, la opacidad y el brillo del papel para pesos de estucado de entre aproximadamente 8 g/m² y 56 g/m². Además de eso, se caracterizaron las muestras de papel calandrado mediante el brillo del papel para pesos de estucado de entre aproximadamente 8 g/m² y 56 g/m².

Los resultados para las propiedades mecánicas y ópticas de los papeles sometidos a ensayo pueden deducirse a partir de las tablas 5 a 7.

Tabla 5

Resistencia al arrancado en seco				
Baño de estucado	Synteape		Papel de base Sappi	
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Velocidad de arrancado [ms ⁻¹]	Peso de estucado [gm ⁻²]	Velocidad de arrancado [ms ⁻¹]
2	8,1	1,0	16,3	<0,5
	22,7	0,5	29,1	<0,5
	47,6	<0,5	55,8	<0,5
Las propiedades mecánicas, tales como la resistencia al arrancado en seco, y los pesos de estucado corresponden a los rodillos 1, 3 y 5				

Tabla 6

Propiedades ópticas					
Baño de estucado	Synteape				
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Blancura R-457 [%]	Opacidad [%]	Brillo de papel, Tappi a 75° [%]	
				sin calandrar	calandrado
2	8,1	90,9	93,2	60,3	79,2
	13,1	90,9	93,6	64,0	79,9
	22,7	91,0	94,3	66,7	80,1
	36,3	91,2	96,1	68,9	80,5
	47,6	91,2	96,7	70,7	80,7
Los pesos de estucados corresponden a los rodillos 1, 2, 3, 4, 5					

20

Tabla 7

Propiedades ópticas					
Baño de estucado	Papel de base Sappi				
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Blancura R-457 [%]	Opacidad [%]	Brillo de papel, Tappi a 75° [%]	
				sin calandrar	calandrado
2	16,3	86,2	92,2	21,3	66,8
	20,1	86,6	93,0	24,2	72,3
	29,7	87,4	94,8	29,3	74,9
	42,7	88,7	95,5	34,8	76,3
	55,8	88,7	97,0	34,7	76,3
Los pesos de estucados corresponden a los rodillos 1, 2, 3, 4, 5					

Ejemplo 2 (ejemplo de la invención)

a) Preparación y ensayos de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se preparó una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes usando carbonato de calcio sin dispersar triturado con un almidón térmicamente modificado en una cantidad de aproximadamente el 0,99% en peso (corresponde a 1 pph de almidón con respecto a 100 pph de carbonato de calcio) y aproximadamente el 4,76% en peso (corresponde a 5 pph de almidón con respecto a 100 pph de carbonato de calcio), respectivamente.

- 5 Se preparó una suspensión de almidón que tenía una concentración de almidón del 40% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, agitando el 0,99% en peso (d/d que corresponde a 1 pph de almidón con respecto a 100 pph de carbonato de calcio), basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión espesa de carbonato de calcio y el almidón, de un almidón térmicamente modificado comercialmente disponible (C*film 07311, de Cargill) en agua a temperatura ambiente.
- 10 Además, se preparó una suspensión de almidón que tenía una concentración de almidón del 40% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, agitando el 4,76% en peso (d/d; corresponde a 5 pph de almidón con respecto a 100 pph de carbonato de calcio), basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión espesa de carbonato de calcio y el almidón, de un almidón térmicamente modificado comercialmente disponible (C*film 07311, de Cargill) en agua a temperatura ambiente.
- 15 Se prepararon 10 kg de suspensión espesa de carbonato de calcio sin dispersar que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 20% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa. El material particulado de la suspensión espesa tiene un valor de mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} de 0,74 μm (medido según el método de sedimentación). Además, el material particulado de la suspensión espesa tenía un área superficial específica de 9,46 m^2/g (medida usando nitrógeno y el método de BET).
- 20 Posteriormente, se hizo pasar la suspensión espesa de carbonato de calcio a través de un instrumento Dynomill Multilab relleno con 1.070 g (con un nivel de material de relleno del 80%) de perlas de trituración de óxido de circonio/silicato de circonio (0,6 - 1,0 mm) aproximadamente a la temperatura ambiente. La cámara de trituración tenía un volumen total de 600 cm^3 . Se fijó la velocidad del molino a 2.500 rpm y se fijó el flujo a 500 cm^3/min .
- 25 En el plazo de 5 y 10 min, respectivamente, desde el inicio de la trituración, se combinaron cada una de las suspensiones de almidón mediante una bomba peristáltica por una válvula de tres vías directamente en la entrada del molino Dynomill Multilab con 100 pph (d/d) de suspensión espesa de carbonato de calcio, basándose en el peso en seco del carbonato de calcio en la suspensión espesa.
- 30 Se trituraron las suspensiones espesas de carbonato de calcio obtenidas junto con la suspensión de almidón respectiva hasta un tamaño de partícula objetivo del 98% en peso inferior a 2 μm y aproximadamente el 80% en peso inferior a 1 μm , medido con un instrumento Sedigraph 5120. Al final del procedimiento de trituración, se añadieron 5,3 ml (750 ppm basándose en la cantidad total de la cantidad de agua) de un agente conservante comercialmente disponible (OmyAK, Rohm y Haas) a cada una de las suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes (suspensiones de almidón-PHCH) en circulación y se agitó durante 5 min. La suspensión de almidón-PHCH obtenida preparada añadiendo aproximadamente el 0,99% en peso del almidón térmicamente modificado tenía un contenido en sólidos del 40% en peso, basándose en el peso total de la suspensión (almidón-PHCH-2) que comprendía partículas que tenían una densidad de carga de +1,63 $\mu\text{Eq/g}$ mientras que la suspensión de almidón-PHCH obtenida preparada añadiendo aproximadamente el 4,76% en peso del almidón térmicamente modificado tenía un contenido en sólidos del 40% en peso, basándose en el peso total de la suspensión (almidón-PHCH-3) que comprendía partículas que tenían una densidad de carga de -0,87 $\mu\text{Eq/g}$.
- 35
- 40 Los detalles referentes a las suspensiones de almidón, suspensiones espesas de carbonato de calcio y suspensiones de almidón-PHCH así como las condiciones de ensayo se resumen en la tabla 8.

Tabla 8:

Ensayo	Suspensión de almidón (aniónica)			Suspensión espesa de CaCO_3 (sin dispersar)		Suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes (almidón-PHCH)	
	pph (d/d)	c.s. [% en peso]	T [°C]	pph (d/d)	c.s. [% en peso]	T [°C]	PSD objetivo de la trituración
Almidón-PHCH-2	1	40	TA	100	20	TA	98% en peso <2 μm
Almidón-PHCH-3	5	40	TA	100	20	TA	98% en peso <2 μm

c.s. = contenido en sólidos; TA = temperatura ambiente

- 45 Posteriormente, se concentraron ambas suspensiones de almidón-PHCH (almidón-PHCH-2 y almidón-PHCH-3) mediante centrifugación (centrífuga Rotina 420, Hettich Laborapparate) a 3.000 rpm durante aproximadamente 15 min. La torta de filtro obtenida a partir de la suspensión de almidón-PHCH-2 tenía un contenido en sólidos del

59,3% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro, y volvió a diluirse hasta un contenido en sólidos final de aproximadamente el 43% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro (almidón-PHCH-2). La torta de filtro obtenida a partir de la suspensión de almidón-PHCH-3 tenía un contenido en sólidos del 58% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro, y se diluyó hasta un contenido en sólidos final de aproximadamente el 41,8% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro (almidón-PHCH-3). Además, el sobrenadante de la suspensión de almidón-PHCH-2 tenía un pH de 8,17, mientras que el sobrenadante de la suspensión de almidón-PHCH-3 tenía un pH de 7,95.

b) Preparación de baños de estucado preparados a partir de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes y ensayos de adhesión

Se usaron el almidón-PHCH-2 (baño de estucado-3) y almidón-PHCH-3 (baño de estucado-4) de las tortas de filtro directamente como baños de estucado sin añadir aditivos adicionales. Como referencia, se usó un baño de estucado que tenía un contenido en sólidos del 33,2% en peso, basándose en el peso total del baño de estucado. El baño de estucado de referencia se preparó diluyendo una suspensión espesa de carbonato de calcio que tenía un contenido en sólidos del 67% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa. El material particulado de esta suspensión espesa tenía un valor de mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} de 0,74 μm (medido según el método de sedimentación). Además, el material particulado de la suspensión espesa tenía un área superficial específica de 9,46 m^2/g (medida usando nitrógeno y el método de BET).

Los pesos de estucado para las muestras de almidón-PHCH de referencia y de la invención usadas para el ensayo de adhesión así como los resultados de ensayo se resumen en la tabla 9.

Tabla 9:

Ensayo	Peso de estucado [g/m^2]			Adhesión g ($n=5$)		
	rodillo 1	rodillo 3	rodillo 5	rodillo 1	rodillo 3	rodillo 5
Referencia	3,5	10,7	22,1	0	0	0
Baño de estucado-3	4,7	14,8	31,5	10,8	11,4	7,8
Baño de estucado-4	4,8	14,2	30,0	76,0	69,0	39,0
$n = \text{número de mediciones/experimentos repetidos}$						

Tal como puede deducirse a partir de los detalles medidos, los estucados no liberaron ni desprendieron la lámina (separación). En particular, puede deducirse que un baño de estucado preparado usando un carbonato de calcio sin un almidón aniónico y/o anfótero no muestra ninguna adhesión en absoluto, dando por tanto como resultado ausencia de poder aglutinante. Como contraposición a eso, el baño de estucado-3 que comprendía la composición de almidón-PHCH-2 (aproximadamente el 0,99% en peso o 1 pph de almidón) de la invención muestra cierto poder aglutinante. Además, el baño de estucado-4 que comprendía la composición de almidón-PHCH-3 (aproximadamente el 4,76% en peso o 5 pph de almidón) de la invención muestra un claro aumento en el poder aglutinante. Este ensayo es el resultado del promedio de cinco mediciones.

Ejemplo 3 (ejemplo de la invención)

Se prepararon suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes usando carbonato de calcio sin dispersar triturado con un almidón térmicamente modificado a diferentes temperaturas.

Se preparó una suspensión de almidón que tenía una concentración de almidón del 40% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, agitando el 13% en peso (d/d que corresponde a 15 pph de almidón con respecto a 100 pph de carbonato de calcio), basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión espesa de carbonato de calcio y el almidón, de un almidón térmicamente modificado comercialmente disponible (C*film 07311, de Cargill) en agua a temperatura ambiente.

Se prepararon 10 kg de suspensión espesa de carbonato de calcio sin dispersar que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 20% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa de carbonato de calcio, a aproximadamente 20°C. El material particulado de la suspensión espesa tenía un valor de mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} de 0,74 μm (medido según el método de sedimentación). Además, el material particulado de la suspensión espesa tenía un área superficial específica de 9,46 m^2/g (medida usando nitrógeno y el método de BET).

Posteriormente, se hizo pasar la suspensión espesa de carbonato de calcio a través de un instrumento Dynomill Multilab relleno con 1.070 g (con un nivel de material de relleno del 80%) de perlas de trituración de óxido de circonio/silicato de circonio (0,6 - 1,0 mm) aproximadamente a la temperatura ambiente. La cámara de trituración tenía un volumen total de 600 cm^3 . Se fijó la velocidad del molino a 2.500 rpm y se fijó el flujo a 500 cm^3/min .

En el plazo de 10 min, desde el inicio de la trituración, se combinó la suspensión de almidón a través de una bomba peristáltica por una válvula de tres vías directamente en la entrada del molino Dynomill Multilab con 100 pph (d/d) de la suspensión espesa de carbonato de calcio a una temperatura de 20°C.

5 Se trituró la suspensión espesa de carbonato de calcio con la suspensión de almidón hasta un tamaño de partícula objetivo del 98% en peso inferior a 2 µm y el 80% en peso inferior a 1 µm, medido en un instrumento Sedigraph 5120. Al final del procedimiento de trituración, se añadieron 750 ppm basándose en la cantidad de agua (4,99 ml) de un agente conservante comercialmente disponible (OmyAK, Rohm y Haas) a la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes (suspensión de almidón-PHCH) en circulación y se agitó durante 5 min. La suspensión de almidón-PHCH obtenida a 20°C tenía un contenido en sólidos del 21,7% en peso, basándose en el peso total de la
10 suspensión (almidón-PHCH-4).

Los detalles referentes a la suspensión de almidón, la suspensión espesa de carbonato de calcio y la suspensión de almidón-PHCH así como las condiciones de ensayo se resumen en la tabla 10.

Tabla 10:

Ensayo	Suspensión de almidón (aniónica)			Suspensión espesa de CaCO ₃ (sin dispersar)		Suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes (almidón-PHCH)	
	pph (d/d)	c.s. [% en peso]	T [°C]	pph (d/d)	c.s. [% en peso]	T [°C]	PSD objetivo de la trituración
Almidón-PHCH-4	15	40	TA	100	20	20	98% en peso <2 µm
c.s. = contenido en sólidos; TA = temperatura ambiente							

15 Posteriormente, se concentró la suspensión de almidón-PHCH mediante centrifugación (centrífuga Rotina 420, Hettich Laborapparate) a 3.000 rpm durante aproximadamente 15 min hasta un contenido en sólidos del 58,2% en peso (a 20°C), basándose en el peso total de la torta de filtro. Se diluyó la torta de filtro obtenida hasta un contenido en sólidos final de aproximadamente el 39% en peso, basándose en el peso total de la torta de filtro.

Tras el secado, se analizó mediante TGA y BET la torta de filtro obtenida que comprendía la partícula de pigmento autoaglutinante (almidón-PHCH). Se analizó el sobrenadante obtenido mediante DQO y contenido en almidón.

20 La tabla 11 resume los detalles medidos del sobrenadante respectivo así como la torta de filtro.

Tabla 11:

Ensayo	Sobrenadante		Torta de filtro (secada)	
	Contenido en almidón [mg/l]		TGA* [% en peso]	BET [m ² /g]
Almidón-PHCH-4	5,559		8,2611	6,4
* Los resultados se facilitan para el análisis termogravimétrico (TGA) a 0 - 570°C. Con respecto a esto, debe observarse que la humedad está incluida en estos resultados. Según el TGA, se obtienen los siguientes datos:				

Almidón-PHCH-4	0 - 180°C	0,6416% (que se considera humedad)
	180° - 570°C	7,6226% (que se considera almidón, componentes orgánicos)

25 La cantidad del 7,6226% en peso de almidón en la torta de filtro corresponde a una cantidad del 58,6% en peso de la cantidad total de almidón en la torta de filtro, basándose en la cantidad total de almidón en la suspensión de almidón-PHCH, y por tanto el 41,4% en peso del almidón está presente como almidón libre (mediante pérdida durante la concentración así como mediante degradación microbiana de almidón).

30 Se prepararon comprimidos a partir de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes y se midieron en el ensayo de machacado de comprimidos con respecto a la fuerza máxima, $F_{m\acute{a}x}$, requerida para producir la primera grieta en un comprimido. En particular, se prepararon comprimidos a partir de almidón-PHCH-4 obtenido en este ejemplo. En particular, se formaron los comprimidos aplicando una presión constante de 15 bar a la suspensión durante 30 min.

35 Los efectos de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes sobre la fuerza máxima, $F_{m\acute{a}x}$, requerida para producir la primera grieta en un comprimido según se mide en el ensayo de machacado de comprimidos se exponen en la tabla 12.

Tabla 12

Ensayo	$F_{\text{máx}}$ [N]
Almidón-PHCH-4	507,4

El resultado corresponde a un promedio de 5 mediciones.

A partir de la tabla 12 puede concluirse que los comprimidos preparados a partir de una suspensión preparada según el procedimiento de la invención requieren una fuerza máxima de aproximadamente 507 N para producir la primera grieta.

5

Ejemplo 4 (ejemplo de la invención)

Se prepararon suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes usando carbonato de calcio sin dispersar triturado con un almidón térmicamente modificado o un almidón aniónico que tiene un grado de carboxilación de aproximadamente 0,0082 a diferentes temperaturas.

10 Se preparó una suspensión de almidón-1 que tenía una concentración de almidón del 40% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, agitando el 13% en peso (d/d que corresponde a 15 pph de almidón con respecto a 100 pph de carbonato de calcio), basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión espesa de carbonato de calcio y el almidón, de un almidón térmicamente modificado comercialmente disponible (C*film 07311, de Cargill) en agua a temperatura ambiente.

15 Se preparó una disolución de almidón-2 que tenía una concentración de almidón del 10% en peso, basándose en el peso total de la disolución, agitando el 13% en peso (d/d que corresponde a 15 pph de almidón con respecto a 100 pph de carbonato de calcio), basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión espesa de carbonato de calcio y el almidón, de un almidón aniónico comercialmente disponible que tiene un grado de carboxilación de aproximadamente 0,0082 (C*iCoat 07525, de Cargill) en agua a temperatura ambiente. C*iCoat 07525 es un almidón soluble en agua fría y por tanto se disuelve a temperatura ambiente.

20

Se prepararon 10 kg de suspensión espesa de carbonato de calcio sin dispersar que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 20% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa. El material particulado de las suspensiones espesas tenía un valor de la mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} de 0,74 μm (medido según el método de sedimentación). Además, el material particulado de las suspensiones espesas tenía un área superficial específica de 9,46 m^2/g (medido usando nitrógeno y el método BET).

25

Posteriormente, la suspensión espesa de carbonato de calcio se hizo pasar a través de un instrumento Dynomill Multilab relleno con 1.070 g (con un nivel de material de relleno del 80%) de perlas de trituración de óxido de circonio/silicato de circonio (0,6 - 1,0 mm) aproximadamente a temperatura ambiente. La cámara de trituración tenía un volumen total de 600 cm^3 . Se fijó la velocidad del molino a 2.500 rpm y se fijó el flujo a 500 cm^3/min .

30 En el plazo de 10 a 15 min (15 minutos para la suspensión-1, 10 minutos para la disolución-2), desde el inicio de la trituración, se combinó la respectiva suspensión/disolución de almidón a través de una bomba peristáltica por una válvula de tres vías directamente en la entrada del molino Dynomill Multilab con 100 pph (d/d), basándose en el peso total de carbonato de calcio seco en la suspensión espesa, de la suspensión espesa de carbonato de calcio a temperatura ambiente.

35 Se trituraron las respectivas suspensiones espesas de carbonato de calcio con las respectivas suspensiones/disolución de almidón hasta un tamaño de partícula objetivo del 98% en peso inferior a 2 μm y el 80% en peso inferior a 1 μm , medido en un instrumento Sedigraph 5120. Al final del procedimiento de trituración, se añadieron 750 ppm basándose en la cantidad de agua en la suspensión de almidón-PHCH (4,8 ml para la suspensión- 1, 5,3 ml para la disolución-2) de un agente conservante comercialmente disponible (OmyAK, Rohm y Haas) a cada suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes en circulación y se agitó durante 5 min.

40

La suspensión de almidón-PHCH obtenida preparada usando la suspensión de almidón-1 tenía un contenido en sólidos del 20,9% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, (almidón-PHCH-5) mientras que la suspensión de almidón-PHCH obtenida preparada usando la disolución de almidón-2 tenía un contenido en sólidos del 21,2% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, (almidón-PHCH-6).

45 Los detalles referentes a la suspensión/disoluciones de almidón, suspensiones espesas de carbonato de calcio y las suspensiones de almidón-PHCH así como las condiciones de ensayo se resumen en la tabla 13.

Tabla 13

Ensayo	Suspensión/disolución de almidón (aniónica)			Suspensión espesa de CaCO ₃ (sin dispersar)		Suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes (almidón-PHCH)	
	pph (d/d)	c.s. [% en peso]	T [°C]	pph (d/d)	c.s. [% en peso]	T [°C]	PSD objetivo de la trituración
Almidón-PHCH-5	15	40	TA	100	20	TA	98% en peso < 2µm
Almidón-PHCH-6	15	10	TA	100	20	TA	98% en peso < 2µm

c.s. = contenido en sólidos; TA = temperatura ambiente

5 Posteriormente, se centrifugaron todas las suspensiones espesas (centrífuga Rotina 420, Hettich Laborapparate) a 3.000 rpm durante aproximadamente 15 min. Volvieron a diluirse las tortas de filtro obtenidas hasta un contenido en sólidos final de aproximadamente el 39,6% en peso (almidón-PHCH-5), basándose en el peso total de la torta de filtro y el 44,5% en peso (almidón-PHCH-6), respectivamente.

10 Tras el secado, se analizaron las tortas de filtro obtenidas que comprendían las partículas de pigmento autoaglutinantes (almidón-PHCH) mediante TGA a de 0 a 570°C (no gradual). La torta de filtro de almidón-PHCH-5 comprende una cantidad del 7,82% en peso (incluyendo la humedad) de almidón, correspondiente a una cantidad del 60,15% en peso de la cantidad total de almidón en la torta de filtro, es decir una cantidad de almidón libre del 39,85% en peso.

b) Preparación y ensayos de baños de estucado preparados a partir de las suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes

Se prepararon baños de estucado usando las suspensiones de almidón-PHCH de este ejemplo en forma de la torta de filtro respectiva.

15 Baño de estucado - 5

Se usaron 100 pph de la suspensión de almidón-PHCH-5 en forma de una torta de filtro que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 39,6% en peso, como baño de estucado puro. Se determinó que el coeficiente S del baño de estucado-5 era de 209 m²/kg, mientras que se determinó que el coeficiente K era de 0,235 m²/kg.

Baño de estucado - 6

20 Se usaron 100 pph de la suspensión de almidón-PHCH-6 en forma de una torta de filtro que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 44,5% en peso, como baño de estucado puro. El baño de estucado-6 proporcionó una viscosidad de Brookfield de 90 mPas. Se determinó que el coeficiente S del baño de estucado-6 era de 205 m²/kg, mientras que se determinó que el coeficiente K era de 0,406 m²/kg.

25 Se aplicaron los baños de estucado-5 y 6 sobre dos papeles base diferentes, Synteape, comercialmente disponible de Fischer Papier AG, Suiza así como SAPPI, comercialmente disponible de Sappi Magnostar GmbH, Austria. El papel base de Sappi Magnostar corresponde a un papel en bruto sin estucar. Además, se proporcionó cada papel base como muestra calandrada y sin calandrar. Se han aplicado los estucados con una máquina de estucado de sobremesa de rodillos, Rakelauftragsgerät K-Control-Coater K202, modelo 624 (Erichsen) / n.º de fabr. 57097-4 / rodillos 1 - 5 para el control del flujo de líquido / secador de cinta 7,0 m/min, 150°C.

30 Se caracterizaron las propiedades mecánicas de las muestras sin calandrar mediante el ensayo de resistencia al arrancado en seco que se llevó a cabo con pesos de estucado de entre 4 g/m² y 30,48 g/m². Los resultados para el ensayo de resistencia al arrancado en seco de los papeles sometidos a ensayo pueden deducirse a partir de la tabla 14.

35 Se caracterizaron las propiedades ópticas de las muestras sin calandrar mediante la blancura, la opacidad y el brillo del papel para pesos de estucado de entre aproximadamente 4 g/m² y 30,5 g/m². Además de eso, se caracterizaron las muestras de papel calandrado mediante el brillo del papel para pesos de estucado de entre aproximadamente 4 g/m² y 30,5 g/m². Los resultados para las propiedades ópticas de los papeles sometidos a prueba pueden deducirse a partir de las tablas 15 a 17.

Tabla 15

Resistencia al arrancado en seco				
Baño de estucado	Synteape		Papel base Sappi	
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Velocidad de arrancado [ms ⁻¹]	Peso de estucado [gm ⁻²]	Velocidad de arrancado [ms ⁻¹]
5	4,0	< 0,5	12,3	< 0,5
	12,7	< 0,5	-	-
	26,3	< 0,5	-	-
6	5,1	0,9	11,7	< 0,5
	15,1	< 0,5	15,7	< 0,5
	29,1	< 0,5	-	-

Las propiedades mecánicas, como la resistencia al arrancado en seco, y los pesos de estucado corresponden a los rodillos 1, 3 y 5

Tabla 16

Propiedades ópticas					
Baño de estucado	Synteape				
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Blancura R-457 [%]	Opacidad [%]	Brillo del papel a 75° Tappi [%]	
				sin calandrar	calandrado
5	4,0	90,9	93,4	10,6	81,3
	7,5	91,1	94,2	11,8	85,8
	12,7	91,5	95,3	10,8	84,2
	21,2	91,8	96,3	7,0	71,7
	26,3	91,9	97,1	7,0	75,1
6	5,1	90,7	93,8	33,0	81,4
	7,5	90,8	94,4 2	2,8	78,9
	15,1	90,8	95,6	12,2	72,9
	23,1	90,9	97,0	16,6	78,8
	29,1	90,9	97,8	19,4	75,7

Los pesos de estucado corresponden a los rodillos 1, 2, 3, 4, 5

Tabla 17

Propiedades ópticas					
Baño de estucado	Papel base Sappi				
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Blancura R-457 [%]	Opacidad [%]	Brillo del papel a 75° Tappi [%]	
				sin calandrar	calandrado
5	12,3	87,2	92,7	6,3	67,9
	13,1	87,8	93,4	6,2	68,4
6	11,7	86,9	93,3	47,9	62,1
	15,7	87,2	94,0	42,8	65,4
	20,5	87,2	96,3	33,5	67,2

Los pesos de estucado corresponden a los rodillos 1, 2, 3, 4, 5

5 Se preparó el baño de estucado-7 que tenía un contenido en sólidos del 59,7% en peso, basándose en el peso total del baño de estucado, añadiendo 8 pph (d/d) de la suspensión de almidón-PHCH-5 en forma de una torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 39,6% en peso a 100 pph (d/d) de una suspensión espesa de carbonato de calcio que tenía contenido en sólidos del 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa. El material particulado de la suspensión espesa de carbonato de calcio se ha triturado en húmedo en presencia de un poliacrilato de sodio y tiene un valor de la mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} de 0,65 μm y una d_{95} de menos de 2 μm (todo medido según el método de sedimentación) y un área superficial específica de 14,8 m^2/g (medido usando nitrógeno y el método BET). Además, se añadieron 4 pph (d/d) de látex básico de estireno/acrilato comercialmente disponible como por ejemplo el vendido por BASF Company con el nombre ACRONAL S 360 D™. Se determinó que el coeficiente S del baño de estucado-8 era de 113 m^2/kg mientras que se determinó que el coeficiente K era de 0,064 m^2/kg .

15 Baño de estucado-8

Se preparó el baño de estucado-8 que tenía un contenido en sólidos del 59,5% en peso, basándose en el peso total del baño de estucado, tal como se describió para el baño de estucado 7, excepto en que se usó la suspensión de almidón-PHCH-6 en forma de una torta de filtro que tenía un contenido en sólidos del 44,5% en peso. El baño de

estucado-8 proporcionó una viscosidad de Brookfield de 59 mPas. Se determinó que el coeficiente S del baño de estucado-8 era de 106 m²/kg mientras que se determinó que el coeficiente K era de -0,345 m²/kg.

5 También se aplicaron los baños de estucado-7 y 8 en dos papeles base diferentes, concretamente Synteape, comercialmente disponible de Fischer Papier AG, Suiza así como SAPPI, comercialmente disponible de Sappi Magnostar GmbH, Austria. El papel base de Sappi Magnostar corresponde a un papel en bruto sin estucar. Además, se proporcionó cada papel base como muestra calandrada y sin calandrar. Se han aplicado los estucados con una máquina de estucado de sobremesa de rodillos, Rakelauftragsgerät K-Control-Coater K202, modelo 624 (Erichsen) / n.º de fabr. 57097-4 / rodillos 1 - 5 para el control del flujo de líquido / secador de cinta 7,0 mmin⁻¹, 150°C.

10 Se caracterizaron las propiedades mecánicas de las muestras sin calandrar mediante el ensayo de resistencia al arrancado en seco que se llevó a cabo con pesos de estucado de entre 7,2 g/m² y 55,97 g/m². El ensayo de resistencia al arrancado en seco proporcionó una velocidad de arrancado superior a 0,5 m/s por todos los pesos de estucado para las dos muestras de papel sin calandrar. Los resultados para el ensayo de resistencia al arrancado en seco de los papeles sometidos a ensayo pueden deducirse a partir de la tabla 18.

15 Se caracterizaron las propiedades ópticas de las muestras sin calandrar mediante la blancura, la opacidad y el brillo del papel para pesos de estucado de entre 7,2 g/m² y 55,97 g/m². Además de eso, se caracterizaron las muestras de papel calandrado mediante el brillo del papel para pesos de estucado de entre 7,2 g/m² y 55,97 g/m². Los resultados para las propiedades ópticas de los papeles sometidos a ensayo pueden deducirse a partir de las tablas 19 y 20.

Tabla 18

Resistencia al arrancado en seco				
Baño de estucado	Synteape		Papel base Sappi	
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Velocidad de arrancado [ms ⁻¹]	Peso de estucado [gm ⁻²]	Velocidad de arrancado [ms ⁻¹]
7	7,2	>3	15,6	1,2
	21,6	1,8	29,2	0,8
	46,4	0,6	56,0	0,8
8	7,4	>3	17,0	1,0
	21,8	>3	29,0	0,6
	46,6	0,7	55,5	< 0,5

Las propiedades mecánicas, como la resistencia al arrancado en seco, y los pesos de estucado corresponden a los rodillos 1, 3 y 5

Tabla 19

Propiedades ópticas					
Baño de estucado	Synteape				
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Blancura R-457 [%]	Opacidad [%]	Brillo del papel a 75° Tappi [%]	
				sin calandrar	calandrado
7	7,2	90,8	93,0	76,4	98,3
	12,3	90,9	93,7	77,9	98,3
	21,6	90,9	94,87	64,5	92,7
	35,2	91,0	95,9	82,0	98,9
	46,4	91,0	96,5	81,8	96,4
8	7,4	90,8	93,3	72,0	87,6
	12,5	90,8	93,7	72,0	93,2
	21,8	90,9	94,6	78,9	92,6
	34,3	90,9	94,8	67,6	91,3
	46,6	91,0	96,5	68,6	91,2

Los pesos de estucado corresponden a los rodillos 1, 2, 3, 4, 5

20

Tabla 20

Propiedades ópticas					
Baño de estucado	Papel base Sappi				
	Peso de estucado [gm ⁻²]	Blancura R-457 [%]	Opacidad [%]	Brillo del papel a 75° Tappi [%]	
				sin calandrar	calandrado
7	15,6	86,5	91,4	19,2	78,1
	21,1	87,0	92,5	21,4	71,6
	29,2	87,6	93,8	22,2	76,1

ES 2 554 509 T3

Propiedades ópticas					
	42,6	88,3	95,6	25,4	80,9
	56,0	88,7	96,5	24,9	75,1
8	17,0	86,9	91,5	18,7	76,4
	20,4	87,1	92,5	18,9	77,2
	29,0	87,7	94,0	20,4	80,5
	41,9	88,3	95,6	23,1	82,9
	55,5	88,8	96,5	24,6	83,5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes, que comprende las siguientes etapas de:
 - a) proporcionar una suspensión acuosa de material de pigmento;
 - b) proporcionar al menos un almidón aniónico y/o anfótero;
 - 5 c) mezclar el almidón de la etapa b) con la suspensión acuosa de material de pigmento de la etapa a), en el que el almidón se añade a la suspensión acuosa de material de pigmento en una cantidad de desde el 0,5 al 20% en peso, basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión, y
 - 10 d) combinar el material de pigmento acuoso y el almidón de la etapa c) mediante trituración de tal manera que la cantidad de almidón libre en la suspensión obtenida es inferior al 50% en peso basándose en la cantidad total de almidón añadida en la etapa c) y la carga superficial del material de pigmento tras la etapa d) es neutra o aniónica, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo durante y/o tras la etapa c) a una temperatura de desde 10°C hasta 40°C.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la suspensión de material de pigmento de la etapa a) comprende un material de pigmento seleccionado del grupo que comprende carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, materiales de relleno a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos, y en el que los minerales que contienen carbonato de calcio comprenden preferiblemente dolomía, y los materiales de relleno a base de carbonatos mixtos se seleccionan preferiblemente de calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de talco-carbonato de calcio, mezclas de carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales,
 - 20 preferiblemente coestructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio o carbonato de calcio-dióxido de titanio.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado, o una mezcla de los mismos.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el al menos un almidón de la etapa b) es un almidón aniónico que comprende grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetilhidroxipropilo, grupos carboximetilhidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y mezclas de los mismos, preferiblemente el grupo aniónico se selecciona de grupos carboxilo y grupos carboximetilo.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el al menos un almidón de la etapa b) es un almidón aniónico que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,001 a 0,08, preferiblemente en el intervalo de 0,0025 a 0,06, más preferiblemente en el intervalo de 0,0025 a 0,05 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,008 a 0,05.
- 35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el al menos un almidón de la etapa b) es un almidón anfótero que comprende grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetilhidroxipropilo, grupos carboximetilhidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y mezclas de los mismos y grupos catiónicos seleccionados del grupo que comprende grupos amino, grupos imonio, grupos amonio, grupos sulfonio, grupos fosfonio y mezclas de los mismos, preferiblemente el grupo aniónico se selecciona de grupos carboxilo y grupos carboximetilo, y el grupo catiónico se selecciona de grupos amino terciario y grupos amonio cuaternario.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el al menos un almidón de la etapa b) tiene una razón entre el grado de sustitución aniónica y el grado de sustitución catiónica (DS_a/DS_c) de los grupos hidroxilo de más de 0,8, preferiblemente de más de 0,9 y lo más preferiblemente igual a 1,0.
- 45 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el al menos un almidón de la etapa b) está en forma de una disolución de almidón o una suspensión de almidón o un material seco, preferiblemente en forma de una suspensión de almidón.
- 50 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el al menos un almidón de la etapa b) está en forma de una disolución de almidón o suspensión de almidón que tiene una concentración de almidón de desde el 1% en peso hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso y lo más preferiblemente desde el 20% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la disolución de almidón o suspensión de almidón.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa c) el al menos un almidón se añade a la suspensión acuosa de material de pigmento en una cantidad de desde el 1 hasta el 20% en peso, preferiblemente del 1 al 19% en peso, más preferiblemente del 1 al 18% en peso, basándose en el peso total del material de pigmento seco en la suspensión acuosa de material de pigmento.
- 5 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el contenido en sólidos en la etapa c) se ajusta de tal manera que es de al menos el 1% en peso, preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 5% en peso hasta el 60% en peso, incluso más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 15% en peso hasta el 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa de material de pigmento.
- 10 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo durante la etapa c).
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 20°C hasta 40°C y lo más preferiblemente desde 20°C hasta 30°C, por ejemplo a temperatura ambiente.
- 15 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 µm es superior al 10% en peso, preferiblemente superior al 30% en peso, más preferiblemente superior al 50% en peso, y lo más preferiblemente superior al 70% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento y/o hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 2 µm es superior al 20% en peso, preferiblemente superior al 40% en peso, más preferiblemente superior al 60% en peso, y lo más preferiblemente superior al 80% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmento.
- 20 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el material de pigmento en la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida tiene una densidad de carga superficial en el intervalo de +2,5 µEq/g a -10 µEq/g, más preferiblemente en el intervalo de +2 µEq/g a -8 µEq/g y lo más preferiblemente en el intervalo de +0,5 µEq/g a -6 µEq/g.
- 25 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida tiene una viscosidad de Brookfield en el intervalo de 1 a 3.500 mPas, preferiblemente en el intervalo de 10 a 3.000 mPas, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 2.500 mPas y lo más preferiblemente en el intervalo de 50 a 2.000 mPas.
- 30 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo de tal manera que la cantidad de almidón libre en la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenida es inferior al 45% en peso, preferiblemente inferior al 40% en peso y lo más preferiblemente inferior al 35% en peso, basándose en la cantidad total de almidón añadida en la etapa c).
- 35 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el procedimiento comprende además la etapa e) de concentrar las suspensiones de partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas de tal manera que el contenido en sólidos en la suspensión es de al menos el 45% en peso, preferiblemente desde el 45% en peso hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 50% en peso hasta el 80% en peso y lo más preferiblemente desde el 55% en peso hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes.
- 40 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la etapa de concentración e) se lleva a cabo antes de o tras la etapa d).
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que antes de o durante o tras la etapa c) y/o la etapa d) se añade un agente dispersante.