

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 882**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/42** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**D21H 19/40** (2006.01)

**C08K 3/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2002 E 02757609 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 1425351**

54 Título: **Arcillas hiperlamelares y su uso en el recubrimiento y rellenado de papel, métodos para su elaboración, y productos de papel que tienen brillo mejorado**

30 Prioridad:

**07.09.2001 US 318207 P**

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

**10.10.2016**

73 Titular/es:

**IMERYS PIGMENTS, INC. (100.0%)  
100 MANSELL COURT EAST, SUITE 300  
ROSWELL, GA 30076, US**

72 Inventor/es:

**JONES, PHILIP, J., E.;  
PRUETT, ROBERT J.;  
GARSKA, MICHAEL J.;  
BILIMORIA, BOMI M;  
YUAN, JUN;  
CUMMINGS, DAVID O. y  
WESLEY, ROBIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 585 882 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**

Arcillas hiperlamelares y su uso en el recubrimiento y relleno de papel, métodos para su elaboración, y productos de papel que tienen brillo mejorado

Solicitud relacionada

- 5 Esta solicitud no provisional reivindica el beneficio de prioridad en virtud de 35 USC § 119 (e) para la solicitud provisional de los Estados Unidos No. 60/318.207, presentada el 7 de septiembre de 2001, titulada "Arcillas hiperlamelares y su uso en el recubrimiento y relleno de papel, métodos para su elaboración, y productos de papel que tienen brillo mejorado".

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a un caolín hidratado, que proporciona propiedades ópticas mejoradas cuando se usa como un material de relleno. También, la presente invención se refiere a un método para la elaboración de papel relleno que contiene caolín. Además, la presente invención describe métodos para preparar productos de caolín hidratado.

Antecedentes de la invención

- 15 Los productos de caolín formados por partículas encuentran una variedad de usos, incluyendo como pigmentos, rellenos, y diluyentes para uso en pinturas, plásticos, polímeros, fabricación de papel y recubrimiento de papel. La arcilla de caolín, también conocida como arcilla de China, o caolín hidratado, se compone predominantemente de la caolinita mineral, un silicato de aluminio hidratado, junto con pequeñas cantidades de una variedad de impurezas.

- 20 Los caolines formados por partículas generalmente existen en tres formas: caolín hidratado, caolín calcinado y caolín químicamente agregado. El caolín hidratado es principalmente la caolinita mineral, que ha sido extraída y beneficiada de fuentes naturales. Los caolines calcinados se obtienen mediante el procesamiento de caolín hidratado a temperaturas elevadas, por ejemplo, mayores que 500°C. Los caolines químicamente agregados son agregados de partículas que tienen una microestructura parecida a la de los caolines calcinados producidos por el tratamiento de caolín hidratado con productos químicos. Los caolines calcinados y químicamente agregados pueden mostrar beneficios en ciertas composiciones de aplicación cuando se comparan con caolines hidratados. Sin embargo, los beneficios asociados con los caolines calcinados y químicamente agregados no están exentos de desventajas. Los costes de fabricación de caolines calcinados y químicamente agregados son significativamente más altos que los de los caolines hidratados. Los caolines calcinados y químicamente agregados también tienen el efecto de mejorar ciertas propiedades del papel al mismo tiempo que afectan adversamente otras propiedades, por ejemplo, la resistencia.

- 25 30 El caolín se ha utilizado como material diluyente o pigmento en pinturas, plásticos y composiciones de recubrimiento de papel. Los pigmentos de caolín confieren propiedades físicas y ópticas deseables a dichas composiciones. Como agentes de aplanamiento (o aglutinante), que ayudan a alisar las superficies de los sustratos a los que se aplican. Como agentes opacificantes, imparten brillo, blancura, lustre y otras propiedades ópticas deseables. Como diluyentes, permiten el reemplazo parcial del dióxido de titanio y otros pigmentos más costosos con una mínima pérdida de la blancura o el brillo.

- 35 40 Los recubrimientos de papel se aplican a materiales en hojas para un sinnúmero de propósitos incluyendo, pero no limitado a, aumento del lustre, alisado, opacidad y/o brillo del material. También se pueden aplicar recubrimientos para ocultar irregularidades de la superficie o mejorar de otras formas la superficie para aceptación de la impresión. Los recubrimientos para papel se preparan generalmente mediante la formación de una suspensión acuosa fluida de material de pigmentación junto con un adhesivo hidrofílico y otros ingredientes opcionales.

- 45 50 Los recubrimientos se han aplicado convencionalmente por medio de una máquina de recubrimiento que incluye un cabezal de recubrimiento de corto tiempo de permanencia, que es un dispositivo en el que se mantiene un estanque propio de composición de recubrimiento bajo una presión ligeramente elevada en contacto con una banda de papel en movimiento durante un tiempo suficiente para recubrir el papel antes de eliminar el exceso de composición de recubrimiento por medio de una cuchilla de arrastre. El documento EP 0524635 A se refiere a una hoja de grabación para el grabado con tinta que comprende al menos una capa de respaldo que contiene un pigmento inorgánico laminar que tiene una relación de aspecto de 5 - 90 y un tamaño medio de partícula de 0,1-25 µm. La patente de los Estados Unidos No. 4889886 A se refiere a una composición de resina termoplástica que comprende un relleno tipo placa o polvo en hojas. La patente de los Estados Unidos No. 5925454 A se refiere a películas que comprenden una mezcla de material inorgánico en partículas sustancialmente esféricas y material inorgánico en partículas sustancialmente laminar, en donde el material en partículas laminares puede tener una relación media de aspecto de al menos aproximadamente 5:1.

Las ventajas adicionales de la invención se expondrán en parte en la descripción que sigue y en parte serán obvias a partir de la descripción, o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Los objetos y ventajas de la invención se realizarán y lograrán por medio de los elementos y combinaciones particularmente indicadas en las reivindicaciones adjuntas.

- 5 Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son explicativas y sirven de ejemplo únicamente y no son restrictivas de la invención, como se reivindica.

Los dibujos adjuntos, que se incorporan aquí y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, ilustran varias realizaciones de la invención y junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para refinar un caolín de fracción gruesa de acuerdo con el Ejemplo 1;

La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para refinar un caolín de fracción gruesa de acuerdo con el Ejemplo 2;

- 15 La Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para refinar un caolín de fracción gruesa de acuerdo con el Ejemplo 3;

La Figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra el proceso para la fabricación de un pigmento de recubrimiento de barrera a partir de un caolín de fracción gruesa;

La Figura 5 es un gráfico que ilustra el brillo (eje y) como una función del contenido de  $\text{TiO}_2$  (eje x) para dos recubrimientos de papel;

- 20 La Figura 6 es un gráfico que ilustra el brillo (eje y) versus la opacidad (eje x) de diversas arcillas molidas estadounidenses;

La Figura 7 ilustra un gráfico de la  $d_{50}$  (eje y) versus el factor de conformación (eje x) para el Caolín 3 de la invención y el Caolín 4 de la invención en comparación con dos caolines del estado de la técnica;

- 25 La Figura 8 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para refinar un caolín de fracción gruesa de acuerdo con el Ejemplo 10.

Resumen de la invención

- 30 La presente invención se define en y mediante cualquiera de las reivindicaciones anexas. En general, los caolines usados en recubrimientos y materiales de relleno se seleccionan para que tengan una distribución estrecha de tamaño de partícula y alta cristalinidad que se cree que proporciona el conjunto favorable de propiedades físicas y ópticas, por ejemplo, máxima dispersión de luz. En general, se ha reconocido que las arcillas de caolín grueso exhiben una pobre dispersión de la luz. La presente invención se diferencia de la técnica anterior en proveer una composición de recubrimiento o relleno que incluye un caolín que puede ser bastante grueso, pero que sin embargo presenta una alta dispersión de la luz. Como relleno, por ejemplo, en papel Kraft sin blanquear, los caolines de acuerdo con la presente invención mostraron una dispersión de la luz similar a la de las arcillas calcinadas sin los efectos perjudiciales sobre la resistencia asociados con arcillas calcinadas. Las composiciones de acuerdo con la presente invención son aún mejores con respecto a las composiciones anteriores haciendo posible mantener el brillo de la hoja mientras se reduce aún más la costosa cantidad de  $\text{TiO}_2$  presente en la composición de recubrimiento de papel.

Se divulga un método de fabricación de un papel con relleno que comprende la adición a dicho papel de caolín que tiene un factor de conformación de más de 80:1

- 40 Un aspecto de la presente invención proporciona una composición de relleno que comprende caolín que tiene un factor de conformación de más de 80:1, por ejemplo, al menos aproximadamente 90:1, o al menos aproximadamente 100:1.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para la fabricación de un papel de relleno que comprende proporcionar un sustrato fibroso, añadir al caolín del sustrato que tiene un factor de conformación de más de 80:1.

- 45 La presente invención describe un método de refinación de caolín, que comprende la provisión de una suspensión de caolín, la molienda por abrasión de la suspensión de caolín, la remoción de la fracción gruesa de tamaño de partícula de la suspensión por centrifugación, y la molienda por abrasión de la fracción de tamaño de partícula gruesa para

proporcionar un producto de caolín que tiene un factor de conformación de al menos aproximadamente 70:1, por ejemplo de más de 80:1.

La presente invención describe una suspensión que comprende caolín que tiene un factor de conformación de más de 70:1, por ejemplo de más de 80:1, y un agente estabilizador.

## 5 Descripción detallada

La presente invención proporciona una composición que se utiliza en la producción de sustratos rellenos. La presente invención proporciona productos rellenos fabricados de acuerdo con la presente invención y permite productos recubiertos. Las composiciones y los productos de acuerdo con la presente invención utilizan caolín que tiene un alto factor de conformación para preparar un papel relleno que presenta un brillo mejorado. "Factor de conformación" tal como se usa en el presente documento es una medida de un valor promedio (sobre una base promedio en peso) de la relación del diámetro promedio de partícula con respecto al espesor de partícula para una población de partículas de diferente tamaño y forma como se mide utilizando el método de conductividad eléctrica y el aparato descrito en la patente de los Estados Unidos No. 5.128.606. En el método de medición descrito en la patente de los Estados Unidos No. 5.128.606, la conductividad eléctrica de una suspensión acuosa totalmente dispersa de las partículas bajo prueba hace que fluyan a través de un tubo alargado. Las mediciones de la conductividad eléctrica se toman entre (a) un par de electrodos separados entre sí a lo largo del eje longitudinal del tubo, y (b) un par de electrodos separados entre sí a través del ancho transversal del tubo, y usando la diferencia entre las dos mediciones de conductividad, se determina el factor de conformación del material en partículas bajo prueba. "Hiperlamelar" se refiere a arcillas caolín hidratado con factores de conformación de más de aproximadamente 40:1. De acuerdo con la presente invención, las arcillas de caolín tienen factores de conformación de más de aproximadamente 80:1, o quizás de más de aproximadamente 90:1. El factor de conformación puede ser de más de aproximadamente 100:1, por ejemplo 110:1 y superiores. En otra realización, la arcilla de caolín tiene un factor de conformación de y por encima de aproximadamente 120:1 y de y por encima de aproximadamente 140:1. Se ha encontrado que las arcillas de acuerdo con estas realizaciones de la invención muestran sorprendentemente alta dispersión de la luz en recubrimientos de papel y rellenos.

El alto factor de conformación puede lograrse moliendo arcillas caoliníticas extraídas de minas hasta que se logra el factor de conformación deseado. Se puede utilizar cualquier método de molienda reconocido en la técnica con la presente invención, incluyendo pero no limitado a, por ejemplo, molienda en húmedo usando arena o un medio cerámico. De acuerdo con una realización de la presente invención, se puede preparar el caolín por trituración fina, por ejemplo, trituración o molienda, de un caolín grueso para producir la deslaminación adecuada del mismo. La trituración puede llevarse a cabo mediante el uso de perlas o gránulos de un auxiliar de trituración o molienda, por ejemplo, nailon. Las energías de molienda apropiadas serán fácilmente evidentes y fácilmente calculadas por el experto en la materia. Pueden ser necesarias energías de molienda significativas para lograr altos factores de conformación deseables, sin embargo el caolín bruto seleccionado por su capacidad natural de formar hojas será molido hasta altos factores de conformación en un rango de energía normalmente utilizado para la fabricación de pigmentos estándar de caolín deslaminado que tienen menores factores de conformación.

El caolín crudo o un producto de alto factor de conformación obtenidos a partir de la trituración o molienda pueden ser refinados para eliminar las impurezas y mejorar las propiedades físicas usando procedimientos bien conocidos generalmente denominados como procesos de beneficio. El caolín puede ser tratado mediante un procedimiento conocido de clasificación de tamaño de partícula, tamizaje y/o centrifugación, para obtener partículas que tienen una distribución de tamaño de partícula deseada y un valor de  $d_{50}$  (como se discute a continuación). De acuerdo con una realización de acuerdo con la presente invención, las arcillas extraídas por minería se desarenan primero adecuadamente antes de someterlas a molienda para conseguir el factor de conformación deseado.

"Diámetro medio de partícula" se define como el diámetro de un círculo que tiene la misma área que la cara más grande de la partícula. El tamaño medio de partícula, el valor  $d_{50}$ , y otras propiedades de tamaño de partícula a que se hace referencia en la presente solicitud se miden en una forma bien conocida mediante la sedimentación del material en forma de partículas en un estado totalmente dispersado en un medio acuoso utilizando una máquina SEDIGRAPH 5100 suministrada por Micromeritics Corporation. Dicha máquina proporciona mediciones y un gráfico del porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica como el "diámetro esférico equivalente" (esd), menos los valores dados de esd. El tamaño medio de partícula  $d_{50}$  es el valor determinado de este modo del esd de las partículas al cual hay 50% en peso de las partículas, que tienen un esd menor que el valor de  $d_{50}$ .

El valor de  $d_{50}$  para el caolín en forma de partículas de acuerdo con la presente invención puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

Anteriormente, se creía que las partículas de caolín gruesas producían productos de pigmentos que tienen una pobre dispersión de la luz. El uso en la presente invención de la arcilla hiperlamelar permite utilizar productos significativamente más gruesos con una dispersión de luz comparable o mejor. De acuerdo con una realización de la presente invención, la distribución del tamaño de partícula del caolín puede ser tal que aproximadamente el 20% o más

de las partículas tienen un esd de 2  $\mu\text{m}$  o menos. Un producto adecuado de acuerdo con la invención puede tener una distribución de tamaño de partícula donde aproximadamente 50% hasta aproximadamente 85% de las partículas tienen un esd de 2  $\mu\text{m}$  o menos.

5 La pendiente de la distribución de tamaño de partícula (psd) del caolín en partículas de acuerdo con la presente invención, a menudo denominada como estrechez de la psd, se refiere a la pendiente de la curva de psd. Por lo tanto, en algunos casos la psd del caolín de acuerdo con la presente invención puede ser empinada y en otros casos puede ser amplia. La pendiente o amplitud de la psd es un indicador del rendimiento esperado del producto y se puede ser seleccionada por el experto en la materia con base en las propiedades finales deseadas. La pendiente, como se usa en el presente documento, se mide como 100 veces la relación de  $d_{30}$  a  $d_{70}$ , donde  $d_{30}$  es el valor del esd de partícula por debajo del cual hay 30% de las partículas y  $d_{70}$  es el valor del esd de partícula por debajo del cual hay 70% de las partículas tal como se obtienen a partir de la medida anterior de la psd.

10 La presente invención proporciona un producto de caolín que tiene un valor de factor de conformación de más de 80:1 que se puede formar mediante molienda por desgaste de una fracción de caolín de tamaño de partícula grueso. El caolín consiste predominantemente de cristales de caolinita, que tienen forma de placas hexagonales delgadas o de cuadernillos de plaquetas llamados "pilas". Las pilas de caolinita pueden ser sometidas a una acción de molienda para separar con facilidad o deslaminar las pilas o cuadernillos que constan de más de una de las plaquetas en cuadernillos más pequeños o plaquetas individuales. El acto de deslaminación, partes o escinde los cristales de caolinita naturales a lo largo del plano (001) cristalográfico que es perpendicular a su "eje c". Muchos productos estándar de caolín se elaboran por molienda por abrasión de una suspensión dispersa de una mezcla con agua-desarenada-brillante beneficiada enriquecida de una fracción totalmente cruda y de tamaño de partícula gruesa de una centrifuga. Estos productos deslaminados estándar, sin embargo, pueden no mostrar suficiente deslaminación, ya que pueden contener cuadernillos que comprenden desde varias hasta muchas plaquetas de caolinita.

15 Por consiguiente, la presente invención describe un método para obtener un caolín que tiene un factor de conformación de aproximadamente 70:1 o superior, por ejemplo de más de 80:1. El método comprende: (a) proporcionar una suspensión de caolín, en donde en una realización, la suspensión comprende un caolín completamente crudo o una mezcla de caolín completamente crudo y de partículas gruesas de una centrifuga; (b) molienda por abrasión de la suspensión de caolín; (c) la remoción de una fracción de partículas de tamaño grueso de la suspensión por centrifugación; y (d) molienda por abrasión de la fracción de tamaño de partículas gruesas. Opcionalmente, se puede insertar una etapa de centrifugación antes de (b) para remover las partículas ultrafinas con el fin de mejorar la eficiencia de la molienda por abrasión.

20 En una realización, se produce el producto de caolín mediante la molienda por abrasión de una suspensión de arcilla cruda. El producto en bruto puede comprender, en una realización, ya sea una fracción completamente cruda o una mezcla de fracciones completamente cruda y de tamaño de partículas gruesas de una centrifuga. La suspensión de arcilla puede ser una suspensión de arcilla dispersa-desarenada-brillante beneficiada.

25 En una realización, la suspensión de caolín se puede obtener a partir de mineral de caolín crudo, que es generalmente caolín sedimentario viscoso que contiene micas, minerales de arcilla mezclados en capas, esmectitas, y vermiculitas o micas hidratadas. Un ejemplo de arcilla de caolín crudo comprende además óxido de potasio en una cantidad que varía de 0,10% a 3,0% en peso, y óxido de magnesio en una cantidad que varía de 0,03% a 0,5% en peso. Tal crudo puede tener un factor de conformación igual o mayor a 15, o igual o mayor a 25. El caolín crudo puede tener una distribución de tamaño de partícula de 75% en peso inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

30 Para formar la suspensión de caolín, se puede añadir agua a un caolín seco crudo para formar una suspensión acuosa, tal como una suspensión que contiene de 30% a 70% de caolín en base de peso en seco. Se pueden añadir productos químicos para dispersar las partículas de arcilla. La suspensión de caolín puede entonces ser desarenada para eliminar las partículas del tamaño de la arena antes de continuar el procesamiento o el transporte por tuberías hasta una planta.

35 Cuando la suspensión de caolín crudo comprende una mezcla de fracciones completamente crudas y de tamaño de partículas gruesas de una centrifuga, la fracción de tamaño de partícula gruesa puede tener un factor de conformación de más de 20, tal como un factor de conformación de más de 25. En otra realización, la fracción de tamaño de partícula gruesa puede tener un factor de conformación de más de 35.

40 Las etapas de molienda por abrasión se pueden realizar con un medio de molienda en partículas durante un tiempo suficiente para disiparse en la suspensión o energía suficiente de suspensión para impartirle a las partículas de caolín un valor de factor de conformación que varía desde aproximadamente 35 hasta aproximadamente 60 o mayor. En otra realización, la molienda por abrasión de la suspensión de caolín crudo resulta en un caolín que tiene un valor de factor de conformación de al menos aproximadamente 60.

45 La cantidad de energía disipada en la suspensión de arcilla de caolín puede variar desde aproximadamente 20 kWh hasta aproximadamente 100 kWh, tal como dese aproximadamente 25 hasta aproximadamente 75 kWh de energía por

tonelada de caolín presente con base en el peso seco. El molino de molienda por abrasión está equipado con un agitador, que puede ser girado a una velocidad tal que se forma un vórtice en la suspensión en el molino durante la molienda.

5 El medio de molienda en partículas puede tener un peso específico de 2 o más. En una realización, el medio de molienda comprende granos de arena de cuarzo, o medios similares. Los granos pueden tener un diámetro de menos de 2 mm. En otra realización, los granos tienen un diámetro de más de 0,25 mm y menos de 2 mm. En aún otra realización, el medio de molienda comprende un medio de Carbolita fina (# 20-40).

10 Antes de la molienda por abrasión de la suspensión de caolín crudo, se puede someter la suspensión a procesos de beneficio y/o desarenado. En una realización, la suspensión de caolín crudo comprende una suspensión de arcilla dispersa-desarenada-brillante beneficiada. El desarenado es el proceso de hacer pasar una suspensión de arcilla de caolín a través de cajas de arrastre y un tamiz para remover partículas gruesas (arena) de un tamaño determinado. Por ejemplo, el tamiz puede ser un tamiz de malla + 325 (US estándar) adecuado para remover las partículas mayores a 45  $\mu\text{m}$ .

15 Después de la molienda por abrasión de la suspensión cruda, se puede pasar la suspensión a través de una centrífuga, tal como una centrífuga decantadora de tazón sólido, para una etapa de clasificación, cuando se clasifica la arcilla hasta una distribución de tamaño de partícula tal que el 80% a 95% en peso de las partículas tienen un esd menor a 2  $\mu\text{m}$ . En una realización, 85% a 92% en peso de las partículas tienen un esd menor a 2  $\mu\text{m}$ . En otra realización más, 20% a 40% de las partículas tienen un esd menor a 0,25  $\mu\text{m}$ . En aún otra realización, 25% a 35% de las partículas tienen un esd de menos de 0,25  $\mu\text{m}$ . En aún otra realización, el peso de las partículas en la fracción más fina varía de 5% a 30% de la alimentación a la centrífuga.

20 Después de retirar la fracción de tamaño de partículas gruesas del producto de molienda por abrasión, es decir, la "fracción b" a través de una centrífuga, se puede diluir la fracción gruesa con agua para formar una suspensión que puede ser sometida a una etapa adicional de molienda por abrasión para producir el producto final de caolín que tiene un valor de factor de conformación de al menos 80:1. Este producto puede, alternativamente, ser sometido a un beneficio adicional para obtener el brillo o reología deseados a través de técnicas de procesamiento convencionales, tales como flotación, floculación selectiva, y blanqueo. Anteriormente, en algunos casos, se descartaron fracciones gruesas, ya que esta fracción de caolín era considerada a veces como demasiado gruesa para aplicaciones de recubrimiento. Por lo tanto, una ventaja de esta forma de realización se deriva del uso de la fracción gruesa, que era en algunos casos un subproducto de fabricación anteriormente no deseado, para producir un producto útil de caolín.

25 30 En una realización, la fracción de tamaño de partícula gruesa comprende caolín que tiene un factor de conformación de al menos aproximadamente 20, tal como al menos aproximadamente 25 o al menos aproximadamente 30, y en algunos casos tan alto como aproximadamente 50 hasta aproximadamente 60.

35 Las partículas finales de caolín pueden tener un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$  mediante sedígrafo) que varía de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 2,0  $\mu\text{m}$ , tal como un  $d_{50}$  que varía desde aproximadamente 0,25  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

En otra realización, se somete la fracción de partículas gruesas de caolín a una etapa de beneficio y/o una etapa de desarenado, antes del proceso de molienda por abrasión. En otra realización, la fracción de partículas gruesas de la suspensión de caolín es sometida tanto a procesos de desarenado como de beneficio.

40 En una realización, la invención puede reducir ventajosamente la población de cristales de caolín que existe como pilas. El producto de caolín adecuado para uso en la invención puede tener una cobertura superior en relación con caolín estándar en aplicaciones de papel recubierto de peso ligero y de peso ultraligero, ya que la población más alta de cristales de placa individuales presentes en caolín híperlamelar proporciona un espesor de placa relativamente delgada y uniforme.

45 La presente invención permite el uso de la arcilla híperlamelar para el relleno, por ejemplo, un producto de papel o cartón, tal como un producto relleno de papel de revista supercalandrado. En una realización, el producto de papel o cartón se rellena con un caolín que tiene un valor de factor de conformación de más de 80:1.

La invención describe un método para producir un producto de pigmento que comprende:

50 (a) la mezcla de una arcilla de caolín en bruto o parcialmente procesada con agua para formar una suspensión acuosa; (b) molienda por abrasión de la suspensión producida por la etapa (a) mediante el uso de un medio de molienda en partículas por un proceso en el que el factor de conformación promedio de la arcilla de caolín aumenta en al menos 10, preferiblemente al menos 20;

(c) separar la suspensión de arcilla de caolín molida del medio de molienda en partículas; y

(d) deshidratación de la suspensión de la arcilla de caolín molida separada en la etapa (c) para recuperar un pigmento caolín de la misma.

En la etapa (a) del método, la arcilla de caolín se puede formar a partir de 20% a 70%, por lo general de 20% a 45% de la suspensión tratada. La arcilla de caolín puede comprender una arcilla de caolín sedimentaria, tal como una arcilla de caolín sedimentaria de Georgia, EE.UU.. La arcilla de caolín en bruto puede tener una psd tal que no más de aproximadamente 40% en peso comprende partículas que tienen un esd mayor a 10  $\mu\text{m}$  y no más de 50% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 40% en peso, que comprende partículas que tienen un esd menor a 2  $\mu\text{m}$ . El factor de conformación de la arcilla de caolín tratada en la etapa (a) puede ser menor a 15, tal como en el intervalo de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10. Por lo tanto, el factor de conformación se puede aumentar por un diferencial de al menos 30, en algunos casos al menos 40, por ejemplo, a partir de un valor del factor de conformación de menos de 15 hasta un valor de factor de conformación mayor a 55.

Cuando se prepara una suspensión acuosa de la arcilla de caolín que va a ser tratada en la etapa (a) se puede añadir o no un agente dispersante para la arcilla de caolín a la arcilla de caolín.

La arcilla de caolín empleada en la etapa (a) puede ser un componente grueso obtenido a partir de la clasificación, por ejemplo, utilizando una centrífuga, una arcilla sedimentaria de caolín estándar en bloques, tal como una arcilla de caolín que tiene un factor de conformación de 5 a 10. El componente grueso puede tener no más de 50% en peso de partículas que tienen un esd menor a 2  $\mu\text{m}$  y no más de 10% en peso que tiene un esd menor a 0,25  $\mu\text{m}$ .

La psd de la arcilla de caolín se puede ajustar mediante la mezcla de 99 a 50 partes en peso de la arcilla de caolín con de 1 a 50 partes en peso, por ejemplo de 10 a 30 partes en peso, de un componente de caolín fino en hojas, por ejemplo, que tiene un factor de conformación de al menos 15, tal como de 15 a 40 y cuyos porcentajes en peso de partículas menores a 2  $\mu\text{m}$  y 0,25  $\mu\text{m}$  son, respectivamente, al menos 85% en peso y al menos 20% en peso. El componente de caolín en forma de placas bien puede ser un derivado de caolín, ya sea un depósito primario o sedimentario. El componente de caolín en forma de placas puede ser añadido al caolín u obtenido del componente grueso antes de o después de la etapa de molienda (b). La adición puede llevarse a cabo con los caolines que van a ser mezclados ya sea en forma de polvo, en forma seca o en forma de una suspensión acuosa.

Un producto de caolín resultante preparado mezclando en la forma descrita puede mejorar las características del caolín, tales como las características de reología y deshidratación de una suspensión acuosa resultante, y puede proporcionar una mejor alineación de maquinabilidad y alineación de las partículas cuando se utiliza el caolín en una composición de recubrimiento.

La arcilla de caolín puede ser sometida a una o más etapas de purificación conocidas para eliminar las impurezas indeseables, por ejemplo, entre las etapas (a) y (b) o entre las etapas (c) y (d). Por ejemplo, la suspensión acuosa de arcilla de caolín puede ser sometida a una operación de tratamiento de flotación con espuma para eliminar las impurezas que contienen titanio en la espuma. Alternativamente, o además, puede hacerse pasar la suspensión a través de un separador magnético de alta intensidad para eliminar impurezas que contienen hierro.

La etapa (b) puede comprender un procedimiento en el que la suspensión de arcilla de caolín es tratada mediante molienda por abrasión en donde se disipa una energía de aproximadamente 40 kWh hasta aproximadamente 250 kWh por tonelada de arcilla (con base en peso seco) en la suspensión.

El proceso de la etapa (b) puede comprender un procedimiento que comprende al menos dos etapas, a saber, una primera etapa (b1) en la que se produce la deslaminación de la arcilla de caolín y una segunda etapa (b2) en el que se produce la trituración de las plaquetas de la arcilla de caolín.

Se puede realizar una etapa de trituración suave (b1), tal como la molienda a través de un medio de molienda en partículas con el fin de romper las partículas de material compuesto, que están presentes en la arcilla de caolín en bruto. Tales partículas de material compuesto comprenden generalmente pilas o bloques coherentes de partículas en forma de placas hexagonales individuales, especialmente cuando la arcilla de caolín es de un depósito sedimentario.

Cuando se somete la arcilla de caolín a una trituración relativamente suave, por ejemplo, mediante molienda en la etapa (b1), se puede romper muchas de las partículas compuestas para producir placas individuales delgadas, sustancialmente hexagonales, es decir, deslaminación, dando como resultado un aumento del factor de conformación promedio de la arcilla de caolín. Por ejemplo, este proceso puede aumentar el factor de conformación de la arcilla de caolín desde un factor de conformación de partida de aproximadamente 5 a 10 hasta un aumento del factor de conformación de al menos aproximadamente 50 a 55. Por "molienda relativamente suave" se entiende una molienda en un molino de molienda por abrasión con un medio de molienda en partículas, siendo agitado el contenido del molino de molienda por abrasión por medio de un impulsor que gira a una velocidad que es insuficiente para establecer un vórtice en la suspensión, tal como a una velocidad periférica inferior a aproximadamente 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  y en el que la cantidad de energía disipada en la suspensión durante la molienda es menor a aproximadamente 75 kWh, tal como menos de aproximadamente 55 kWh por tonelada de arcilla de caolín en una base en peso seco. El medio de molienda en

partículas puede ser de un peso específico relativamente grande, por ejemplo 2 o más, y puede, por ejemplo, comprender granos de arena de sílice, teniendo los granos generalmente diámetros no mayores a aproximadamente 2 mm y no menores de aproximadamente 0,25 mm.

5 La segunda etapa (b2) de la forma de dos etapas de la etapa (b) puede comprender la molienda en un molino de abrasión, que está equipado con un agitador que puede ser girado a una velocidad tal que se forma un vórtice en la suspensión en el molino durante la molienda. El medio de molienda en partículas puede tener un peso específico de 2 o más, y puede comprender, por ejemplo, granos de arena de sílice donde los granos pueden tener diámetros no mayores de aproximadamente 2 mm y no menores a aproximadamente 0,25 mm. Si la etapa (b2) es precedida por una trituración relativamente suave en la etapa (b1), la cantidad de energía disipada en la suspensión de arcilla de caolín en la etapa (b2) puede estar en el intervalo de aproximadamente 40 kWh hasta aproximadamente 120 kWh por tonelada seca de arcilla de caolín. Si se omite la etapa de trituración relativamente suave (b1), la cantidad de energía disipada en la suspensión de arcilla de caolín en la etapa (b) puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 kWh hasta aproximadamente 250 kWh por tonelada seca de arcilla de caolín.

15 En la etapa (c), la suspensión de arcilla de caolín molida se puede separar del medio de molienda en partículas en cualquier forma conocida en la técnica, tal como haciendo pasar la suspensión a través de un tamiz con un tamaño de abertura apropiada, por ejemplo un tamiz que tiene tamaños de abertura nominales en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm hasta aproximadamente 0,25 mm.

20 Después de la etapa (c) o la etapa (d) la arcilla de caolín puede ser tratada adicionalmente para mejorar una o más de sus propiedades. Por ejemplo, se puede aplicar un laboreo líquido de alta energía, tal como mediante el uso de un mezclador de alta velocidad, al producto en forma de suspensión, por ejemplo, antes de la etapa (d) o después de la etapa (d) y dispersar nuevamente posteriormente en un medio acuoso, por ejemplo, durante producción descendente de una composición de recubrimiento.

25 En la etapa (d), la suspensión de caolín molida puede ser deshidratada en una de las formas bien conocidas en la técnica, por ejemplo, filtración, centrifugación, evaporación y similares. En una realización, la deshidratación puede realizarse a través de un filtro prensa. Por ejemplo, puede usarse una prensa de filtro para formar una torta que tiene un contenido de agua en el intervalo de aproximadamente 15% hasta aproximadamente 35% en peso. Esta torta puede ser mezclada con un agente dispersante para la arcilla de caolín y se puede convertir en una suspensión fluida, que puede ser transportada y vendida en esta forma. Alternativamente, la arcilla de caolín se puede secar térmicamente, por ejemplo mediante la introducción de la suspensión fluida de la arcilla de caolín en un secador por aspersión y se transporta en una forma sustancialmente seca.

30 Un componente caolín en forma de placas finas puede ser mezclado con el producto de la etapa (d) en la forma antes descrita antes, si tal componente no ha sido aún añadido antes de la etapa (d).

En una realización, el producto de pigmento puede tener un área superficial específica, como la medida por el BET, método N<sub>2</sub> de al menos 12 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, preferiblemente de 15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

35 Otro aspecto de la presente invención proporciona un método de fabricación de un papel relleno que comprende proporcionar un sustrato fibroso y la adición al caolín del sustrato que tiene un factor de conformación de más de 80:1, o cualquiera de los factores de configuración descritos en este documento.

40 El calandrado es un proceso bien conocido en el que se mejora el alisado y el brillo del papel y se reduce el volumen haciendo pasar una hoja de papel recubierta entre puntos de sujeción de la calandria o rodillos, una o más veces. Por lo general, se emplean rodillos recubiertos de elastómero para producir un prensado de composiciones de alto contenido de sólidos. Se puede aplicar una temperatura elevada. Se pueden aplicar cinco o más pasadas a través de los puntos de sujeción.

45 El papel después del recubrimiento y calandrado en el método de acuerdo con este aspecto puede tener un peso total por unidad de superficie de entre 30 g.m<sup>-2</sup> a 70 g.m<sup>-2</sup>, tal como de 49 g.m<sup>-2</sup> a 65 g.m<sup>-2</sup>, o además de 35 g.m<sup>-2</sup> a 48 g.m<sup>-2</sup>. El recubrimiento final puede tener un peso por unidad de área de 3 g.m<sup>-2</sup> a 20 g.m<sup>-2</sup>, tal como de 5 g.m<sup>-2</sup> a 13 g.m<sup>-2</sup>. Tal recubrimiento se puede aplicar a ambos lados del papel. El papel recubierto puede ser o papel LWC o ULWC. El brillo de papel puede ser mayor a 45 unidades TAPPI y el valor Parker Print Surf a una presión de 1 MPa de cada recubrimiento de papel puede ser inferior a 1 µm.

50 El brillo de una superficie de papel recubierto se puede medir por medio de un ensayo establecido en TAPPI Standard No 480 ts-65. Se mide la intensidad de la luz reflejada en un ángulo de la superficie del papel y se compara con un estándar de valor de brillo conocido. Los haces de luz incidente y reflejada son ambos en un ángulo de 75° respecto a la normal a la superficie del papel. Los resultados se expresan en unidades de brillo TAPPI. En una realización, el brillo del producto de pigmento puede ser mayor a 50, en algunos casos mayores a 55, unidades TAPPI.

- 5 La prueba Parker Print Surf proporciona una medida del alisado de una superficie de papel, y comprende la medición de la velocidad a la que el aire bajo presión se escapa de una muestra del papel recubierto que se sujeta, bajo una fuerza estándar conocida, entre una placa superior que incorpora una salida para el aire comprimido y una placa inferior, donde la superficie superior está cubierta con una hoja ya sea de un material de soporte de referencia blando o duro de acuerdo con la naturaleza del papel bajo prueba. A partir de la tasa de escape del aire, se calcula una raíz cúbica media del intervalo en micras entre la superficie del papel y el material de referencia. Un valor más pequeño de este intervalo representa un mayor grado de suavidad de la superficie del papel bajo prueba.
- 10 Se puede lograr una mejora cuando el aglutinante presente en la composición de recubrimiento comprende almidón. Sin embargo, también se obtiene una mejora cuando se emplean otros aglutinantes conocidos exentos de almidón (con o sin almidón presente). En cada caso, el adhesivo o aglutinante pueden formar de 4% a 30%, por ejemplo, 8% a 20%, por ejemplo del 8% al 15% en peso del contenido de sólidos de la composición. La cantidad empleada dependerá de la composición y el tipo de adhesivo, que puede por sí mismo incorporar uno o más ingredientes.
- 15 El caolín en partículas de acuerdo con la presente invención puede mezclarse con otros pigmentos, rellenos y diluyentes para obtener una mezcla de las propiedades proporcionadas por los constituyentes de la mezcla. El pigmento añadido, relleno o material diluyente pueden comprender uno o más de caolín hidratado, caolín calcinado, caolín agregado, carbonato de calcio (molido o precipitado), talco, yeso u otro material mineral o pigmento en partículas blanco conocido.
- 20 Los rellenos de papel de acuerdo con la presente invención incluyen, además del caolín como se describió anteriormente, los materiales utilizados generalmente en la producción de rellenos de papel. Específicamente, las composiciones incluirán un aglutinante y un pigmento, típicamente  $TiO_2$ . Los rellenos de acuerdo con la presente invención y recubrimientos pueden incluir opcionalmente otros aditivos, incluyendo, pero no limitado a, dispersantes, agentes de entrecruzamiento, auxiliares de retención de agua, modificadores de la viscosidad o espesantes, auxiliares de lubricidad o calandrado, antiespumantes, aditivos para resistir el brillo de la tinta, aditivos para resistencia a la abrasión o mejoramiento de la fricción en seco o en húmedo, aditivos para mejorar la recogida en seco o en húmedo, agentes abrillantadores ópticos o agentes blanqueadores fluorescentes, tintes, biocidas, auxiliares de nivelación, aditivos de resistencia a los aceites y la grasa, aditivos de resistencia al agua y/o insolubilizadores.
- 25 Se puede usar cualquier aglutinante reconocido en la técnica en la presente invención. Los ejemplos de aglutinantes incluyen, pero no se limitan a, adhesivos derivados del almidón natural obtenidos de una fuente vegetal conocida, por ejemplo, trigo, maíz, patata o tapioca; aglutinantes sintéticos, incluyendo estireno-butadieno, látex acrílico, látex de acetato de vinilo, o estireno acrílico; caseína; alcohol polivinílico; acetato de polivinilo; o mezclas de los mismos.
- 30 Los recubrimientos de papel tienen niveles muy diferentes de aglutinantes, dependiendo del tipo de impresión que se va a usar con el producto de papel recubierto. Los niveles de aglutinante apropiados con base en el producto final deseado serán fácilmente evidentes para el técnico experto. Los niveles apropiados de aglutinante se controlan para permitir que las superficies reciban la tinta sin roturas. Los niveles de aglutinante de látex para recubrimientos de papel generalmente varían desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 30%. En una forma de realización de acuerdo con la presente invención, el aglutinante está presente en el recubrimiento en una cantidad de aproximadamente 3% hasta aproximadamente 10%. En otra realización de acuerdo con la presente invención, el aglutinante está presente en el recubrimiento en una cantidad que varía desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 30% en peso.
- 35 La presente invención proporciona una composición de relleno que comprende un caolín que tiene un factor de conformación de más de 80:1, o cualquiera de los factores de configuración descritos en este documento.
- 40 La presente invención describe una suspensión que comprende un caolín que tiene un factor de conformación de más de 70:1, por ejemplo de más de 80:1, y un agente estabilizador. El caolín puede tener un factor de conformación de al menos aproximadamente 80:1, o cualquiera de los factores de configuración descritos en este documento.
- 45 Se conocen muchos agentes estabilizantes en la técnica para tales suspensiones. En una realización, el agente estabilizante comprende carboximetilcelulosa. En otra realización, el agente de estabilización puede comprender una arcilla de esmectita. En aún otra realización, el agente estabilizante puede comprender bentonita. En aún otra realización, el agente estabilizante puede comprender hectorita.
- 50 En una realización, el agente estabilizante está presente en la suspensión en una cantidad que varía desde aproximadamente 1,8 kg por tonelada de caolín seco (4 libras por tonelada de caolín seco) hasta aproximadamente 4,5 kg por tonelada de caolín seco (10 libras por tonelada de caolín seco).
- En una realización, la suspensión tiene un contenido de sólidos de más de aproximadamente 45%, tal como un contenido de sólidos que varía desde aproximadamente 50% hasta aproximadamente 60%.

- 5 Los dispersantes se pueden elegir de cualquiera de los dispersantes reconocidos para uso en las composiciones de recubrimiento de papel o relleno de papel. Los dispersantes adecuados serán fácilmente evidentes para el experto en la materia. El dispersante puede ser elegido a partir de polielectrolitos tales como poliacrilatos y copolímeros que contienen especies de poliacrilato, especialmente sales de poliacrilato (tales como sodio y aluminio, opcionalmente, con una sal metálica del grupo II), hexametáfosfatos de sodio, poliol no iónico, ácido polifosfórico, fosfato de sodio condensado, surfactantes no iónicos, alcanolamina y otros reactivos usados comúnmente para esta función.
- 10 El caolín para uso de acuerdo con la presente invención se puede usar como el único pigmento en los rellenos de papel de la presente invención y en los recubrimientos de papel. Alternativamente, el caolín híperlamelar descrito anteriormente se puede combinar con otro pigmento. Los pigmentos adicionales para uso en la composición de acuerdo con la presente invención pueden seleccionarse a partir de cualquier pigmento reconocido en la técnica. Los pigmentos se pueden seleccionar de otro caolín, caolín calcinado, carbonato de calcio natural o precipitado, dióxido de titanio, sulfato de calcio, blanco satín, talco u otros pigmentos plásticos. De acuerdo con una realización de la presente invención, un pigmento puede ser  $\text{TiO}_2$ . En las composiciones de ejemplo de acuerdo con la presente invención,  $\text{TiO}_2$  está presente en una cantidad que varía de 0 a 30 partes, por ejemplo de 5-20 partes o de 10-20 partes.
- 15 Si se utilizan agentes de entrecruzamiento en la composición de relleno para su uso con la presente invención o en recubrimiento, los agentes de entrecruzamiento están presentes generalmente en niveles de hasta 5% en peso. Cualquier agente de entrecruzamiento reconocido en la técnica puede ser utilizado. Los agentes de entrecruzamiento adecuados incluyen, pero no se limitan a, glioxales, resinas de melamina-formaldehído, carbonatos de amonio y zirconio y sus mezclas.
- 20 Si se usa un agente auxiliar de retención de agua en la composición de relleno para su uso con la presente invención o en recubrimiento, generalmente están presentes agentes de retención de agua hasta en un 2% en peso. Se puede usar cualquiera agente reconocido de retención de agua. Los agentes auxiliares de retención de agua apropiados incluyen, pero no se limitan a, carboximetilcelulosa de sodio, hidroxietilcelulosa, PVA (acetato de polivinilo), almidones, proteínas, poliacrilatos, gomas, alginatos, bentonita de poliácridamida y otros productos disponibles comercialmente vendidos para tales aplicaciones.
- 25 Si se usa un modificador de la viscosidad o espesante en la composición de relleno de la presente invención o de recubrimiento, por lo general está presente en niveles de hasta 2% en peso. Se puede usar cualquier espesante o modificador de la viscosidad reconocido en la técnica. Los modificadores de la viscosidad o espesantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliacrilatos, copolímeros en emulsión, dicianamida, trioles, éter de polioxietileno, urea, aceite de ricino sulfatado, polivinilpirrolidona, montmorillonita, CMC (carboximetil celulosas), alginato de sodio, goma de xantano, silicato de sodio, copolímeros de ácido acrílico, HMC (hidroximetil celulosas), HEC (hidroxietil celulosas) y mezclas de los mismos.
- 30 Si se usa un auxiliar de lubricidad/calandria en la composición de relleno de la presente invención o de recubrimiento, por lo general está presente en niveles de hasta 2% en peso. Se puede usar cualquier auxiliar de lubricidad o calandrado reconocido en la técnica. Los auxiliares apropiados de lubricidad o calandrado incluyen, pero no se limitan a, estearato de calcio, estearato de amonio, estearato de zinc, emulsiones de cera, ceras, dímeros de alquil ceteno, glicoles y mezclas de los mismos.
- 35 Si se usa un antiespumante en la composición de relleno o recubrimiento de la presente invención, generalmente está presente en niveles de hasta 1% en peso. Se puede usar cualquier antiespumante reconocido en la técnica. Los auxiliares antiespumantes apropiados incluyen, pero no se limitan a, mezclas de surfactantes, fosfato de tributilo, ésteres de polioxietileno graso, más alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, emulsiones de silicona y otras composiciones que contienen silicona, ceras y partículas inorgánicas en aceite mineral, mezclas de hidrocarburos emulsionados y otros compuestos vendidos comercialmente para llevar a cabo esta función.
- 40 Si se utilizan aditivos para mejorar la recogida en seco o en húmedo en las composiciones de relleno o recubrimiento de la presente invención, generalmente están presentes en niveles de hasta 2% en peso. Se puede usar cualquier aditivo de mejora de recogida en seco o en húmedo reconocido en la técnica. Los aditivos apropiados de mejora de recogida en seco o en húmedo incluyen, pero no se limitan a, resina de melamina, emulsiones de polietileno, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, poliamida, estearato de calcio, anhídrido maleico de estireno y mezclas de los mismos.
- 45 Si se utilizan aditivos mejoradores de fricción y de resistencia a la abrasión en seco o en húmedo en la composición de relleno o recubrimiento de la presente invención, generalmente están presentes en niveles de hasta 2% en peso. Se puede usar cualquier aditivo de mejora a la fricción en seco o en húmedo y de resistencia a la abrasión reconocido en la técnica. Los aditivos apropiados de mejora a la fricción y de resistencia a la abrasión en seco o en húmedo incluyen, pero no se limitan a, resinas a base de glioxal, polietilenos oxidados, resinas de melamina, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, cera de polietileno, estearato de calcio y mezclas de los mismos.
- 50
- 55

- 5 Si se usa un aditivo de retención de tinta de brillo en la composición de recubrimiento o relleno de la presente invención, está presente generalmente en niveles de hasta 2% en peso. Se puede usar cualquier aditivo de retención de tinta de brillo reconocido en la técnica. Los aditivos de retención de tinta de brillo apropiados incluyen, pero no se limitan a, polietilenos oxidados, emulsiones de polietileno, ceras, caseína, goma guar, CMC, HMC, estearato de calcio, estearato de amonio, alginato de sodio y mezclas de los mismos.
- 10 Si se utilizan agentes abrillantadores ópticos (OBA) y agentes de blanqueamiento fluorescentes (FWA) en la composición de recubrimiento o relleno de la presente invención, están presentes generalmente en niveles de hasta 1% en peso. Se puede usar cualquier agente abrillantador óptico (OBA) y agentes de blanqueamiento fluorescentes (FWA) reconocidos en la técnica. Los agentes abrillantadores ópticos (OBA) y los agentes de blanqueamiento fluorescentes (FWA) apropiados incluyen, pero no se limitan a, derivados de estilbena.
- 15 Si se usa un colorante en la composición de recubrimiento o de relleno de la presente invención, por lo general está presente en niveles de hasta 0,5% en peso. Se puede usar cualquier colorante reconocido en la técnica.
- Si se usa un agente biocida/de control del deterioro en la composición de relleno o recubrimiento de la presente invención, por lo general está presente en niveles de hasta 1% en peso. Se puede usar cualquier agente biocida/de deterioro reconocido en la técnica. Los agentes biocidas/de deterioro apropiados incluyen, pero no se limitan a, metaborato, dodecil benceno sulfonato de sodio, tiocianato, compuestos organosulfurados, benzoato de sodio y otros compuestos vendidos comercialmente para esta función, tal como la gama de polímeros biocidas vendidos por Calgon Corporation.
- 20 Si se utiliza un auxiliar de nivelación en la composición de relleno o recubrimiento de la presente invención, generalmente está presente en niveles de hasta 2% en peso. Se puede usar cualquier auxiliar de nivelación reconocido en la técnica. Los auxiliares de nivelación apropiados incluyen, pero no se limitan a, poliol no iónico, emulsiones de polietileno, ácidos grasos, ésteres y derivados de alcohol, estearato de calcio y otros compuestos vendidos comercialmente para esta función.
- 25 Si se usa un aditivo de resistencia a aceite y grasa en la composición de relleno o recubrimiento de la presente invención, por lo general está presente en niveles de hasta 2% en peso. Cualquiera reconocido grasa y resistencia al aceite aditivo puede ser utilizado. Apropriados de grasa y resistencia a los aceites aditivos incluyen, pero no se limitan a, polietilenos oxidados, látex, SMA (estireno anhídrido maleico), de poliamida, ceras, alginato, proteínas, CMC, HMC y mezclas de los mismos.
- 30 Si un aditivo de resistencia al agua se utiliza en el recubrimiento o la composición de relleno de la presente invención, por lo general está presente en niveles de hasta 2% en peso. Se puede usar cualquier aditivo de resistencia al agua reconocido. Los aditivos apropiados de resistencia al agua incluyen, pero no se limitan a, polietilenos oxidados, látex aniónico de resina de cetona, poliuretano, SMA, glioxal, resina de melamina, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, poliamida, glioxales, estearatos y otros materiales disponibles en el mercado para esta función.
- 35 Si se usa un insolubilizante en la composición de recubrimiento o de relleno de la presente invención, por lo general está presente en niveles de hasta 2% en peso. Se puede usar cualquier insolubilizante reconocido en la técnica.
- El sustrato que va a ser rellenado o recubierto se puede seleccionar de cualquier sustrato fibroso reconocido en la técnica. Los sustratos para uso en la presente invención incluyen tanto sustratos a base de madera como libres de madera. Los ejemplos de sustratos de acuerdo con la presente invención son de papel.
- 40 La presente invención se puede utilizar en la producción de todos los grados de papel, desde papel recubierto ultra ligero hasta cartón recubierto o relleno.
- Un papel ligero recubierto, o LWC, está generalmente recubierto hasta un peso desde aproximadamente 5 g.m<sup>-2</sup> hasta aproximadamente 13 g.m<sup>-2</sup> a cada lado, y el peso total por unidad de área del papel recubierto está generalmente en el intervalo de aproximadamente 49 g.m<sup>-2</sup> a aproximadamente 65 g.m<sup>-2</sup>.
- 45 Se usa generalmente un papel LWC para la imprimir revistas, catálogos y material promocional. Se requiere que el papel recubierto reúna ciertos estándares de brillo y suavidad superficiales. Por ejemplo, se requiere generalmente que el papel tenga un valor de brillo de al menos aproximadamente 32, y hasta aproximadamente 60, unidades TAPPI y un valor Parker Print Surf en el intervalo desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 1,6 µm.
- 50 El papel recubierto ultra ligero, o ULWC, es algunas veces conocido como un papel recubierto liviano ligero, o LLWC, y se utiliza para catálogos y material publicitario y promocional enviado a través del correo para reducir los costos de envío. El peso del recubrimiento está generalmente en el intervalo desde aproximadamente 2 g.m<sup>-2</sup> hasta aproximadamente 7 g.m<sup>-2</sup> a cada lado, y el peso total por unidad de área del papel recubierto está generalmente en el intervalo desde aproximadamente 25 g.m<sup>-2</sup> hasta aproximadamente 48 g.m<sup>-2</sup>.

Los métodos de recubrimiento de papel y otros materiales laminados están ampliamente publicados y son bien conocidos. Véase, por ejemplo, Pulp and Paper International, mayo de 1994, página 18, y siguientes. Se pueden recubrir las hojas en la máquina formadora de hojas, es decir, "en la máquina" o se pueden recubrir en una máquina de recubrimiento, es decir, "fuera de la máquina. Se puede utilizar cualquier método de recubrimiento reconocido en la técnica para producir la hoja recubierta descrita en conexión con la presente invención. Se puede aplicar el recubrimiento al material en hojas mediante un aplicador, y un dispositivo medidor garantiza que se aplique el nivel adecuado de composición de recubrimiento. Cuando se aplica un exceso de composición de recubrimiento por parte del aplicador, el dispositivo de dosificación se encuentra más adelante del aplicador. Alternativamente, se puede aplicar la cantidad correcta de composición de recubrimiento al aplicador por medio del dispositivo de medición, tal como una prensa de película. Mientras se recubre la hoja esta puede ser soportada por rodillos de respaldo o puede ser sometida únicamente a tensión.

Los ejemplos de recubridores conocidos que se pueden usar con la presente invención, incluyen, pero no se limitan a, recubridores de cuchilla de aire, recubridores de hoja, recubridores de biela, recubridores de barra, recubridores de cabezales múltiples, recubridores de rodillo, recubridores de rodillo / cuchilla, recubridores de caja, sistemas de aplicación de líquidos, recubridores de rodillo inverso, recubridores de extrusión, y recubridores de cortina.

La presente invención se puede utilizar en la producción de papel recubierto para impresión. Se puede utilizar cualquier método de impresión reconocido en la técnica con el papel recubierto de acuerdo con la presente invención. Las técnicas de impresión apropiadas serán fácilmente evidentes para el experto en la materia. Las técnicas de impresión para uso de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, huecograbado, impresión offset, o impresión flexográfica. El huecograbado implica el uso de un cilindro grabado o estampado como portador de la imagen. Las áreas de la imagen están grabadas o estampadas por debajo de las áreas sin imagen en la forma de celdas diminutas hundidas. Se sumerge el cilindro en la tinta, y el exceso de tinta se raspa con una cuchilla. Cuando el sustrato hace contacto con el cilindro de impresión, se transfiere la tinta formando la imagen. La impresión offset es un método de impresión indirecta en la cual se transfiere primero la imagen entintada sobre una placa de prensado a una capa de caucho que, a su vez, "compensa" la impresión entintada con una hoja de presión.

La invención será aclarada adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que se pretende que sean solamente ejemplos de la invención.

**Ejemplos**

En los siguientes ejemplos "cps" corresponde a "mPa · s". 1 "poise" corresponde a 0,1 Pa · s. 1 "dina/cm" corresponde a 0,001 N / m.

**Ejemplo 1**

Este ejemplo ilustra un método de refinación de caolín para producir un caolín con factor de alta configuración, es decir, mayor que o igual a 70, por ejemplo, mayor a 80:1, ya sea como un caolín seco o una suspensión de caolín que se estabiliza mediante la adición de agua adicional y carboximetil celulosa (un espesante). Una "suspensión estabilizada" se refiere a una suspensión donde el caolín no se precipita de la solución apreciablemente con el tiempo. Se esperaría que la adición de agua adicional proporcionara una suspensión menos estabilizada. Mediante la inclusión de un espesante de CMC (carboximetilcelulosa), se forma una suspensión estabilizada mientras disminuye los sólidos de la suspensión. El proceso de estabilización se realiza de la siguiente forma:

1. El producto se sumerge nuevamente con una pequeña cantidad de dispersante, tal como 35/65 Mill Chem, que es una mezcla de carbonato de sodio y poliacrilato.
2. Se añaden aproximadamente 3,6 kg/ton (8 lb/ton de CMC) para espesar y estabilizar.
3. Se añade biocida para evitar la interacción bacteriana con el CMC.

La Figura 1 es un diagrama de flujo que describe el proceso de proporcionar un caolín con alto factor de conformación. Se sumerge un caolín crudo grueso de Georgia se desarena, y se somete a separación magnética. Después de una primera etapa de molienda por abrasión con arena, se clasifica el producto para separar la fracción gruesa de los finos. Se somete la fracción gruesa a una segunda etapa de molienda por abrasión, seguido por una lixiviación y filtración. Se puede preparar un caolín seco mediante secado en una secadora por atomización, mientras se puede preparar una suspensión de caolín, como una suspensión que comprende además CMC, biocida y un dispersante.

Producto del proceso	Fracción gruesa de la 1ra molienda por abrasión	Fracción gruesa de la 2da molienda por abrasión	Después de lixiviación**	Después de secado por atomización
% de sólidos	33.6%	33.1%	51.6%	1.0%

s.g.	1.262			
Toneladas	8.9		4.56	
pH				7.3
Brillo				86
L				94.27
a				-0.2
b				2.6
TiO <sub>2</sub>				0.612
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.44
Brookfield*				180
Hercules*				450
Panacea	74.7	99.8	99.9	93
PSD <2 m	39.3	56.9	56.5	56.0
<1 m	23.1		36.1	36.6
<0,5 m	12.9		20.5	20.0
<0,25 m	6.8		10.0	11.0
Recuperación	100.0%	99.0%	98.0%	99.0%
*(60% de sólidos)				
**0,9 kg/ton (2 lb/ton) hidrosulfito de sodio				

### Ejemplo 2

5

La Figura 2 es un diagrama de flujo que esboza un procedimiento para la preparación de un caolín de alto factor de conformación. Se somete un caolín crudo de Georgia a etapas de inmersión y desarenado, seguido por separación magnética y una primera etapa de molienda por abrasión. Luego se clasifica el producto cuando la fracción gruesa se somete a una segunda etapa de molienda por abrasión, seguido por otra clasificación para obtener un producto donde 70% de las partículas tienen un esd menor a 2 µm. Este producto es luego lixiviado y se filtra, seguido por la formación ya sea de un producto de caolín seco o una suspensión.

Producto del proceso	Fracción gruesa de la 1ra molienda por abrasión	Fracción gruesa de la 2da molienda por abrasión y clasificación	Después de lixiviación**	Después de secado por atomización
% de sólidos	33.6%	25.5%	52.1%	1.2%
s.g.	1.262	1.184		
Toneladas	8.9	3.58		
Brillo			87.2	87.44
L				95.17
a				-0.18
b				2.77
TiO <sub>2</sub>				0.613
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.419
Brookfield*				160
Hercules*				480
Panacea	74.7		97.4	87.4
PSD <2 m	39.3	69.7		69.1
<1 m	23.1			48.0
<0,5 m	12.9			28.4
<0,25 m	6.8			15.0
Recuperación	100,0%	57,3%	98,0%	99,0%
*(60% de sólidos)				
**0,9 kg/ton (2 lb/ton) hidrosulfito de sodio				

### 10 Ejemplo 3

15

Este ejemplo proporciona otro proceso en donde se vuelve a sumergir y desarenar el caolín crudo de Georgia, como se ilustra en el diagrama de flujo de la Figura 3. Después de floculación selectiva, se somete el caolín a separación magnética. Se añade luego una fracción gruesa de una centrifuga de clasificación por tamaño al caolín antes de una primera etapa de molienda por abrasión. Después de una clasificación por tamaño, se somete la fracción gruesa a una segunda etapa de molienda por abrasión, seguido por lixiviación y filtración para producir un producto de alto factor de conformación.

Producto del proceso	Alimentación de la molidora	Producto de la molidora	Fracción gruesa	Después de lixiviación**	Secado por atomización	Rechazos por Bird
% de sólidos	32.7	32.1	29.6	43.9	96.2	54.1
Brillo	84.56	85.83	85.98	87.67	87.21	82.36
L	94.6	95.02	95.08	95.5	95.25	92.64
a	-0.2	-0.18	-0.13	-0.22	-0.19	-0.27
b	4.19	3.83	3.8	3.11	3.11	3.11
TiO <sub>2</sub>	0.613	0.635	0.652	0.639	0.63	0.666
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.394	0.406	0.43	0.385	0.375	0.382
Brookfield*					1360	
Hercules*					50 rpm	
Panacea	51.6	87.1	87.1	85.8	87.1	57.8
PSD <2 m	48	66.3	70.9	69.3	69.7	35.8
<1 m	27.2	44.2	49.2	46.9	47.4	20.4
<0,5 m	13.6	24.3	28.3	26.3	26	10.1
<0,25 m	4.8	7.8	10.6	10	11.6	2.7
Recuperación		99%	88.1%	98%	99%	11.9%

\*(60% de sólidos)  
 \*\*2,3 kg/ton (5 lb/ton) hidrosulfito de sodio

**Ejemplo 4**

5 La Figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para elaborar un pigmento de recubrimiento de barrera a partir de la fracción gruesa de caolín preparada de acuerdo con el método del Ejemplo 1, donde el recubrimiento de barrera (no de la invención) comprende un caolín que tiene un factor de conformación de al menos aproximadamente 90:1. Se obtienen 19 Litros (5 galones) de la fracción de caolín hiperlamelar de la fracción hiperlamelar gruesa de caolín de acuerdo con una de las realizaciones previamente descritas de la invención. Se ajusta la suspensión para tener un contenido de sólidos de 35%. Se añaden 0,5 kg/ton (1 lb / ton) de C-211, y se puede añadir más si fuera necesario. Se somete el lote a desarenado para aumentar el porcentaje de partículas que tienen un tamaño de menos de 2 µm en un 24% a 26%. Se usaron 3600 mL de arena y 1800 mL de combinación de arcillas. En la suspensión final, al menos 55% de los sólidos tenían un tamaño menor a 2 micras.

15 Se tamizó la suspensión en un tamiz de malla 325 y se floculó a pH = 3 con ácido sulfúrico. Después de la filtración, se volvió a sumergir la torta del filtro con SAPA (una mezcla de 35% de poliacrilato de sodio y 65% sosa) a pH = 6,5. Algo de la torta de filtro sumergida nuevamente fue secada por atomización y se añade nuevamente a la funda para elaborar una suspensión con un contenido de sólidos de 58% al 60%, pero la suspensión puede tener un contenido de sólidos opcionalmente tan bajo como del 50% o incluso del 45%. La tabla a continuación proporciona los valores de distribución por tamaño y el factor de conformación del producto final.

Brillo GE	85.79
pH	7.2
Residuo 325 m	0.0071
PSD % < 10 µm	97.2
PSD % < 5 µm	86.5
PSD % < 2 µm	56.0
PSD % < 1 µm	35.4
PSD % < 0.5 µm	18
PSD % < 0.25 pm	9.7
PSD % < 0.1 µm	4
Visc. Brook #2 tal cual	79
Visc. Herc rpm@18 dinas	400
Viscosidad: % de sólidos	59.2
Panacea (factor de conformación)	92

20 Se analizaron las muestras A-C de caolín por las propiedades de barrera de la grasa y del aceite. Las muestras A y B son productos conocidos de caolín, mientras que la muestra C es un producto de caolín preparado de acuerdo con el método del Ejemplo 1. Los recubrimientos de barrera fueron preparados como se describe en este Ejemplo, con estos productos de caolín.

	<i>Muestra A - Comparativa</i>	<i>Muestra B - Comparativa</i>	<i>Muestra C - Invención</i>
PSD% < 2 µm	82.4	89.9	56.0
Panacea-factor de conformación	35	58.9	92

5 Los recubrimientos de barrera (no de la invención) fueron aplicados a una hoja base libre de madera 60 g / m<sup>2</sup> con un recubridor cilíndrico de laboratorio. Los recubrimientos contenían caolín, carbonato de calcio, látex, estearato de calcio, y un modificador de viscosidad. Las propiedades físicas de los caolines se pueden encontrar en la tabla anterior. Los recubrimientos de barrera fueron aplicados dos veces sobre la misma muestra de papel. Las muestras de papel recubiertas fueron terminadas en una calandria a escala de laboratorio.

10 Las muestras de papel calandradas fueron evaluadas un kit de 3M de prueba de acuerdo con el procedimiento TAPPI T559 pm-96 y para la resistencia al aceite y la grasa (OGR) de acuerdo con el procedimiento TAPPI T509 cm-85. Cuando se usan estos métodos de ensayo, los valores más altos utilizando el kit de 3M son superiores, mientras que los valores más bajos cuando se analizan para la resistencia al aceite y la grasa son superiores.

Se desarrollo el kit de prueba de 3M para determinar la efectividad de los papeles tratados con fluoroquímicos. Las pruebas involucran la exposición de papel a una serie de soluciones, que contiene aceite de ricino, heptano y tolueno. Existen 12 soluciones de niveles en el kit de prueba. A medida que se incrementan los niveles del kit es mayor la proporción del disolvente.

15 La prueba OGR involucra la exposición de las muestras de papel recubiertas a un aceite adecuado o compuesto que contiene aceite durante un período de tiempo establecido. La cantidad de aceite que se filtra a través de la muestra recubierta y se absorbe en un secante subyacente se cuantifica. Los valores del ensayo de la OGR representan ese porcentaje del papel secante cubierto por el aceite. Por lo tanto, se prefieren los valores más bajos. Los valores de OGR de 3 y menores denotan productos totalmente satisfactorios.

Muestra No.	Kit de 3M (recubierto)		OGR	
	Lisa	arrugada	lisa	arrugada
Muestra A	>12	<3	9	17
Muestra B	>12	<3	11	21
Muestra C	>12	<3	3	5

20 Como se observa a partir de la tabla anterior, la muestra C proporciona barreras más fuertes cuando se compara con caolines del estado del arte. Estos resultados pueden atribuirse al alto factor de conformación y gran diámetro de la placa asociados con los caolines de la presente invención.

**Ejemplo 5**

25 El ejemplo 5 ilustra la utilidad de las composiciones de caolín de la invención como un componente de un recubrimiento de papel (no de la invención). Las formulaciones de recubrimiento de papel fueron elaboradas con base en 100 partes de pigmento con 14 partes de aglomerante de látex Dow 692, 4 partes de aglutinante de proteína PROCOTE, se añadieron 1,1 partes de dispersante de poliácrlato DISPEX, TiO<sub>2</sub> y caolín como se indica en la tabla a continuación.

Recubrimiento	A	B	C	D	E	F	G
Pigmento							
Caolín del estado del arte	70	--	--	--	--	--	--
Caolín 1 de la invención	--	70	85	100	--	--	--
Caolín 2 de la invención	--	--	--	--	70	85	100
TiO <sub>2</sub>	30	30	15	--	30	15	--

Dispex	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Dow 692	14	14	14	14	14	14	14
Procote	4	4	4	4	4	4	4
pH	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
Husillo de viscosímetro Brookfield #2							
cps@10 rpm	156	96	128	244	60	100	384
cps@20 rpm	108	68	102	156	48	74	244
cps@50 rpm	74	60	72	102	49	63	152
cps@100 rpm	72	63	70	96	53	70	154

Las propiedades de caolín se exponen en la Tabla siguiente:

	Caolín del estado del arte	Caolín 1 de la invención	Caolín 2 de la invención
Brillo	90	91	92
2 µm	91	85.6	66.7
0,5 µm	35	34.4	18.1
Factor de conformación	15	107	141
Área superficial	15	15.9	11.3
Pendiente	45	37	33

5

Las formulaciones se retiraron con varillas bobinadas en un aceite base. El sustrato fibroso se recubrió a un peso de recubrimiento de 15 gsm. Los recubrimientos se secaron al aire y se midieron el brillo y el lustre utilizando métodos estándar TAPPI. Los resultados se exponen en la Tabla siguiente.

Recubrimiento	A	B	C	D	E	F	G
Nivel de pigmento	15.3	15.1	15.2	15.2	15.4	15.4	15.3
Brillo ISO							
Media	65.8	69.4	64.8	54.9	68.7	66.2	57.8
Desviación estándar	1.15	1.16	1.06	0.86	0.55	0.72	1.46
Error estándar	0.36	0.37	0.34	0.27	0.17	0.23	0.46
N	10	10	10	10	10	10	10
Brillo de hoja (75)							
Media	13.0	9.4	10.9	11.2	9.5	9.1	10.1
Desviación estándar	1.05	0.89	0.49	0.64	1.23	0.92	1.34
Error estándar	0.27	0.23	0.13	0.17	0.32	0.24	0.35
N	15	15	15	15	15	15	15

10

Las muestras que incorporan caolín para uso de acuerdo con la presente invención exhiben un brillo mejorado con niveles aceptados de TiO<sub>2</sub> y un brillo comparable con niveles de TiO<sub>2</sub> inferiores. Véase la figura 5, que representa los resultados de brillo indicados anteriormente como una función del contenido de TiO<sub>2</sub>. El papel recubierto que incorpora caolín de acuerdo con la presente invención produce alto brillo incluso con TiO<sub>2</sub>, significativamente por encima del brillo de la hoja revestida.

15

Por lo tanto, las composiciones de caolín que incorporan caolín para uso en la presente invención son útiles en aplicaciones en las que se requiere una opacidad alta, se requiere brillo o dispersión, tal como en aplicaciones de recubrimiento de tablero marrón y pueden servir para reducir la cantidad de TiO<sub>2</sub> requerido en el mismo. Además, aunque el presente ejemplo ilustra la utilidad del caolín adecuado para uso en la presente invención como un recubrimiento de papel, la composición también podría utilizarse para recubrir otras sustancias en el que se necesita un recubrimiento de alto brillo o recubrimiento de opacidad.

### Ejemplo 6

20

Para probar la utilidad de los caolines de la invención como un relleno, se prepararon hojas de prueba a partir de un papel Kraft natural que no ha sufrido refinación. Si bien el presente ejemplo se refiere al uso como un relleno de papel, se anticipa que los caolines de la invención también podrían ser útiles como un relleno de alta opacidad para plásticos y materiales similares.

Las hojas de prueba fueron hechas con un molde de hoja TAPPI a un pH de 4,5. Las hojas fueron hechas en una máquina de papel Fourdiner usando madera dura Kraft sin refinación. Las condiciones se discuten en la tabla a continuación.

pH	6.75
Grado de refinación (CSF)	470
Grado de refinación (CSF) después de batida	380
Finos Britt	
% de Fibra	80.3
% de Finos	18.9
% de ceniza	0.8
Brillo	22.7
Conductividad específica	1750
Mutek PCD:	-340
Sólidos disueltos totales	2327 ppm
Inorgánicos disueltos	1880 ppm

- 5 Las hojas de prueba se secaron al aire y se midieron una gama de propiedades para las hojas sin relleno, hojas hechas usando el pigmento del estado del arte ASTRAPLATE disponible comercialmente (disponible a través de Imerys, Inc.) y dos conjuntos de muestras usando la composición identificada como Caolín 2 de la invención en el Ejemplo 5 anterior. El ASTRAPLATE y la muestra 2 de la invención incluían 0,9 kg/ton (2 libras por tonelada) de un agente auxiliar de retención disponible comercialmente de una especie que sería fácilmente obtenible por alguien normalmente capacitado en la técnica.
- 10

Muestra	1	2	3	4	5
Descripción	Sin relleno	Sin relleno	Astraplate del estado del arte	Caolín 2 de la invención	Caolín 2 de la invención
%de ceniza (450))	0.7	0.7	5.9	12.3	23.9
% de ceniza (900)	2.1	0.6	4.6	12.2	21.4
GSM	53.9	51.4	52.4	51.5	52.3
Brillo de la hoja	19.9	20.1	22.8	29.4	38.5
Opacidad	88.4	88.2	90.3	94.2	96.2
Dispersión de la hoja F8	179	220	236	307	524
Absorción F8	271.5	318.8	295.9	246.4	246.7
Dispersión de la hoja F10	208	213	241	341	481
Absorción F10	176.1	168.7	168.3	157.6	132.7
Dispersión del pigmento	--	--	807	1073	1557
Porosidad Gurley	13.22	11.23	13.97	20.25	22.25
Factor Burst	45.4	44.6	40.2	28.6	17.2
Suavidad Sheffield	293	277	276	261	252

### Ejemplo 7

- 15 Se elaboró papel relleno usando una madera dura blanqueada, mezcla de madera blanda batida a un grado de refinamiento estándar Canadiense 400 (CSF), un agente auxiliar de retención, y Caolín 2 de la invención del Ejemplo 5. El pH se mantuvo en 5,0. Se elaboraron hojas de prueba y se dejaron secar al aire. Se midieron una serie de propiedades.

Muestra	1	2	3	4
Descripción	Sin relleno	Caolín 2 de la invención	Caolín 2 de la invención	Caolín 2 de la invención
Auxiliar de retención en Toms	1	1	1	1
% de ceniza en caja de entrada (450)	--	7.62	21.12	28.13
% de retención en (450)	--	85	58.2	74.1
% de ceniza de la hoja de prueba (450)	--	6.48	12.29	20.84
GSM	58.6	59.2	57.5	57.4
Brillo de la hoja	83.8	85.3	85.9	86.7
Opacidad	73.9	79.5	83.1	87.2
Dispersión de la hoja	351	457	541	695
Absorción	4.9	5.8	6.3	7.1

Calibre	3.839	3.851	3.788	3.736
Volumen	1.66	1.65	1.67	1.65
Dispersión del pigmento	--	1987	1897	2002
Porosidad de Gurley	7.9	10.2	9.3	14.2
Suavidad Sheffield	271293	251	244	206

Como puede observarse a partir de la tabla anterior, la dispersión de luz del pigmento de acuerdo con la presente invención (1900-2000 cm<sup>2</sup>/g) se compara favorablemente con la que se puede conseguir usando la arcilla calcinada a 2500 y arcilla de relleno estándar a 1.100.

5 **Ejemplo 8**

En este ejemplo, se sometieron una serie de fracciones gruesas, es decir, arcillas "fracción b" a molienda por abrasión para determinar qué arcillas dan como resultado diluyentes del factor alto de configuración mientras se retiene el tamaño de partícula. Se evaluaron las propiedades de los materiales resultantes para determinar qué materiales proporcionan una alta opacidad y brillo bajo en una formulación de pintura de alto PVC (no de la invención).

- 10 Experimentos de molienda con Carbolita con finos (9.1-18.1kg 20-40 lb): Se llevaron a cabo moliendas con medio Carbolita en cuatro materiales: (1) Caolín 3 de la invención, (véase la columna 0), que tiene un carácter laminar grueso; (2) Caolín 4 de la invención de una centrifugadora Bird, que tiene un carácter laminar grueso (véase la columna 0); (3) una arcilla de alimentación de Georgia (DBK 110 Contorno 100, Imerys), una arcilla de alimentación Dry Branch; y (4) una arcilla de tamaño de partícula fina (K20, Imerys), un producto Kaopaque 20 que ya había sido procesado hasta un tamaño de partícula fina. Las propiedades físicas de la arcilla molida se muestran en la Tabla, a continuación.
- 15

	Caolín 3 de la invención	Caolín 4 de la invención						
Energía kWh/t	0	50	100	150	0	50	100	1560
Color								
Brillo ISO	81.5	84.7	85.7	86.5	74.7	75.7	75.4	75.7
Amarillez	6.9	5.8	5.6	4.8	8.3	8.7	9.1	8.9
L*	94.8	95.8	96.1	96.2	92.2	92.8	92.8	92.9
a*	0.24	-0.05	0.03	-0.13	0.77	0.62	4	0.54
b*	4.54	3.88	3.64	3.22	5.57	5.89	6.12	6.01
Sedígrafo								
<10 µm	92.5	98.9	98.7	99.5	87.6	99.2	98.7	99
< 8 µm	86.9	97.8	98.6	98.8	72.6	98.5	98.3	98.4
< 5 µm	86.6	91.5	96.7	97.1	64.5	96.3	96.3	96.5
< 2 µm	27.5	62.9	79.1	83.1	28.3	76.7	81	83.7
< 1 µm	18	41.8	59.6	64.8	19	53.3	62.6	67
< 0,75 µm	14.9	33.8	50.8	57.3	16.3	44.8	55.4	59.5
< 0,50 µm	11.1	23.3	35.4	43	13.1	32.3	42.3	45.6
< 0,25 µm	5.8	10.1	13.7	17.2	7	15.1	17.3	18.7
< 0,10 µm	1.9	4.7	3.1	5.3	1.7	5.7	4.1	5.2
d50	2.94	1.22	0.77	0.64	3.01	0.86	0.67	0.6
Pendiente*	32	30	32	31	27	30	29	31
S.F.†	28.8	89	96	98.8	18.7	101	103	98.3
S.A.‡	7.49		13.22		9.52		13.48	

\*La pendiente viene dada por  $d_{30}/d_{70} \times 100$ . Un aumento de la pendiente indica un PSD más estrecho.

† S.F. = factor de conformación

‡ S.A. = Área superficial

	Arcilla de alimentación de Georgia	Arcilla de tamaño de partícula fina						
Energía kWh/t	0	50	100	150	0	50	100	150
Color								
Brillo ISO	81.6	84.2	84.5	85	84.4	85.8	85.8	86.3
Amarillez	7.9	6.7	6.5	6.1	6.4	5.6	5.7	5.3
Energía kWh/t	0	50	100	150	0	50	100	150

Color								
L*	95.1	95.8	95.9	96	95.8	96.1	96.1	96.2
a*	0.16	0.02	0	-0.03	0.08	0.02	0.02	-0.03
b*	5.21	4.39	4.27	4	4.17	3.67	3.7	3.48
Sedígrafo								
<10 µm	90.4	98.5	99.6	99.2	99.6	99.9	99.8	99.3
< 8 µm	86.9	98.3	99	98.8	99.2	99.9	99.9	99.4
< 5 µm	78.8	97.1	98	99	95.5	99.2	99	99.3
< 2 µm	55.6	84.4	87.8	93.4	79.7	91.4	92	95.2
< 11 µm	42.1	65.5	69	81.2	63.9	78.5	79.5	86.1
< 0,75 µm	36.1	54.9	58.7	72.8	57	72.1	72.1	80.4
< 0,50 µm	27.4	39.7	43.1	56.3	45.7	59	58.4	68.2
< 0,25 µm	13.4	20.54	21.3	25.7	25	32.8	31.8	39.2
< 0,10 µm	5.7	9	7.4	8.8	10.4	12.6	12.8	15.9
d50	1.4	0.65	0.59	0.44	0.6	0.4	0.41	0.32
Pendiente	19	31	33	38	25	31	32	35
S.F.	7.3	37.5	37.5	42	29.9	45.7	44.3	43.5
<p>*La pendiente viene dada por <math>d_{30}/d_{70} * 100</math>. Un aumento de la pendiente indica un PSD más estrecho.                      † S.F. = factor de conformación                      ‡ S.A. = Área superficial</p>								

#### Otras Propiedades

#### Reología

- 5 En todos los casos la molienda con Carbolita tuvo un efecto pequeño pero significativo sobre la reología. A medida que aumentaba la entrapa energía de molienda hubo un aumento tanto en las viscosidades Brookfield como Rotathinner, mientras que la alta viscosidad de cizallamiento (cono y placa) no cambió.

#### Resistencia a la fricción y a las manchas

Como era de esperar, las resistencias a la fricción y a las manchas empeoraron a medida que aumenta la opacidad.

#### Color

- 10 El Caolín 3 molido de la invención tenía buen color, mejor que la del producto existente de arcilla de tamaño fino de partícula. Otras mejoras son posibles a través de blanqueo de la arcilla molida.

#### Conclusiones

- 15 La molienda ligera con Carbolita del Caolín 3 de la invención puede proporcionar un producto que comprende una arcilla gruesa de factor alto de configuración que produce una combinación de bajo brillo con mejoras significativas de opacidad. Estos resultados reflejan el rendimiento de un pequeño lote de material. El Caolín 3 de la invención más altamente molido puede tener una arcilla de alto factor de conformación fina que produce grandes mejoras de opacidad, a costa de un mayor brillo. Tal producto puede ofrecer una alternativa a las arcillas calcinadas en formulaciones en las que la alta resistencia a la fricción no es considerada como importante.

#### Opacidad y brillo

- 20 La Figura 6 presenta la opacidad y el brillo de las arcillas molidas en la formulación de alto PVC. Las arcillas se prepararon por trituración con medio de Carbolita fina. La energía de la molienda se indica mediante el tamaño de cada punto. Para permitir la comparación se grafican algunas arcillas estándar (SUPREME y GLOMAX LL \*, todas las cuales son productos de arcilla Imerys).

#### Caolín 3 de la invención

- 25 Los rechazos de Caolín 3 de la invención molido a 50 kWh/t produjeron una combinación notable de alta opacidad y brillo bajo.

El Caolín 3 de la invención molido 100 kWh/t produjo una alta opacidad con alto brillo.

Otras alimentaciones

El Caolín 4 de la invención tenía un color pobre, una parte sustancial de su opacidad se originó a partir de la absorción, en lugar de la dispersión de la luz. También se molieron hasta un tamaño de partícula más fino que el caolín 3 de la invención, resultando en un brillo más alto.

5 Un aumento de 1,5 unidades de la opacidad puede alcanzarse a través de molienda con Carbolita del material alimentado de arcilla de tamaño de partícula fina. Se obtuvieron opacidades similares con la arcilla alimentada de Georgia. Para estos materiales, cualquier aumento en la opacidad siempre estaba acompañada por un aumento significativo del brillo, provocado por un tamaño de partícula decreciente.

10 Los análisis químicos y mineralógicos de las arcillas de alimentación de Estados Unidos se proporcionan en la siguiente tabla.

Análisis químico y mineralógico de las arcillas utilizadas en el Ejemplo 8.

	Caolín 3 de la invención	Caolín 4 de la invención	Arcilla de alimentación de Georgia	Arcilla de tamaño de partícula fina
Análisis de XRF				
SiO <sub>2</sub>	45.08	44.93	46.51	46.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.54	38.91	37.79	37.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.61	0.33	0.44
TiO <sub>2</sub>	0.89	1.42	1.24	1.05
CaO	0.05	0.01	0.05	0.05
MgO	<.01	0.02	0.04	0.05
K <sub>2</sub> O	0.23	0.56	0.04	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.21	0.09	0.09
L.O.I.	13.79	13.33	13.91	13.88
Análisis XRD				
Caolín	98	94	99	98
Mica	2	6	1	2
Cuarzo	<0.5	<0.5	0	0
Feldespato	0	0	0	0

15 La Figura 7 es un gráfico de la d50 versus el factor de conformación. Para cada una de las cuatro alimentaciones, la molienda con Carbolita resultó en un aumento en el factor de conformación de la arcilla, y una disminución en el tamaño medio de partícula. A partir de la Figura 7, se puede observar que el Caolín 3 de la invención el Caolín 4 de la invención produjeron los más altos factores de forma. El caolín 4 de la invención sufría de mal color, con un brillo ISO de 75,7.

**Ejemplo 9**

Los productos molidos del Ejemplo 8 se ensayaron en una serie de pinturas (no de la invención) utilizando una formulación genérica de pintura de alta PVC, como se ejemplifica en la siguiente Tabla.

20

Formulación de pintura mate simplificada		
	% en peso	Peso/kg/L (libras por galón americano)
Tipure R706 TiO <sub>2</sub>	9.0	0.13 (1.11)
Diluyente	10.0	0.15 (1.23)
Carbital 120	30.0	0.44 (3.70)
Dispex N40	0.35	0.005 (0.04)
Calgon S	0.05	0.001 (0.01)
Amoniaco 0.880	0.15	0.002 (0.02)
Natrosol 250 MBR	0.3	0.005 (0.04)
Nopco NXZ	0.3	0.005 (0.04)
Proxel GXL	0.1	0.001 (0.01)
Propilenglicol	2.0	0.03 (0.25)
Texanol	1.4	0.02 (0.17)
Látex Acronal 290D	13.0	0.19 (1.60)
Primal TT935	0.8	0.01 (0.10)

Agua	32.55	0.48 (4.02)
Total =	100.00	
% de PVC	74.09	
Peso específico, g/cm <sup>3</sup>	1.479	
% en peso de sólidos	56.25	
% en volumen de sólidos	34.35	

Los valores de opacidad, brillo, resistencia a las manchas, pérdida de fricción BS y resistencia a las grietas del barro se muestran en la Tabla siguiente.

Comparación de las arcillas de los Estados Unidos molidas con Carbolita como diluyentes.

Pintura No. →	154	159	160	161	162	163
Diluyente	Supremo	G.F.C.**	G.F.C	G.F.C	I.K.4*	I.K.4
Trabajo / kWh/t	-	50	100	150	50	100
Viscosidad Brookfield, poise						
@ 1 r.p.m.	2960	1250	1340	1580	1160	1270
@ 10 r.p.m.	430	202	214	239	182	213
@ 100 r.p.m.	65.4	42.2	42.5	44.7	40	43.8
Rotthinner, poise	12.1	9.7	9.9	10	10.4	10.6
Cono & Placa, poise	1.4	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3
Opacidad @ 20 m <sup>2</sup> /l	90.3	90.1	90.2	90.8	92.7	93.0
S, mm <sup>-1</sup>	78.2	76.1	76.6	80.3	90.1	92.0

5

Comparación de las arcillas de los Estados Unidos molidas con Carbolita como diluyentes

Pintura No. →	154	159	160	161	162	163
Diluyente	Supremo	G.F.C.**	G.F.C	G.F.C	I.K.4*	I.K.4
Trabajo / kWh/t	-	50	100	150	50	100
Viscosidad Brookfield, poise						
K, mm <sup>-1</sup>	0.3	0.4	0.4	0.4	0.7	0.7
Brillo @ 60°	3	3.3	3.3	3.2	2.9	2.9
Brillo @ 85°	3.4	3.3	3.7	3.7	3.7	3.9
L*	96.39	96.22	96.25	96.28	95.39	95.34
a*	-0.68	-0.39	-0.38	-0.4	0.03	0.05
b*	2.21	3.38	3.37	3.24	3.78	4
Resistencia a las manchas, %	83.4	80.6	79.2	80.0	72.9	73.4
Pérdida de fricción BS <sup>†</sup> , mg cm <sup>-2</sup>	5.80	6.24	6.26	6.34	8.14	8.17
Resistencia a las grietas del barro, μm	1500	1350	1350	1500	1500	1400
* I.K.4 = Caolín 4 de la invención **G.F.C = Arcilla de alimentación de Georgia † pérdida de fricción BS, 100 ciclos, 7 días						

Pintura No. →	164	165	155	156	157	158
Diluyente	I.K.3 <sup>‡</sup>	I.K.3	F.P.S.C.*	F.P.S.C.	F.P.S.C.	F.P.S.C.
Trabajo / kWh/t	50	100	0	50	100	150
Viscosidad Brookfield, poise						
@ 1 r.p.m.	1220	1370	1190	1470	1520	1730
@ 10 r.p.m.	189	210	209	249	246	277
@ 100 r.p.m.	42	43.5	44.6	45.8	46	50.5
Rotthinner, poise	10.2	10.3	10	10.4	10.4	10.6
Cono & Placa, poise	1.2	1.3	1.3	1.3	1.2	1.3
Opacidad @ 20 m <sup>2</sup> /l	90.9	92.0	89.3	90.8	90.6	90.9
S, mm <sup>-1</sup>	81.9	89.6	71.7	80.0	79.0	81.1
K, mm <sup>-1</sup>	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
Brillo @ 60°	3.3	3.3	3.2	3	3.3	3.1
Brillo @ 85°	2.9	3.8	2.8	3.6	3.5	3.5

L*	96.71	96.86	96.19	96.32	96.32	96.4
a*	-0.43	-0.44	-0.41	-0.42	-0.42	-0.37
b*	2.62	2.48	3.25	3.03	3.05	2.96
Resistencia a las manchas, %	73.3	72.3	82.5	80.1	81.9	82.5
Perdida de fricción BS <sup>†</sup> , mg cm <sup>-2</sup>	7.19	7.96	5.66	6.67	6.58	7.02
Resistencia a las grietas del barro, μm	1350	1500	1350	1050	1500	1150
† I.K.3 = Caolín 3 de la invención						
*F.P.S.C. = arcilla de tamaño de partícula fina						

En todos los casos, la molienda con Carbolita tuvo un efecto pequeño pero significativo sobre la reología. A medida que aumentaba la entrada de energía de molienda, hubo un aumento tanto en las viscosidades Brookfield como Rotothinner, mientras que la viscosidad de alto cizallamiento (cono y placa) no cambió.

5 Las resistencias a la fricción y a las manchas empeoraron a medida que la opacidad aumentaba.

El Caolín 3 de la invención tenía buen color ya que es mejor que la del producto existente de arcilla de tamaño fino de partícula.

### Ejemplo 10

10 La Figura 8 es un diagrama de flujo que esboza un proceso en el que se combinan dos fracciones gruesas, seguido de la lixiviación y el filtrado para producir una suspensión estabilizada de alto contenido en sólidos mediante la adición de un agente estabilizante tal como carboximetilcelulosa o una arcilla esmectita (es decir, bentonita, hectorita, montmorillonita, etc. ). Para ilustrar esto, se hicieron dos muestras de tamaño completo ~ 946-1135 litros (~250-300 galones) del producto de la invención del Ejemplo 9 por mezcla de arcilla con agua con un empaque de dispersante 65/35 SAPA (sosa / poliacrilato de sodio) a un pH de 6,5. Las dos muestras portadoras del producto fueron tratadas cada una con biocida (0,5 kg /tonelada seca (1 lb/tonelada seca) Proxel) después tratadas con 3,6 kg/tonelada seca (8 libras / tonelada seca) de la carboximetilcelulosa PE-30 EX. El contenido final de sólidos de la Muestra 1 fue del 52% y el contenido de sólidos final de la muestra 2 fue de 49,6%. La viscosidad inicial Hércules de las muestras 1 y 2 se midieron usando un husillo no. 2 a 20 rpm y se encontró que era de 30 cps y 18 cps, respectivamente. La viscosidad inicial Hércules de la muestra 1 se midió como 8,5 dinas a 4400 rpm a pH 7,2 y la viscosidad inicial Hércules de la muestra 2 se midió como 5,0 dinas a pH 7,0.

20 A continuación, se midió la estabilidad en el tiempo de las suspensiones y los resultados se muestran en la siguiente tabla. Se dejaron de lado muestras de una pinta y se permitió que se asentaran durante una cantidad deseada de tiempo, después de lo cual se midió la viscosidad Brookfield de la parte superior e inferior de cada muestra usando una barra 'T' en 1/2 rpm. Si la suspensión no era estable, se podría esperar que la viscosidad medida aumentara con el tiempo hasta un valor máximo de aproximadamente 400.000.

Muestra Loc.	Día 0	Día 14	Día 21	Día 28
Muestra 1 - Superior	6.800	16.000	15.200	14.000
Muestra 1 - Inferior	6.800	18.000	22.400	21.200
Muestra 2 - Superior	6.000	14.400	14.400	14.000
Muestra 2 - Inferior	6.000	14.800	16.400	17.600

30 Al final del período de prueba de 28 días, cada muestra de una pinta se sometió a una prueba de vertido en la que se puso de cabeza y permitido que vertiera durante 1 minuto. En este tiempo, se observó que aproximadamente 93,4% de la muestra 1 y 94,9% de la muestra 2 era vertida desde el envase, lo que ilustra la continua fluidez de la muestra. Una prueba similar realizada en cada totalizador entero de ~ 946-1135 litros (~250-300 galones) de las muestras 1 y 2 resultó en 99,7% y 99,2% de vertimiento respectivamente. Como puede verse a partir de los resultados de la prueba de fluidez y la tabla anterior, la suspensión estabilizada de CMS es básicamente estable, lo que es sorprendente a la luz del hecho de que el proceso de elaboración con CMC resulta en una disminución efectiva en los sólidos de la suspensión. Generalmente, este proceso debe ser útil en relación con las suspensiones que tienen un contenido de sólidos, por ejemplo, en el intervalo de más de aproximadamente 45%, entre aproximadamente 45% y aproximadamente 60%, o incluso en el intervalo de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 60%.

40 A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y así sucesivamente, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones

que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscaba obtener por medio de la presente invención.

5 Otras realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de consideración de la memoria descriptiva. Otras realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la memoria descriptiva y la práctica de la invención descrita en el presente documento. Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren solamente como ejemplos, siendo el verdadero alcance de la invención indicado por las reivindicaciones siguientes.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de relleno que comprende caolín que tiene un factor de conformación mayor a 80:1.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el caolín tiene un factor de conformación mayor a 90:1.
- 5 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el caolín tiene un factor de conformación mayor a 100:1.
4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición es una composición de relleno de papel y comprende un aglutinante y un pigmento adicional.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4 en donde el factor de conformación es mayor a 100:1.
- 10 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde el pigmento adicional es TiO<sub>2</sub>.
7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde la composición de relleno de papel incluye uno o más de lo siguiente: dispersantes, agentes de entrecruzamiento, auxiliares de retención de agua, modificadores de la viscosidad o espesantes, auxiliares de lubricidad o calandrado, antiespumantes/desespumantes, aditivos para retención de la tinta de brillo, aditivos de mejora de la fricción o resistencia a la abrasión en seco o en húmedo, aditivos de mejora de recogida en seco o en húmedo, agentes abrillantadores ópticos o blanqueadores fluorescentes, colorantes, biocidas, auxiliares de nivelación o igualación, aditivos de resistencia a la grasa o aceite, aditivos de resistencia al agua y/o insolubilizantes.
- 15 8. Un método de fabricación de un papel con relleno que comprende proporcionar un sustrato fibroso; añadir a dicho sustrato caolín que tiene un factor de conformación mayor a 80:1.
- 20 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además la adición de un auxiliar de retención.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el caolín tiene un factor de conformación mayor a 90:1.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el caolín tiene un factor de conformación mayor a 100:1.

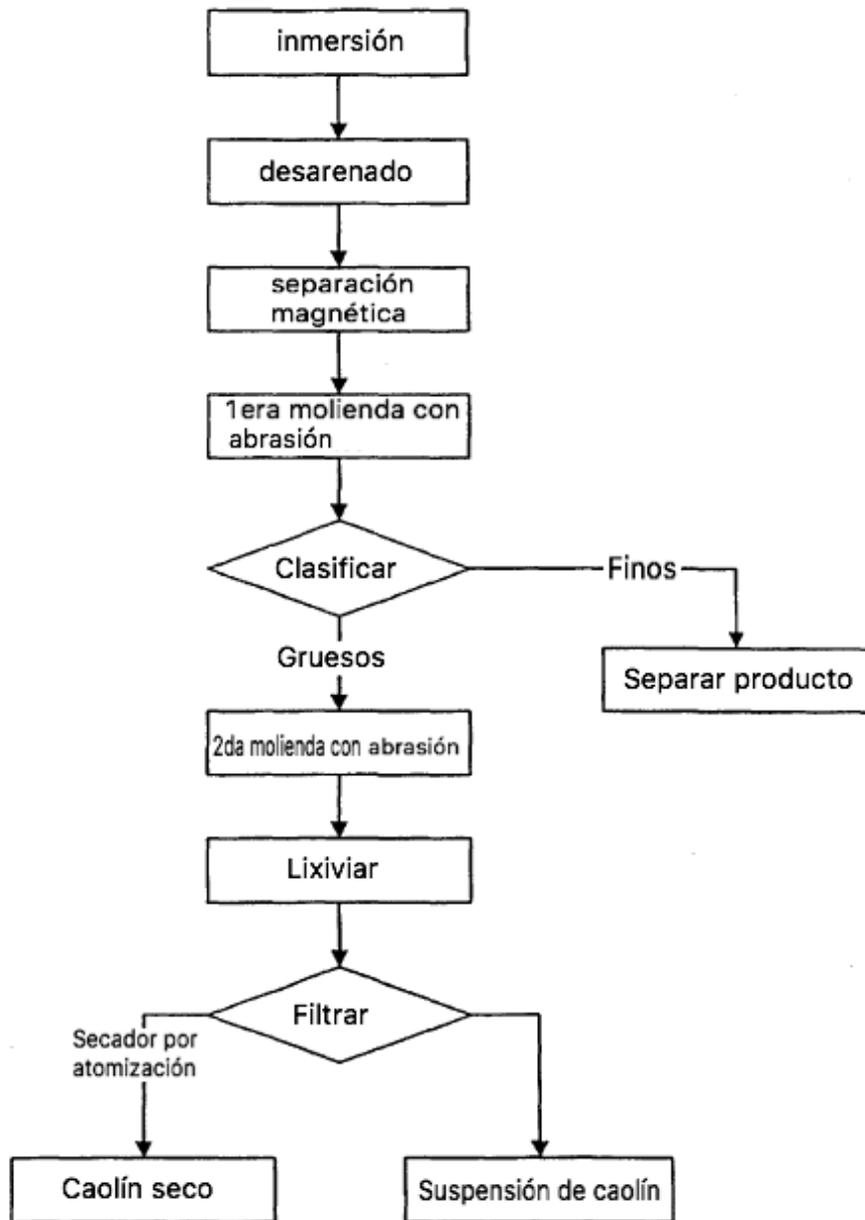


Figura 1

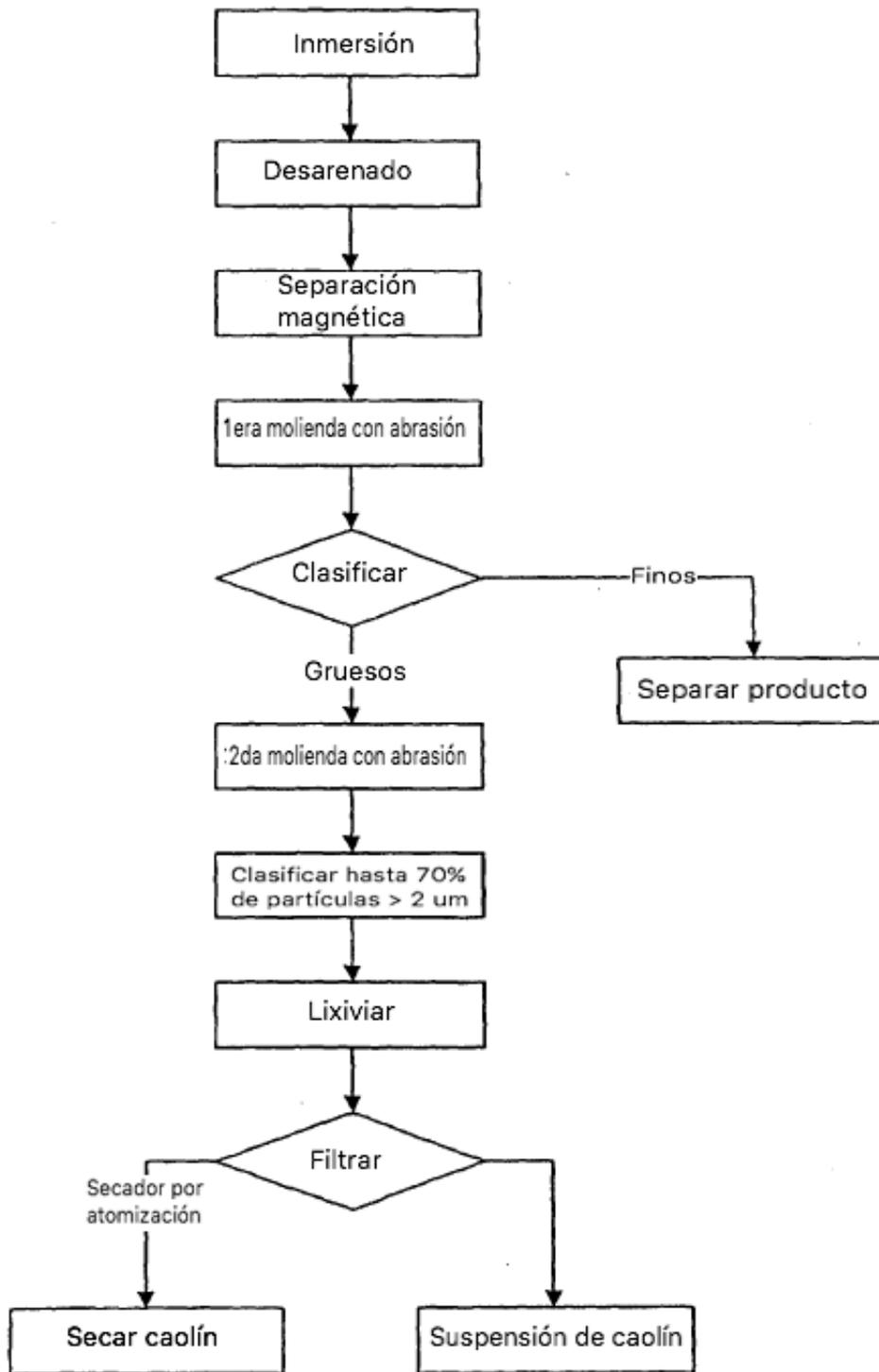


Figura 2

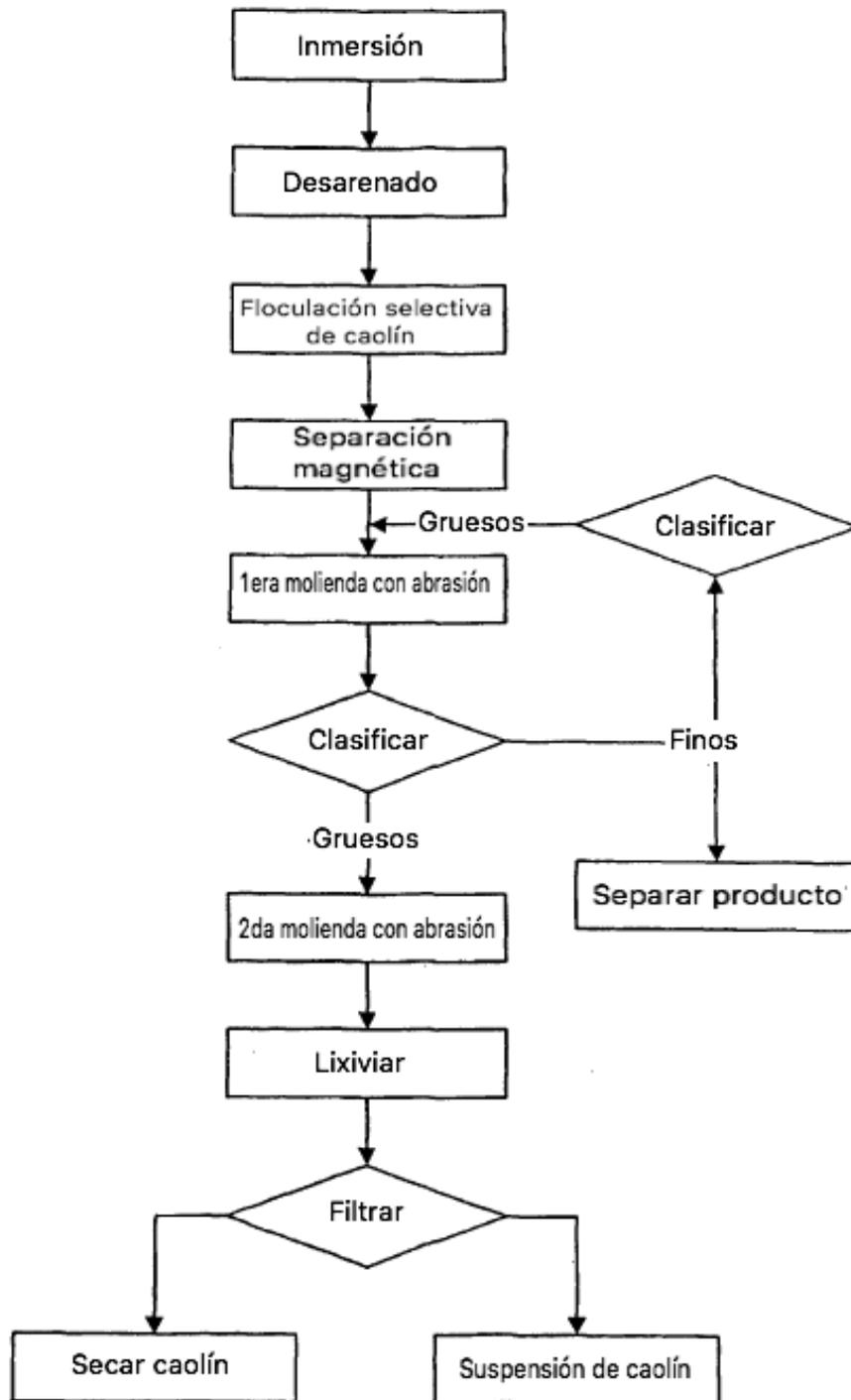


Figura 3

## Pigmento hiperlamelar

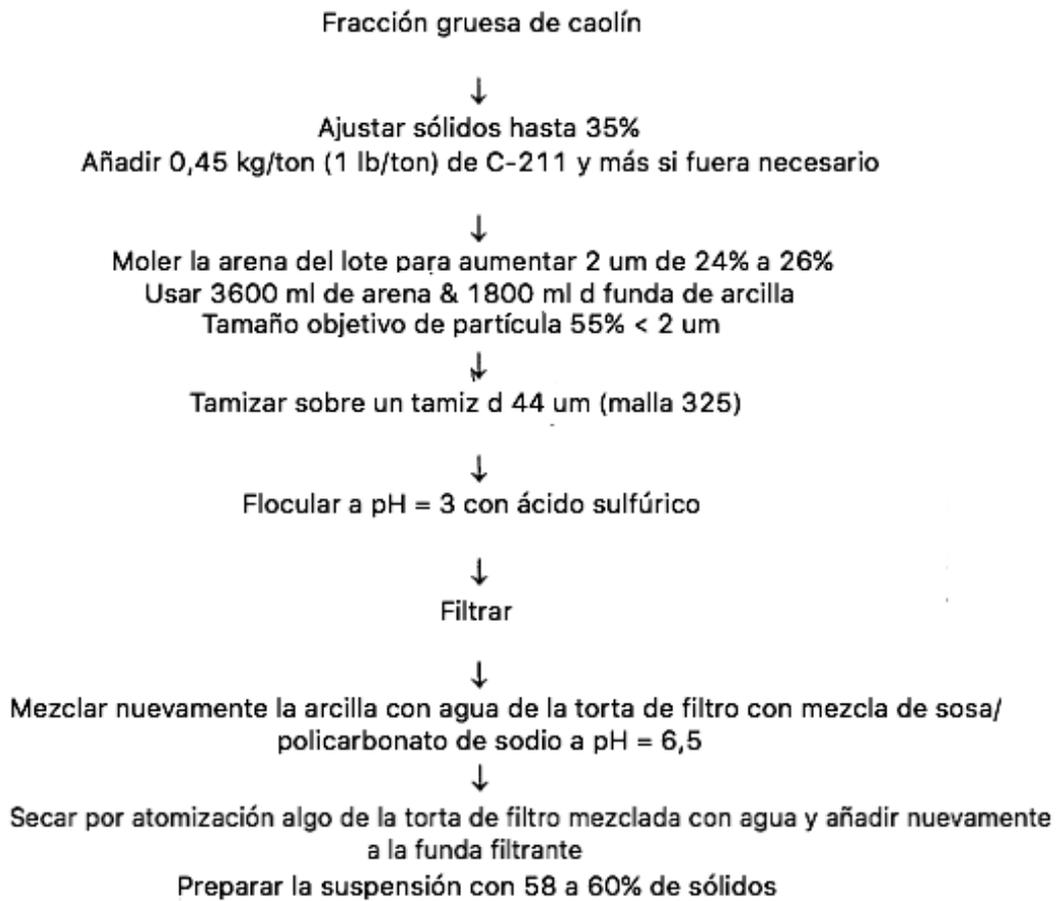


Figura 4

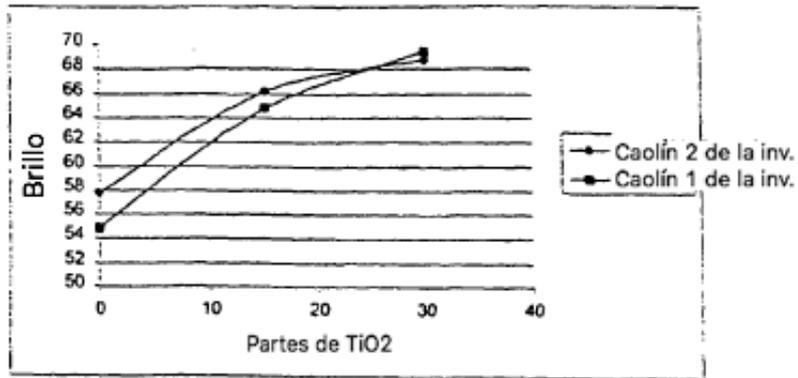


FIG 5

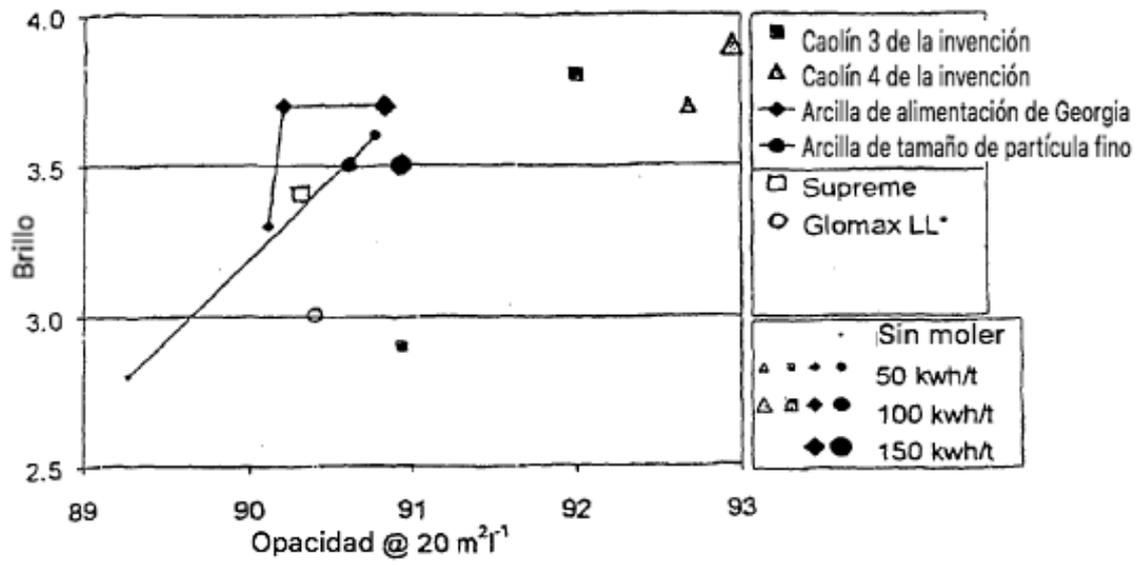


Figura 6



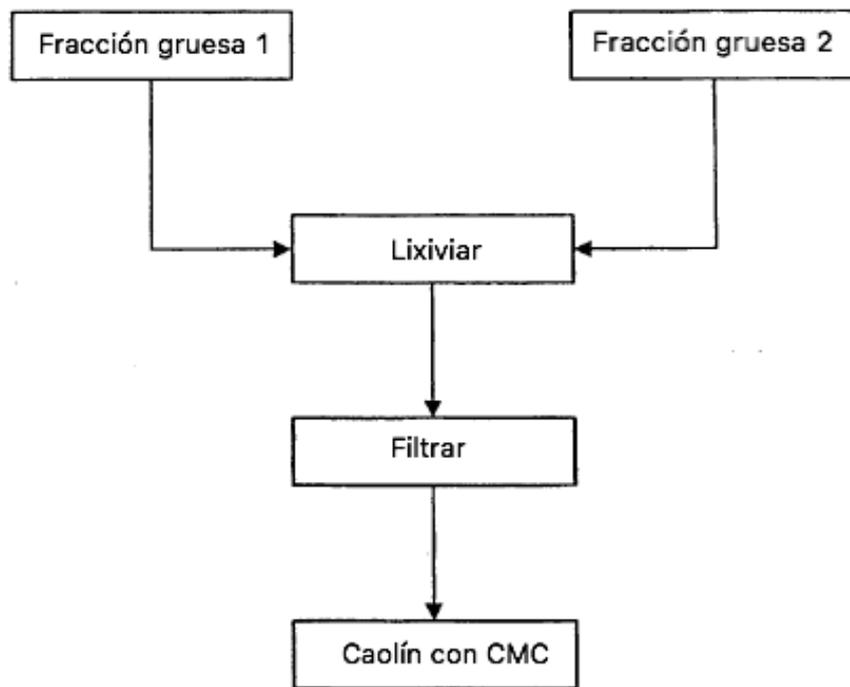


Figura 8