

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 303**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

**C09C 3/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.1999 PCT/IB1999/02049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2000 WO0039222**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.1999 E 99959625 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 1149136**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, que contienen un carbonato natural y procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa a partir de estos pigmentos, cargas o minerales tratados**

30 Prioridad:

**24.12.1998 FR 9816596**

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

**08.02.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK A. C.;  
BURI, MATTHIAS;  
BLUM, RENÉ VINZENZ y  
KARTH, BEAT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 600 303 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**

Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, que contienen un carbonato natural y procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa a partir de estos pigmentos, cargas o minerales tratados.

5 La presente invención se refiere al campo técnico de las cargas minerales, concretamente para aplicaciones en la industria del papel, y su mejora mediante tratamientos apropiados a fin de mejorar ya sea el procedimiento de fabricación de la hoja de papel o ya sea las propiedades de la misma.

10 Tales cargas son bien conocidas por el experto en la materia y se pueden citar, por ejemplo, el carbonato de calcio natural, el carbonato de calcio sintético o "precipitado" ("PCC") y diversas cargas como la dolomita, las cargas mixtas a base de carbonatos de diversos metales tal como, en particular, el calcio asociado al magnesio, y análogos, diversas cargas como el talco o análogos, y las mezclas de estas cargas entre sí, como por ejemplo, las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín o, incluso, las mezclas carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o, incluso, con fibras sintéticas o naturales.

15 Asimismo, es innecesario detallar el procedimiento de fabricación de una hoja de papel, cartón o análogo. El experto en la materia sabe que se forma una pasta ("pulpa") que comprende esencialmente fibras (fibras celulósicas de origen natural - como las maderas resinosas o caducifolias - o sintéticas o mezclas), una carga tal como la que se define más adelante en el presente documento, y una proporción adecuada de agua.

20 Se forma generalmente una pasta espesa o "thick stock" que se diluye con agua para dar una pasta diluida o "thin stock". Esta pasta se somete a diversas adiciones de aditivos, como diversos polímeros, a fin de mejorar las condiciones de floculación y, por tanto, de formación de la hoja, de retención de la carga, y de drenaje del agua bajo la tela. El medio acuoso, que contiene una fracción de la carga inicial, que se drena al vacío bajo la tela se denomina "aguas blancas". La hoja se somete a continuación a diversos tratamientos, entre los cuales una operación importante que se denomina estucado. Durante esta operación de estucado, se sabe que existen pérdidas de baño de estucado y de papel estucado. Este papel estucado se recicla como una carga de masa y se denomina "recortes del estucado".

25 La invención se refiere más particularmente al tratamiento, mediante una combinación de uno o más donantes de iones  $H_3O^+$  de medianamente fuertes a fuertes y un medio gaseoso activo, de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural tal como el carbonato de calcio natural, o cualquier pigmento que contenga carbonato de calcio natural combinado con otros minerales. En efecto, es lógico que el carbonato de calcio natural pueda ser mezclado con minerales inertes con respecto a donantes de iones  $H_3O^+$  de medianamente fuertes a fuertes bien conocidos en la industria del papel.

30 Las aplicaciones de la invención son en particular en la industria del papel, con la obtención en particular de propiedades iguales o mejores de la hoja y, especialmente, de opacidad y de blancura, aunque también una reducción de su peso para un espesor dado. Esta reducción del peso del papel para un espesor constante de la hoja con conservación o mejora de las propiedades de la hoja se denominará propiedad de volumen ("bulk") en lo sucesivo en la presente solicitud.

Una aplicación particular e interesante de la invención se refiere, a título naturalmente no limitante, a la mejora de las propiedades cuando se usa una impresión digital tal como una impresión por chorro de tinta sobre papel no estucado sino cargado con el pigmento tratado de acuerdo con la invención o también sobre papel tratado en su superficie o también estucado usando los pigmentos de acuerdo con la invención.

40 En este campo particular de la impresión por chorro de tinta, aunque no limitante, la invención se refiere a la preparación de composiciones cuya carga presenta simultáneamente una característica de granulometría elevada, más gruesa y una superficie específica elevada.

Otra aplicación particular de la invención es el campo de las pinturas.

45 Así, el fin principal de la invención es reducir el peso del papel para una dimensión dada manteniendo idénticas o, incluso, mejorando las propiedades de dicho papel.

La reducción del peso del papel para un espesor dado es muy interesante por razones de transporte y especialmente de coste de gastos postales, así como por razones medioambientales, en particular el ahorro de materiales naturales y de recursos energéticos.

50 Así, la patente WO 92/06038, cuyo fin es mejorar la opacidad y la blancura del papel que contiene el agente de volumen ("bulk") en la hoja, o bien estucado con un baño que contiene tal agente, propone una solución que no permite un ahorro de energía.

Las propiedades de opacidad y de mejor blancura se obtienen mediante un proceso muy complejo que se produce durante la formación de la hoja de papel. Como se sabe, la hoja se forma sobre la tela mediante floculación o aglomeración o entrelazamiento de diversos constituyentes de la pasta y, particularmente, al nivel de las fibras o sus fibrillas. Esta "aglomeración" es favorecida por el drenaje del agua que se aspira bajo la tela. Algunos de estos fenómenos físico-químicos pueden aparecer ya, particularmente, a nivel de la caja de admisión ("headbox"), o al menos ciertas transformaciones o interacciones pueden aparecer ya, que favorecen determinadas propiedades sobre la tela y más allá.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el solicitante considera que la carga, según el tratamiento al que se haya sometido o no, va a interactuar de forma diferente con las fibrillas y las fibras. La invención se basa en un tratamiento particular que, en este contexto, conduce a una propiedad de volumen ("bulk"), es decir, una buena interacción con la red de fibras. Como se indica también en el documento WO92/06038, el volumen ("bulk") se traduce en una mejor dispersión de la luz por la hoja.

No obstante, el problema es complicado por el hecho de que una solución para obtener volumen ("bulk"), que es aumentar el volumen de los poros internos del papel (WO96/32449, página 2, líneas 15 y siguientes), retarda el drenaje del agua y retarda, por tanto, el proceso de fabricación del papel, mientras que la tendencia es hacia máquinas cada vez más rápidas.

La invención también mejora enormemente la propiedad final de abrasividad del pigmento durante la fabricación del papel, es decir, permite disminuir la abrasión del tamiz metálico o polimérico usado y la abrasividad del pigmento durante el estucado del papel, es decir, permite disminuir la abrasión de la cuchilla usada. La patente WO 96/32449 subraya la importancia de esta propiedad, indicando que el pigmento  $TiO_2$  es un buen agente de volumen ("bulk"), pero es demasiado abrasivo, página 1, línea 35 y siguientes (y, además, caro). Por último, la presente invención proporciona igualmente la posibilidad de mantener la rigidez de un papel de peso reducido de papel en aplicaciones específicas como la fabricación de sobres.

Como se ha indicado anteriormente, y como se confirma con detalle en las patentes WO96/32448 y WO 96/32449, se conocen dos tipos principales de carbonato de calcio, uno natural y otro sintético.

El carbonato de calcio sintético o "PCC" se obtiene de modo conocido mediante la reacción de cal viva o calcinada (apagada) con  $CO_2$ ; se obtiene así un carbonato de calcio sintético que, según las condiciones de la reacción, se presenta en diversas formas tales como agujas u otras formas cristalinas. Existen numerosas patentes que tratan de la síntesis del PCC.

Como referencia puramente documental, la patente US 5.364.610 describe un procedimiento de fabricación de carbonato de calcio para obtener un PCC con formas escalenoédricas. Este describe como técnica anterior procedimientos de obtención mediante carbonatación con  $CO_2$ . Se indica que el PCC confiere al papel mejores propiedades, particularmente de blancura. Los presentes autores pueden citar también la patente US 5.075.093.

También es bien conocido que el PCC puede proporcionar volumen ("bulk") que incluye las interacciones que debilitan la red de fibras. La patente WO93/06038 citada anteriormente describe además un procedimiento de carbonatación de la cal para obtener un PCC que posee propiedades de volumen ("bulk").

Por el contrario, el carbonato natural no confiere esta propiedad, cuando sería evidentemente muy interesante obtenerla sin que la industria se vea obligada a usar un carbonato sintético.

Existe, por tanto, una importante necesidad dirigida a la obtención, a partir de carbonatos naturales, de propiedades de volumen (bulk") o interacciones favorables para las propiedades de superficie. Asimismo, ha sido totalmente sorprendente, ya que el PCC ejerce una interacción desfavorable sobre la fuerza de la red de fibras, que el nuevo pigmento de acuerdo con la invención no solo confiere las mismas propiedades que el PCC sino que conserva también las propiedades ventajosas del carbonato de calcio natural.

De modo sorprendente, se ha desarrollado un pigmento con propiedades sinérgicas ideales.

Ya habían sido propuestos diversos tratamientos por la industria en cuestión.

La patente WO 96/32448 describe un procedimiento de tratamiento de la dispersión de carbonato de calcio (designada mediante el término "suspensión" en la industria en cuestión), con una baja concentración de carbonato (de un 1 a un 30 % de materia sólida) mediante el poliDIMDAC (homopolímero de dimetilalil amonio) que es un agente de agregación catiónico de bajo peso molecular, de 10000 a 500000, para obtener volumen ("bulk"). Esta patente utiliza tanto el PCC como el carbonato natural molido, conocido mediante el término G(N)CC (o "ground natural calcium carbonate") o, incluso, mezclas de los mismos. Este procedimiento es fundamentalmente una floculación, una agregación de partículas pequeñas sobre las más gruesas, y la propiedad de interacción con las fibras se obtiene principalmente mediante la granulometría únicamente gruesa de las partículas. Las propiedades

físicas del papel, por tanto, se ven negativamente afectadas cuando disminuye su peso.

La patente WO 96/32449 describe prácticamente las mismas enseñanzas. El fin es obtener la agregación selectiva de partículas finas y ultrafinas, mediante un agente de agregación que presenta una carga eléctrica opuesta a la carga eléctrica global de la carga.

- 5 La patente US 4.367.207, citada en la patente WO 92/06038, describe un procedimiento de tratamiento de  $\text{CaCO}_3$  con  $\text{CO}_2$  en presencia de un electrolito de tipo organopolifosfonato aniónico, si bien su fin es únicamente obtener una suspensión de carbonato finamente dividido.

10 La patente EP 0 406 662 describe un procedimiento de fabricación de carbonato sintético de acuerdo con el cual se efectúa una premezcla de  $\text{CaCO}_3$  de tipo aragonita con la cal, y después se añade a esta suspensión un "derivado del ácido fosfórico" tal como el ácido fosfórico o sales del mismo, o diversos fosfatos, véase la página 4, líneas 17 y siguientes, y, por último, se introduce el  $\text{CO}_2$  para efectuar la carbonatación convencional. El fin de esta patente es obtener específicamente un PCC con un tamaño de partícula grande y una forma cristalina particular (acicular), cuya producción industrial no se conocía. Esta patente cita como técnica anterior otras patentes relativas al procedimiento de fabricación de PCC mediante carbonatación, como mejoras que consisten en la introducción de  $\text{CO}_2$  en etapas sucesivas o la adición antes de la reacción de centros de nucleación correspondientes a la forma cristalina buscada. El ácido fosfórico se usa en esta patente EP 0 406 662 con el fin de formar, página 4, líneas 46 y siguientes, específicamente la forma aragonita mediante un compuesto no identificado del tipo "ácido fosfórico calcio" que sirve de nuevos centros de nucleación para la forma cristalina buscada (línea 52, línea 55).

20 Las aplicaciones del carbonato obtenido se indican en la página 5, líneas 2 y siguientes. Entre otras propiedades de aislamiento y similares, el carbonato es útil en la industria del papel para permitir la incorporación de cantidades superiores de materia mineral en el papel, lo que produce papeles de interior incombustibles. No se menciona ninguna propiedad tal como la opacidad del papel, su brillo o el volumen ("bulk") en esta patente, luego este no es claramente su objeto. El único ejemplo de aplicación se refiere además a una composición de carbonato / resina.

Se conocen también procedimientos para conferir propiedades particulares al carbonato.

25 Se pueden citar, entre otros, la obtención de propiedades de resistencia a los ácidos, que son útiles cuando el carbonato se usa como carga en un proceso de fabricación de papel por vía ácida, que es una de las vías convencionales de la industria del papel. Así, la patente US 5.043.017 describe la estabilización del carbonato de calcio y, en particular, del PCC (columna 1, línea 27), por acción de un agente quelante del calcio, como el hexametáfosfato de calcio, y de una base conjugada que puede ser una sal de metal alcalino de un ácido débil (fosfórico, cítrico, bórico, acético...). Este documento se remite a la técnica anterior en la que el hexametáfosfato de sodio se usa como dispersante, o de acuerdo con el cual se usa una sal de ácido débil tras la carbonatación "primaria", en la producción de PCC o, por el contrario en la primera etapa de la producción. Este documento cita igualmente la patente US 4.219.590 que describe un procedimiento para mejorar el carbonato de calcio seco mediante un tratamiento con un "gas ácido, anhidro, totalmente seco". De hecho, en este documento se trata de mejorar el tratamiento de superficie ya conocido, que se efectuaba mediante un ácido graso, o una resina ácida, y similares (columna 1, línea 17). Este documento trata el carbonato con los vapores de ebullición del ácido fosfórico, clorhídrico, nítrico, cáprico, acrílico, o de cloruros o fluoruros de aluminio, o de ácido fumárico, etc. El fin es dividir las partículas de carbonato en partículas finas (columna 2, líneas 65 y siguientes). El documento preconiza el uso de HF,  $\text{SO}_2$ , o anhídrido fosfórico, y el único ejemplo está dirigido al empleo de HF o de tetracloruro de titanio (este último mejorando la opacidad del papel, véase la columna 3, líneas 12 y siguientes).

Se conoce también la patente US 5.230.734 que usa  $\text{CO}_2$  para producir un carbonato de Ca-Mg.

La patente WO 97/08247 describe una formulación de carbonato igualmente para papel obtenido mediante una vía con ácidos débiles. El carbonato se trata con una mezcla de base débil y ácido débil, entre los cuales están el ácido fosfórico, uno de los dos agentes que deben derivarse de un ácido orgánico.

- 45 La patente WO 97/14847 describe igualmente un carbonato resistente a los ácidos, para el papel, y que se trata con una mezcla de dos ácidos débiles para "inactivar" la superficie del carbonato.

50 La patente WO 98/20079 describe también un procedimiento para convertir un carbonato resistente a los ácidos, en particular un PCC, mediante la adición de silicato de calcio y de un ácido débil o de un alumbre. Este documento cita como técnica anterior la patente US 5.164.006 que usa un tratamiento con  $\text{CO}_2$  a fin de obtener propiedades de resistencia al medio ácido. Sin embargo, la adición de productos como el cloruro de Zn es, por tanto, necesaria aunque no cumplan las normas ambientales. Además, el pigmento de acuerdo con la invención no es resistente a los ácidos y su reactividad inesperadamente positiva, permite obtener una buena interacción con las fibras.

5 La industria en cuestión ha buscado, desde hace décadas, mejorar las propiedades del carbonato natural y/o producir carbonatos sintéticos PCC que presenten propiedades específicas. Entre estas investigaciones figuran ciertos intentos relativos al volumen ("bulk"), pero se observa que no hay ninguna referencia al uso de CO<sub>2</sub>. Este gas está reservado para los tratamientos destinados a conferir propiedades antiácido, sin ninguna relación con el volumen ("bulk"), o la producción del PCC mediante carbonatación. También se han asociado el ácido fosfórico y el CO<sub>2</sub>, pero solamente para mejorar la producción del PCC.

De hecho, teniendo en cuenta las mejores propiedades conferidas por el PCC, la industria ha tratado sobre todo de producir carbonatos sintéticos que presenten propiedades cada vez más mejoradas. Un mérito de la invención es haber intentado trabajar tomando como base los carbonatos naturales.

10 Se han desarrollado suspensiones acuosas de uno o más pigmentos, cargas o minerales que contienen opcionalmente un agente polimérico dispersante como estabilizante de reología de la suspensión, permitiendo dichos pigmentos la reducción del peso del papel a superficie constante.

Estas suspensiones acuosas se caracterizan por que:

15 a) contienen un carbonato natural y el producto o productos de reacción de dicho carbonato con CO<sub>2</sub> gaseoso y el producto o productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de medianamente fuertes a fuertes, y

b) tienen un pH superior a 7,5, medido a 20 °C.

20 Se caracterizan también por que el pigmento, la carga o el mineral tiene una superficie específica BET, medida de acuerdo con la norma ISO 9277, comprendida entre 5 m<sup>2</sup>/g y 200 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 20 m<sup>2</sup>/g y 80 m<sup>2</sup>/g y, más preferentemente, entre 30 m<sup>2</sup>/g y 60 m<sup>2</sup>/g.

De modo particular, las suspensiones acuosas se caracterizan por que el pigmento, la carga o el mineral presenta las características siguientes:

- un diámetro medio de grano, medido mediante el método de sedimentación en un aparato Sedigraph 5100@ comprendido entre 50 y 0,1 micrómetros.

25 - y una superficie específica BET, medida de acuerdo con la norma ISO 9277, comprendida entre 15 y 200 m<sup>2</sup>/g.

De modo aún más particular, se caracterizan por que el pigmento, la carga o el mineral presenta las características siguientes:

- un diámetro medio de grano, medido mediante el método de sedimentación en un aparato Sedigraph 5100@ comprendido entre 25 y 0,5 micrómetros y, aún más particularmente, entre 7 y 0,7 micrómetros.

30 - y una superficie específica BET, medida de acuerdo con la norma ISO 9277, comprendida entre 20 y 80 m<sup>2</sup>/g y, aún más particularmente, entre 30 y 60 m<sup>2</sup>/g.

Los pigmentos o cargas en estado seco tales como un carbonato de calcio natural o cualquier pigmento que contenga carbonato de calcio natural, se obtienen mediante secado de tales suspensiones acuosas, realizándose este secado mediante el uso de dispositivos de secado bien conocidos por el experto en la materia.

35 La invención se refiere también al tratamiento de pigmentos o cargas, en suspensión acuosa, tales como un carbonato de calcio natural, o cualquier pigmento que contenga carbonato de calcio natural, o mezclas de los mismos, comprendidos con otras cargas y pigmentos que no contienen iones carbonato; a las composiciones que los contienen y a sus aplicaciones en la industria del papel, especialmente para obtener una buena propiedad de volumen ("bulk"); y a los papeles así cargados o estucados.

40 Más concretamente, una suspensión acuosa de pigmentos, cargas o minerales puede contener un agente polimérico dispersante como estabilizante de reología de la suspensión y que comprende un carbonato natural, tal como, por ejemplo, un carbonato de calcio natural o la dolomita, tratado en combinación con uno o más donantes de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de medianamente fuertes a fuertes, y CO<sub>2</sub> gaseoso.

45 Se puede citar, a modo de ejemplo, los diferentes carbonatos naturales obtenidos a partir de tiza, concretamente tiza de Champagne, calcita o mármol, y mezclas de los mismos con talco, caolín y/o dolomita, y/o hidróxidos de aluminio, y/u óxido de titanio, óxido de magnesio, y óxidos e hidróxidos similares conocidos en la industria en cuestión.

## ES 2 600 303 T3

En la presente solicitud, estas diferentes cargas y mezclas de cargas o cargas mixtas se reagruparán por comodidad bajo el término general "cargas" salvo que sea necesaria la mención más precisa de una carga o de una categoría de cargas.

5 El ácido usado será cualquier ácido de medianamente fuerte a fuerte, o cualquier mezcla de tales ácidos, que genere iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en las condiciones del tratamiento.

De acuerdo con una realización igualmente preferente, el ácido fuerte se selecciona entre los ácidos que tienen un pKa inferior o igual a cero a 22 °C y, más en particular, se selecciona entre el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y mezclas de los mismos.

10 De acuerdo con una realización igualmente preferente, el ácido medianamente fuerte se selecciona entre los ácidos que tienen un pKa comprendido entre 0 y 2,5 inclusive, a 22 °C y, más en particular, se selecciona entre  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ácido oxálico o mezclas de los mismos. Se pueden citar en particular, como ejemplo, el pKa1 del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  igual a 2,161 (Römpf Chemie, Edition Thieme).

De acuerdo con una realización igualmente preferente, el ácido o los ácidos medianamente fuertes se pueden mezclar con el ácido o los ácidos medianamente fuertes.

15 De acuerdo con la invención, la cantidad en moles de donantes de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  medianamente fuertes a fuertes con respecto al número de moles de  $\text{CaCO}_3$  está comprendida en total entre 0,1 y 2, preferentemente entre 0,25 y 1.

De acuerdo con la invención, el procedimiento de tratamiento de los pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural, se caracteriza por que dicho pigmento se trata con una combinación de uno o más donantes de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de medianamente fuertes a fuertes y  $\text{CO}_2$  gaseoso.

20 De modo preferente, este procedimiento de acuerdo con la invención de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante, se caracteriza por que está constituido por las 3 etapas siguientes:

a) El tratamiento con el donante o los donantes de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de medianamente fuertes a fuertes

25 b) El tratamiento con  $\text{CO}_2$  gaseoso, ya sea este tratamiento parte integrante de la etapa a), ya se efectúe paralelamente a la etapa a) o ya se efectúe tras la etapa a)

c) El aumento del pH, medido a 20 °C, por encima de 7,5, en un intervalo de tiempo después del final de las etapas a) y b) comprendido entre 1 hora y 10 horas, preferentemente entre 1 hora y 5 horas sin la adición de una base, o inmediatamente después del final de las etapas a) y b) con la adición de una base, siendo la etapa c) la última etapa del procedimiento.

30 De modo aún más preferente, el  $\text{CO}_2$  gaseoso procede de una alimentación de  $\text{CO}_2$ , o bien de una recirculación de  $\text{CO}_2$ , o bien de la adición en continuo del mismo donante de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de medianamente fuerte a fuerte que el que se ha usado en la etapa a) del tratamiento o, incluso, de otro donante de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de medianamente fuerte a fuerte o, incluso, de una sobrepresión de  $\text{CO}_2$  y, preferentemente, de una sobrepresión comprendida entre  $0,05 \times 10^5$  Pa y  $5 \times 10^5$  Pa. Con respecto a esto, cabe señalar que el tanque de tratamiento, lleno de cargas que tienen un peso

35 específico del orden de 1 a 2, puede alcanzar una altura de, por ejemplo, 20 metros y, de este modo, crear la sobrepresión de  $\text{CO}_2$  que puede llegar a varios miles de pascales y, particularmente, hasta  $5 \times 10^5$  Pa cerca del fondo del tanque o en un tanque cerrado.

De acuerdo con una realización preferente, las etapas a) y b) se pueden repetir varias veces.

40 Asimismo, de acuerdo con una realización preferente, el pH, medido a 20 °C, está comprendido entre 3 y 7,5 durante las etapas a) y b) del tratamiento, y la temperatura del tratamiento está comprendida entre 5 °C y 90 °C y, preferentemente, entre 45 °C y 60 °C.

45 De acuerdo con una realización preferente, entre una hora y diez horas y, más particularmente, entre una hora y cinco horas después del final del tratamiento, el pH es superior a 7,5 a temperatura ambiente, y esto sin la adición de una base cualquiera. Si se añade una base cualquiera, el pH aumenta entonces inmediatamente. Además, cabe señalar que tras varios días no se observa ninguna resistencia a los ácidos.

50 El procedimiento de tratamiento de los pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante de acuerdo con la invención, se caracteriza por que la concentración de  $\text{CO}_2$  gaseoso en la suspensión es, en volumen, tal que la relación (volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso) está comprendida entre 1 : 0,05 y 1 : 20 con dicha relación comprendida entre 1 : 1 y 1 : 20 en la etapa a) y entre 1 : 0,05 y 1 : 1 en la etapa b).

De modo totalmente preferente, la concentración de CO<sub>2</sub> gaseoso en la suspensión es, en volumen, tal que la relación (volumen de la suspensión : volumen de CO<sub>2</sub> gaseoso) está comprendida entre 1 : 0,05 y 1 : 5 con dicha relación comprendida entre 1 : 0,5 y 1 : 10 en la etapa a) y entre 1 : 0,05 y 1 : 1 en la etapa b).

El CO<sub>2</sub> gaseoso se puede dosificar en forma líquida o anhidra.

- 5 De modo igualmente preferente, la duración de la etapa b) del tratamiento es de 0 horas a 10 horas y, preferentemente, de 2 horas a 6 horas.

10 El procedimiento de tratamiento, de acuerdo con la invención, se pone en práctica en fase acuosa (suspensión) a concentraciones bajas de materia seca, de medianamente fuertes o fuertes, aunque también se puede poner en práctica para mezclas de suspensiones constituidas por estas diferentes concentraciones. Preferentemente, el contenido de materia seca está comprendido entre un 1 % y un 80 % en peso.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el solicitante cree que el CO<sub>2</sub> gaseoso desempeña, entre otros, el papel de regulador del pH y regulador de la adsorción / desorción.

15 La suspensión acuosa de carga se puede incorporar en el proceso de fabricación de la hoja de papel, cartón o análogo al nivel de la preparación de la pasta espesa, o de la pasta diluida, o a estos dos niveles en función del proceso de fabricación del papel. La carga se introduce, de hecho, en una o varias veces de acuerdo con las recomendaciones habituales de los fabricantes de papel.

La carga tratada de acuerdo con la invención presenta también un gran interés tras la formación de la hoja, y se puede incorporar particularmente la carga de acuerdo con la invención en las aguas blancas recicladas, o en los "recortes del estucado" también reciclados.

- 20 De modo alternativo, se puede aplicar también el tratamiento de acuerdo con la invención a las aguas blancas o a los "recortes del estucado" reciclados; en cuyo caso se trata el medio reciclado según las etapas del procedimiento de acuerdo con la invención, tal como se ha indicado anteriormente.

La invención se aplica a la fabricación de papel obtenido a base de fibras de celulosa de origen maderero, como a base de maderas resinosas o maderas caducifolias.

- 25 La invención se aplica también al papel obtenido a partir de fibras que no proceden de la madera sino, por el contrario, de fibras sintéticas.

La invención se refiere también a los procedimientos de fabricación del papel, cartón o análogos así modificados a fin de integrar el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar, no obstante, su alcance.

- 30 Se han efectuado una serie de ensayos para suspensiones con bajo contenido de materia sólida, es decir, del orden de un 30 % como máximo, y otra serie de ensayos para suspensiones con alto contenido de materia sólida, es decir, hasta aproximadamente un 80 %.

35 Los contenidos elevados son de gran interés en la industria en cuestión, si bien presentan problemas particulares de viscosidad. Por tanto, con frecuencia es necesario, si bien de manera facultativa, añadir un dispersante que puede presentar inconvenientes en el proceso (interferencia del dispersante debido a reacciones de competición en términos de fenómenos de adsorción sobre la superficie del carbonato o de otros tipos de cargas).

#### **Ejemplo 1:**

Este ejemplo ilustra la invención y se refiere al tratamiento de suspensiones con bajo contenido de materia seca.

40 Para tal fin, en todos los ensayos del ejemplo 1 relativos a las suspensiones acuosas con bajo contenido de materia seca, se prepara el CaCO<sub>3</sub> o la mezcla de minerales que contienen carbonato de calcio, en forma de una suspensión ("slurry") cuyo contenido de materia sólida o seca varía entre un 5 % y un 30 % en peso, o en forma de una torta de filtración, o en forma de un polvo seco, en un reactor apropiado y, en caso de que sea necesario, se diluye hasta el contenido deseado de materia sólida usando agua desmineralizada o agua de grifo.

45 Para el ensayo relativo a la suspensión acuosa con un contenido medio de materia seca, se prepara el CaCO<sub>3</sub> en forma de una suspensión ("slurry") cuyo contenido de materia sólida o seca varía es del orden de un 45 % en peso.

## ES 2 600 303 T3

Para todos los ensayos, se utiliza un reactor de vidrio de 1 litro o 10 litros o un depósito de plástico de 100 litros o un tanque de 40 m<sup>3</sup> provisto de un agitador de tipo rotor/estator así como un agitador de alta velocidad que lleva un disco rotatorio con un diámetro de 50 mm para los reactores de 1 litro y 10 litros o de 200 mm para el depósito de plástico de 100 litros o de 1500 mm para el tanque de 40 m<sup>3</sup>.

- 5 Para determinados ensayos cuyos detalles se darán en los ejemplos que siguen, se usa un mezclador de lecho fluidizado de 6 litros o de 600 litros de tipo Lödige.

Tras un mezclado homogéneo, se ajusta la suspensión o "slurry" a la temperatura correspondiente del ensayo.

- 10 A continuación se añade un donante de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de medianamente fuerte a fuerte, preferentemente seleccionado entre H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ácido oxálico o mezclas de los mismos, en forma de una solución con una concentración comprendida entre un 1 % y un 85 % en peso, durante un periodo de tiempo específico. Las desviaciones se describen a continuación.

Se añade o se introduce el CO<sub>2</sub> por el fondo del recipiente o mediante una lanza sumergida desde arriba hacia el fondo del recipiente, durante el periodo de tiempo que se indica más adelante.

- 15 El control es un papel fabricado en paralelo del mismo modo, con la misma cantidad de carga no tratada a 75 g/m<sup>2</sup> y con el mismo lote de celulosa.

### Ensayo n.º 1

- 20 Se diluyen 5 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 µm, medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, en forma de torta de filtración, hasta la obtención de una suspensión con una concentración de materia seca del 10 % en peso, con agua destilada, en el depósito de 100 litros. Seguidamente se trata la suspensión así formada con ácido sulfúrico en solución al 10 % en peso correspondiente a 0,20 moles de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por mol de CaCO<sub>3</sub>, a 20 °C y con agitación durante 2 minutos a 500 r.p.m. Al cabo de 15 minutos, se burbujea CO<sub>2</sub> con una sobrepresión de 0,05 x 10<sup>5</sup> Pa a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de CO<sub>2</sub> gaseoso sea igual a aproximadamente 1 : 0,15.

- 25 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel que contienen, como carga, la suspensión de carbonato de calcio que se va a ensayar.

- 30 Para tal fin, se elaboran las páginas de papel a partir de una pulpa o pasta de celulosa de grado SR 23 que contiene una pasta al sulfato de madera y fibras constituidas por un 80 % de abedul y un 20 % de pino. Se diluyen 45 g secos de esta pulpa o pasta en 10 litros de agua en presencia de aproximadamente 15 g secos de la composición de cargas que se va a ensayar para obtener experimentalmente un contenido de carga de un 20 % más o menos un 0,5 %. Al cabo de 15 minutos de agitación, y la adición de un 0,06 % en peso seco con respecto al peso seco del papel, de un agente de retención de tipo poliácilamida, se forma una hoja con un gramaje igual a 75 g/m<sup>2</sup> y cargada hasta (20 ± 0,5 %). El dispositivo usado para formar la hoja es un sistema Rapid-Köthen modelo 20.12 MC de la empresa Haage.

- 35 Las hojas así formadas se secan durante 400 segundos a 92 °C y a un vacío de 0,94 x 10<sup>5</sup> Pa. El contenido de carga se controla mediante el análisis de las cenizas.

Se mide el espesor de la hoja así formada.

El espesor del papel o de la hoja de cartón representa la distancia perpendicular entre las dos superficies paralelas.

- 40 Las muestras se acondicionan durante 48 horas (norma alemana DIN EN 20187).

Esa norma señala que el papel es una sustancia higroscópica y, como tal, presenta la característica de ser capaz de adaptar su contenido de humedad a fin de hacerlo apropiado con respecto al del aire ambiental. La humedad se absorbe cuando el aire ambiental experimenta un aumento de humedad y, al contrario, se libera cuando el aire ambiental experimenta una disminución de humedad.

- 45 Incluso si la humedad relativa se mantiene en un nivel constante, el contenido de humedad del papel no permanece siempre igual si la temperatura no se mantiene constante dentro de ciertos límites. Cuando se produce un aumento o una disminución del contenido de humedad, se modifican las propiedades físicas del papel.

- 50 Por esta razón, se han de acondicionar las muestras durante al menos un periodo de 48 horas, hasta que se alcanza el equilibrio. Las muestras se ensayan también en condiciones climáticas idénticas. El clima de ensayo para el papel se ha establecido de modo que se corresponda con los datos siguientes:



## ES 2 600 303 T3

Humedad relativa 50 % ( $\pm 3$ )  
Temperatura 23 °C ( $\pm 1$ )

5 El espesor se determina de acuerdo con la norma alemana DIN EN 20534 usando un micrómetro cuya impresión de ensayo ("test print") es de 10 N/cm<sup>2</sup>. El resultado de ensayo se determina mediante un cálculo de la media de 10 mediciones. El resultado se expresa en micrómetros.

El control es un papel fabricado en paralelo del mismo modo, con la misma cantidad de carga, si bien no tratada, a 75 g/m<sup>2</sup> y con el mismo lote de celulosa.

Los resultados son:

a) Para el pigmento

10 5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,6, lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 112  $\mu\text{m}$  a 75 g/m<sup>2</sup>.

15 - Para la muestra de ensayo: 120  $\mu\text{m}$  a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 112  $\mu\text{m}$  da 70 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 112  $\mu\text{m}$ , se ganan 5 g/m<sup>2</sup> o un 6,6 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 2:

20 En el reactor de 10 litros de vidrio y con agitación, se tratan 3 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de una torta de filtración de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 10 % en peso y a una temperatura de 20 °C, con ácido fosfórico en solución al 10 % en peso que corresponde a 0,15 moles de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por mol de CaCO<sub>3</sub>.  
25 Seguidamente, se burbujea en la suspensión CO<sub>2</sub> con una sobrepresión de aproximadamente 0,1 x 10<sup>5</sup> Pa durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de CO<sub>2</sub> gaseoso sea igual a aproximadamente 1 : 0,1. Inmediatamente después de la producción, al igual que tras 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas y 5 horas, se mide el valor del pH. Se forman hojas a partir de la suspensión con bajo contenido de materia seca. Con un 0,53 % en peso, con respecto al peso del pigmento seco, de una gente dispersante de tipo poliácrlato de sodio, con viscosidad específica igual a 0,75, es posible elevar la concentración de materia seca hasta un valor del 47 % en peso.  
30

La viscosidad específica de los agentes dispersantes aniónicos, en los ejemplos, y que lleva como símbolo la letra griega "Eta" se determina de la siguiente manera: se prepara una solución del polímero, neutralizada al 100 % para la medición con una solución de hidróxido sódico (pH 9), mediante disolución de 50 g, con respecto al peso de polímero seco, en 1 litro de agua destilada que contiene 60 g de NaCl. A continuación, con un viscosímetro capilar que presenta una constante de Baumé de 0,000105 en un baño calefactor termoestabilizado a 25 °C, se mide el tiempo que es necesario para que un volumen exactamente definido de la solución de polímero alcalina pase a través del capilar y se compara con el tiempo durante el cual el mismo volumen de la solución con 60 g de NaCl/litro pasa a través del capilar.  
35

Es posible definir la viscosidad específica "Eta" de la siguiente manera:

$$\text{Eta} = \frac{\text{tiempo de paso de la solución de polímero} - \text{tiempo de paso de la solución de NaCl}}{\text{tiempo de paso de la solución de NaCl}}$$

40

Los mejores resultados se obtienen si el diámetro del capilar se selecciona de tal modo que el tiempo requerido para la solución de polímero menos el tiempo requerido para la solución que solo contiene NaCl se encuentra entre 90 y 100 segundos.

## ES 2 600 303 T3

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75 g/m<sup>2</sup> y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

- 5 3 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,5 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.
- 10 - Para la muestra de ensayo: 123 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 68,9 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se reduce el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 6,1 g/m<sup>2</sup> o un 8,8 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Se efectúan también mediciones de la opacidad y de la blancura de las hojas previamente formadas.

- 15 La opacidad se mide sobre las hojas como el índice de translucidez del papel mediante un espectrofotómetro de tipo Data Color Elrepho 2000 de acuerdo con la norma DIN 53 146.

La blancura del papel se mide de acuerdo con la norma ISO denominada Brillo R 457, sobre el filtro Tappi, usando luz ultravioleta, por medio de un espectrofotómetro de tipo Data Color Elrepho 2000. La medición se efectúa sobre una pila de 10 hojas a fin de evitar la influencia de la translucidez.

Los resultados obtenidos mediante el método descrito anteriormente son:

- 20 - Blancura de la muestra de ensayo de acuerdo con la invención: 89,6  
- Opacidad de la muestra de ensayo de acuerdo con la invención: 89,4  
- Blancura de la muestra de control (no tratada): 88,4  
- Opacidad de la muestra de control (no tratada): 86,4

### Ensayo n.º 3:

- 25 En el reactor de vidrio se tratan 75 g, calculados sobre la base del pigmento seco, de una torta de filtración de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 µm, medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 10 % en peso y a una temperatura de 20 °C, con ácido fosfórico en solución al 10 % en peso que corresponde a 0,25 moles de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por mol de CaCO<sub>3</sub>. Seguidamente, se burbujea CO<sub>2</sub> a través de la suspensión a presión atmosférica durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión :  
30 volumen de CO<sub>2</sub> gaseoso sea igual a aproximadamente 1 : 0,05.

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75 g/m<sup>2</sup> y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

35 a) Para el pigmento:

5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,7 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- 40 - Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

## ES 2 600 303 T3

- Para la muestra de ensayo: 119  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 113  $\mu\text{m}$  da 71,1  $\text{g}/\text{m}^2$ .

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113  $\mu\text{m}$ , se ganan 3,9  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 5,2 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 4:

5 Se trata 1 kg, calculado sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio de tipo mármol finlandés, con una granulometría tal que el 63 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, molido por vía húmeda a un 75 % de concentración de materia seca mediante el uso de un 0,55 % en peso de un poliacrilato de sodio, que tiene una viscosidad específica de 0,54, diluido a una concentración de la suspensión de materia seca del 45 % en peso y a una temperatura de 20 °C, con  
10 ácido fosfórico en solución al 10 % en peso que corresponde a 0,15 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ . Seguidamente, se burbujea en la suspensión  $\text{CO}_2$  con una sobrepresión de aproximadamente 0,1 x 10<sup>5</sup> Pa durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1 : 0,1.

15 El producto se tamiza y después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ . Se mide el espesor, también con el mismo método que el del ensayo n.º 1, y los resultados se comparan seguidamente con respecto al uso del producto de carbonato de calcio no tratado con una granulometría tal que el 63 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics.

Los resultados son:

20 a) Para el pigmento:

2 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,6 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel

las mediciones del espesor son:

25 - Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 116  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 113  $\mu\text{m}$  da 72,9  $\text{g}/\text{m}^2$ .

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113  $\mu\text{m}$ , se ganan 2,1  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 2,8 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 5:

30 En el reactor de vidrio se tratan 75 g, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 10 % en peso y a una temperatura de 35 °C, con ácido fosfórico en solución al  
35 10 % en peso que corresponde a 0,15 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ . Seguidamente, se burbujea  $\text{CO}_2$  a través de la suspensión a presión atmosférica durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1 : 0,05.

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

40 a) Para el pigmento:

5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,8 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

## ES 2 600 303 T3

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 118  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 113  $\mu\text{m}$  da 71,8  $\text{g}/\text{m}^2$ .

5 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113  $\mu\text{m}$ , se ganan 3,2  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 4,2 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 6:

10 En el reactor de vidrio se tratan 75 g, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 10 % en peso y a una temperatura de 45 °C, con ácido fosfórico en solución al 10 % en peso que corresponde a 0,30 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ . Seguidamente, se burbujea  $\text{CO}_2$  en la suspensión a presión atmosférica durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1: 0,05.

15 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

4 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,9 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

20 b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 118  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 113  $\mu\text{m}$  da 71,8  $\text{g}/\text{m}^2$ .

25 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113  $\mu\text{m}$ , se ganan 3,2  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 4,2 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 7:

30 En el reactor de vidrio se tratan 36 g, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio de tipo mármol finlandés, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, al 21,6 % en peso, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 4,8 % en peso (es decir, más diluida) y a una temperatura de 35 °C, con ácido fosfórico en solución al 5 % en peso que corresponde a 0,32 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ . Seguidamente, se burbujea  $\text{CO}_2$  en la suspensión a presión atmosférica durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1: 0,05.

35 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

6 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,5 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

40 b) Para el papel:

## ES 2 600 303 T3

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$

- Para la muestra de ensayo: 121  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 113  $\mu\text{m}$  da 70,0  $\text{g}/\text{m}^2$ .

5 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113  $\mu\text{m}$ , se ganan 5  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 6,6 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 8:

10 En el reactor de vidrio se tratan 3750 g, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio de tipo mármol finlandés, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, al 75,0 % en peso, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 20 % en peso y a una temperatura de 60 °C, con ácido fosfórico en solución al 5 % en peso que corresponde a 0,5 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ . Seguidamente, se burbujea  $\text{CO}_2$  en la suspensión a presión atmosférica durante 2 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1: 0,1.

15 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

6 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,8 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

20 b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 132  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 113  $\mu\text{m}$  da 64,2  $\text{g}/\text{m}^2$ .

25 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113  $\mu\text{m}$ , se ganan 10,8  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 14,4 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 9:

30 En el reactor de vidrio se tratan 36 g, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio de tipo mármol finlandés, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, al 21,6 % en peso, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 4,8 % en peso, pero a una temperatura de 45 °C, con ácido fosfórico en solución al 5 % en peso que corresponde a 0,32 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ . Seguidamente, se burbujea  $\text{CO}_2$  en la suspensión a presión atmosférica durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1: 0,05.

35 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

8 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 8,1 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

40 b) Para el papel:

## ES 2 600 303 T3

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 126  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 113  $\mu\text{m}$  da 67,1  $\text{g}/\text{m}^2$ .

5 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113  $\mu\text{m}$ , se ganan 7,9  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 10,5 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Una medición de la abrasión da 1,7 mg que se debe comparar con el valor de la abrasión del control que es de 4,5 mg.

### Ensayo n.º 10

10 En el reactor de vidrio se tratan 36 g, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio de tipo mármol finlandés, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, al 21,6 % en peso, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 4,8 % en peso, y a una temperatura, esta vez, de 90 °C, con ácido fosfórico en solución al 5 % en peso que corresponde a 0,32 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ .  
15 Seguidamente, se burbujea  $\text{CO}_2$  en la suspensión a presión atmosférica durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1: 0,05.

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

20 2 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,5 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

25 - Para la muestra de ensayo: 125  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 113  $\mu\text{m}$  da 67,7  $\text{g}/\text{m}^2$ .

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113  $\mu\text{m}$ , se ganan 7,3  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 9,7 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Una medición de la abrasión, mediante un aparato Einlehner tipo 2000, da 2,0 mg que se debe comparar con el valor de la abrasión del control que es de 4,5 mg.

30 Los ensayos anteriores demuestran que las ventajas de la invención radican en una disminución del peso para un espesor de hoja idéntico, y en una disminución de la abrasión, así como una mejor tersura para una mejor blancura, y se obtiene también una mejor retención de las cargas.

### Ensayo n.º 11

35 En un reactor de 40  $\text{m}^3$  y una altura de 12 m, se tratan 3600 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio de tipo mármol de Carrara, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, al 28,6 % en peso, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca del 24,8 % en peso, y a una temperatura de 55 °C, con ácido fosfórico en solución al 10 % en peso que corresponde a 0,30 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ . En paralelo a la reacción y después, se burbujea  $\text{CO}_2$  en la suspensión durante 5 horas, mediante  
40 reciclado del  $\text{CO}_2$  interno e inyección de  $\text{CO}_2$  en el fondo del reactor a una sobrepresión de 1,20 x 10<sup>5</sup> Pa, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1: 5.

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,7 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos. La superficie específica BET es de 35,5 m<sup>2</sup>/g.

5 Esta medida de la superficie específica BET se determina según el método BET de la norma ISO 9277, es decir, la medición se efectúa con refrigeración de nitrógeno líquido y en corriente de nitrógeno sobre la muestra secada hasta peso constante y termoestabilizada a 250 °C durante una hora en atmósfera de nitrógeno. Estas condiciones son las de la norma denominada en particular norma ISO 9277 en las reivindicaciones.

b) Para el papel:

10 las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

- Para la muestra de ensayo: 126 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 67,3 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 7,7 g/m<sup>2</sup> o un 10,3 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

15 Ensayo 12:

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un ejemplo de estucado con diferentes gramajes sobre un soporte plástico usando, por un lado, una suspensión de estucado de baja concentración de cargas no tratadas y, por otro lado, una suspensión de baja concentración de cargas tratadas de acuerdo con la invención.

20 En un procedimiento de acuerdo con el método general del ensayo 11 para tratar la suspensión al 17,2 % en seco de carbonato de calcio molido, con un 0,5 % en peso de dispersante de tipo poliácrlato, hasta un reparto granulométrico tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics.

El protocolo de ensayo del estucado consiste en efectuar el estucado mediante una estucadora de tipo Erichsen Bechcoater® sobre una hoja de material plástico semimate comercializada por la empresa Mühlebach, Suiza.

25 Los dos baños de estucado usados tienen una composición que comprende 100 partes de suspensión del pigmento que se va a ensayar y 12 partes de látex de base estireno/acrilato comercializado por la empresa BASF con el nombre de ACRONAL S 360 D®.

30 Para el primero, la suspensión del pigmento que se va a ensayar corresponde a una suspensión de carbonato de calcio no tratado al 17,2 % en seco de carbonato de calcio molido, con un 0,5 % en peso de dispersante de tipo poliácrlato, hasta un reparto granulométrico tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics.

Para el segundo, la suspensión del pigmento que se va a ensayar corresponde a una suspensión, al 17,2 % en seco, de carbonato de calcio, del mismo carbonato de calcio tratado de acuerdo con el método anterior.

35 Los resultados de las mediciones del espesor de tres ensayos, que se corresponden para el uno con un soporte plástico, para el otro con un soporte estucado con la suspensión de carbonato de calcio no tratada previamente citada y, por último, para el último con un soporte estucado con la suspensión de carbonato de calcio tratada previamente citada, se recogen en la Tabla y el gráfico siguientes:

	Soporte no estucado Espesor en micrómetros	Estucado con CaCO <sub>3</sub> no tratado Espesor en micrómetros	Gramaje del estucado g/m <sup>2</sup>	Estucado con CaCO <sub>3</sub> tratado de acuerdo con la invención Espesor en micrómetros	Gramaje del estucado: g/m <sup>2</sup>
	79,59				
Cuchilla 3		81,19	4,78	95,19	4,28

	Soporte no estucado Espesor en micrómetros	Estucado con CaCO <sub>3</sub> no tratado Espesor en micrómetros	Gramaje del estucado g/m <sup>2</sup>	Estucado con CaCO <sub>3</sub> tratado de acuerdo con la invención Espesor en micrómetros	Gramaje del estucado: g/m <sup>2</sup>
Cuchilla 4		83,19	8,44	104,1	7,09
Cuchilla 5		85,19	11,09	109,59	8,78

El examen de la tabla anterior muestra que:

- en ausencia de estucado, el espesor del papel es de 79,59,
- con un estucado convencional, el espesor del papel aumenta solo hasta 81,19 para un peso de 4,78 g/m<sup>2</sup>,

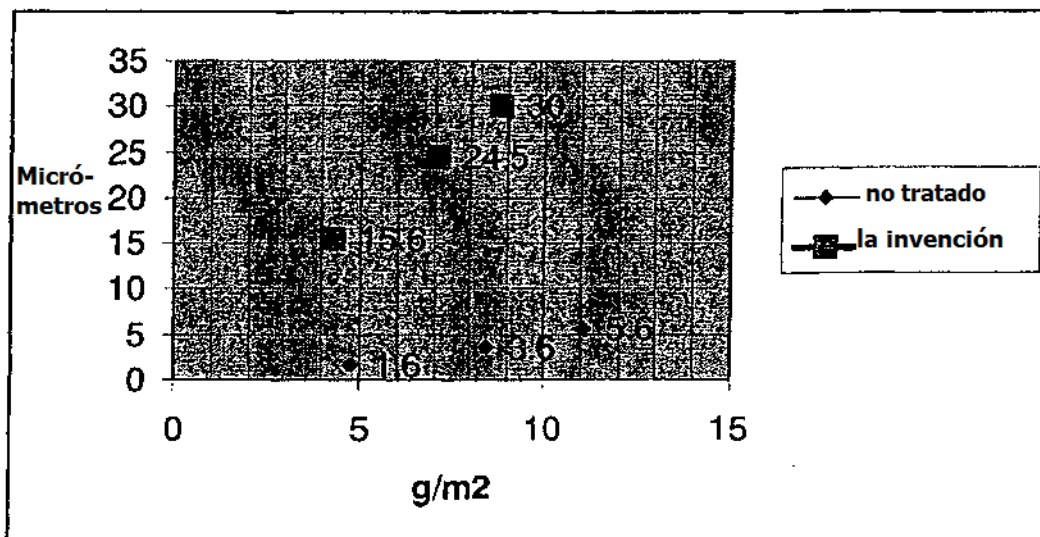
5 con un estucado con la composición de acuerdo con la invención, el espesor del papel aumenta muy considerablemente hasta 95,19 para un peso de 4,28 g/m<sup>2</sup>.

Se obtiene naturalmente el espesor de estucado mediante la diferencia entre el espesor del papel estucado y el del papel no estucado.

10 El aumento del espesor del estucado, por tanto, es de 15,6 micrómetros entre el estucado con el producto de acuerdo con la invención y el papel no tratado (95,19 frente a 79,59), el espesor del papel es de 79,5 para un peso de 4,28 g/m<sup>2</sup> frente a solamente 1,6 entre el estucado con una composición convencional y el papel no tratado (81,19 frente a 79,59) para un espesor de 4,78 g/m<sup>2</sup>.

15 El aumento del espesor (expresado por la propiedad denominada volumen o "bulk"), por tanto, usando una composición de acuerdo con la invención, es aproximadamente 10 veces superior para aproximadamente el mismo peso.

El mismo tipo de cálculo para diferentes pesos permite trazar el gráfico siguiente del espesor (micrómetros) en función del peso (g/m<sup>2</sup>).



20 La interpretación del gráfico anterior permite observar que en el ensayo del control, es decir, no tratado, la pendiente del espesor de estucado es de 0,5 μm.g<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, mientras que en el ensayo de la invención, la pendiente del espesor de estucado es de 3,5 μm.g<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.

Se observa que se obtiene, por tanto, una cobertura ("coverage") mucho mejor de la hoja, una mecanizabilidad ("calendrability") mucho mejor y un volumen de poros superior, gracias al uso del producto de acuerdo con la invención.



Ensayo n.º 13:

5 Este ensayo ilustra la invención y usa 150 g secos de una torta de filtración de carbonato de calcio de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 µm, determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, que contiene un 0,5 % en peso seco de un poliacrilato de sodio con una viscosidad específica igual a 0,75, que se diluyen al 20 % con agua. Después se prepara 1 litro de producto en un reactor de vidrio y se calienta a 70 °C. Se añade gota a gota durante 1 hora una cantidad de ácido clorhídrico en forma de una solución acuosa al 10 % que corresponde a 0,507 moles de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por mol de CaCO<sub>3</sub>. A continuación el producto obtenido se hace reaccionar de nuevo durante 30 minutos mediante reciclado del CO<sub>2</sub> interno e inyección de CO<sub>2</sub> por el fondo del reactor, y después se almacena en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, a un pH de 7,6.

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75 g/m<sup>2</sup> y seguidamente se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

15 5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,6, lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 114 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

20 - Para la muestra de ensayo: 120 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 114 µm da 71,2 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 114 µm, se ganan 3,8 g/m<sup>2</sup> o un 5 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Ensayo n.º 14:

25 Este ensayo ilustra la invención y usa 150 g secos de una torta de filtración de carbonato de calcio de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 µm, determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, que contiene un 0,5 % en peso seco de un poliacrilato de sodio con una viscosidad específica igual a 0,75, que se diluyen al 20 % con agua. Después se prepara 1 litro de producto en un reactor de vidrio y se calienta a 70 °C. Se añade gota a gota durante 1 hora una cantidad de ácido oxálico con dos moles de agua cristalizada (2 H<sub>2</sub>O), en forma de una solución acuosa al 10 % que corresponde a 0,335 moles de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por mol de CaCO<sub>3</sub>. A continuación el producto se hace reaccionar de nuevo durante 30 minutos mediante reciclado del CO<sub>2</sub> interno e inyección de CO<sub>2</sub> por el fondo del reactor, y se almacena en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, a un pH de 7,7.

30 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75 g/m<sup>2</sup> y después se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

35 Los resultados son:

a) Para el pigmento:

5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 8,0 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

40 las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 114 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

- Para la muestra de ensayo: 121 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 114 µm da 70,4 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 114 µm, se ganan 4,6 g/m<sup>2</sup> o un

6,1 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**Ejemplo 2:**

5 Este ejemplo se refiere al tratamiento de suspensiones con alto contenido de materia seca. Para tal fin, en todos los ensayos del ejemplo 2, se prepara el mineral en forma de una suspensión ("slurry") cuyo contenido de materia sólida o seca puede ser de hasta un 80 % en peso, o en forma de una torta de filtración, o en forma de un polvo seco, en un reactor apropiado y, en caso de que sea necesario, se diluye hasta el contenido deseado de materia sólida con agua desmineralizada o agua de grifo.

Ensayo n.º 15:

10 Para este ensayo, que ilustra la técnica anterior, se efectúa la preparación de una composición acuosa mediante la introducción en un mezclador y con agitación de:

- 750 gramos secos de mármol noruego con una granulometría tal que el 75 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100,
- 250 gramos secos de un talco procedente de Finlandia con una granulometría tal que el 45 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100,
- 15 - 5 gramos secos de un agente aglutinante acrílico compuesto por un 90 % en peso de ácido acrílico y un 10 % en peso de metacrilato de triestirilfenol con 25 moles de óxido de etileno,
- la cantidad de agua necesaria para la formación de la composición acuosa con un 65 % de concentración de materia seca.

20 Tras 30 minutos de agitación y de formación de la co-estructura entre los granos de mármol y de talco mediante el agente aglutinante, se añaden 5,2 gramos de un poliacrilato parcialmente neutralizado con sosa y con una viscosidad específica igual a 0,5 así como agua y sosa adicional para obtener una suspensión acuosa al 59,4 % de concentración de materia seca.

Se forman las hojas a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , con el mismo método que en el ensayo n.º 1, y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1. El espesor medido es de 116  $\mu\text{m}$  para un peso de 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

25 Ensayo n.º 16:

Para este ensayo, que ilustra la técnica anterior, se forman con el mismo método que en el ensayo n.º 1, las hojas de papel con un gramaje igual a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  a partir de una suspensión acuosa al 77,5 % de concentración de materia seca de un mármol noruego con una granulometría tal que el 63 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100.

30 El espesor medido es de 115  $\mu\text{m}$  para un peso de 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

La opacidad, determinada según el mismo método que el del ensayo n.º 2 y de acuerdo con la norma DIN 53 146, es de 86,4.

La blancura, determinada según el mismo método que el del ensayo n.º 2 y de acuerdo con la norma ISO Brillo R 457, filtro Tappi, es de 88,4.

35 Ensayo n.º 17:

40 Para este ensayo, que ilustra la técnica anterior, se forman con el mismo método que en el ensayo n.º 1, las hojas de papel con un gramaje igual a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  a partir de una suspensión acuosa al 67,2 % de concentración de materia seca de una torta de filtración de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, que contiene un 0,5 % en peso seco de un poliacrilato de sodio con una viscosidad específica igual a 0,75. El espesor medido es de 114  $\mu\text{m}$  para un peso de 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Ensayo n.º 18:

Para este ensayo, que ilustra la invención, se preparan 4000 g de la composición del ensayo n.º 15 que es una mezcla de un 25 % en peso seco de talco y de un 75 % en peso seco de  $\text{CaCO}_3$  de origen mármol noruego, en

## ES 2 600 303 T3

forma de una suspensión con una concentración de materia seca igual al 59,4 % en un mezclador de lecho fluidizado (aparato Lödige), y se añade gota a gota durante 45 minutos una cantidad de ácido fosfórico, en forma de una solución acuosa al 20 %, que corresponde a 0,15 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ .

5 Tras el tratamiento, el aparato Lödige continúa girando durante una hora. Este aparato de lecho fluidizado que continúa girando permite que el aire se intercambie con el dióxido de carbono producido por la reacción, lo que implica la presencia de dióxido de carbono en la atmósfera dentro del aparato.

Seguidamente, el producto obtenido se almacena en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, a un pH de 7,6.

10 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a  $75 \text{ g/m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,8 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

15 b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (ensayo n.º 10):  $116 \mu\text{m}$  a  $75 \text{ g/m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo:  $118 \mu\text{m}$  a  $75 \text{ g/m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de  $116 \mu\text{m}$  da  $73,9 \text{ g/m}^2$ .

20 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de  $116 \mu\text{m}$ , se ganan  $1,1 \text{ g/m}^2$  o un 1,5 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Ensayo n.º 19:

25 Para este ensayo, que ilustra la invención, se preparan 3290 g de la composición del ensayo n.º 16 que es un carbonato de calcio de origen mármol noruego, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca igual al 75,8 % en un mezclador de lecho fluidizado (aparato Lödige), y se añade gota a gota durante un periodo de 2 horas una cantidad de ácido fosfórico, en forma de una solución acuosa al 20 %, que corresponde a 0,5 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ .

Tras el tratamiento, el aparato Lödige continúa girando durante una hora. Este aparato de lecho fluidizado que continúa girando permite que el aire se intercambie con el dióxido de carbono producido por la reacción, lo que implica la presencia de dióxido de carbono en la atmósfera dentro del aparato.

30 Seguidamente, el producto se almacena en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, a un pH de 7,6.

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a  $75 \text{ g/m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

35 7 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,6 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (ensayo n.º 11):  $115 \mu\text{m}$  a  $75 \text{ g/m}^2$ .

## ES 2 600 303 T3

- Para la muestra de ensayo: 130  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 115  $\mu\text{m}$  da 66,5  $\text{g}/\text{m}^2$ .

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 115  $\mu\text{m}$ , se ganan 8,5  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 11,3 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 20

5 Para este ensayo, que ilustra la invención, se cizalla una mezcla de 1600 g de un carbonato de calcio de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, que presenta ciertas propiedades, en el estado no disperso, en forma de una torta de filtración, con 400 g de otro carbonato diferente, obtenido según el ensayo n.º 18 anterior, con una concentración de materia seca del 52,8 % (véase más arriba) en un mezclador de lecho fluidizado (aparato Lödige), durante 30 minutos y se dispersa después, con un 0,5 % en peso seco de un dispersante que es un poliacrilato de sodio con una viscosidad específica igual a 0,75, y se ajusta luego la concentración al 60 %.

10 Seguidamente, el producto se almacena en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, a un pH de 8,5.

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y luego se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

15 Los resultados son:

a) Para el pigmento:

5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 8,5 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel

20 las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (ensayo n.º 17): 114  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 118  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 114  $\mu\text{m}$  da 72,2  $\text{g}/\text{m}^2$ .

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 114  $\mu\text{m}$ , se ganan 2,8  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 3,7 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 21:

Para este ensayo, que ilustra la invención, se cizallan 1200 g de un carbonato de calcio de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 65 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, en el estado no disperso, en forma de una torta de filtración, con 300 g de otro carbonato, tratado según el ensayo n.º 18 anterior, con una concentración de materia seca del 52,8 % en presencia de agua, para obtener una concentración del 60 %. El cizallamiento se efectúa en un mezclador de lecho fluidizado (aparato Lödige), durante 30 minutos, se añaden 500 g de talco de origen finlandés y con una granulometría tal que el 35 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, talco que se ha tratado previamente con un 1,2 % de un aglutinante de tipo copolímero acrílico, y agua, para obtener una concentración del 60 %. Se cizalla de nuevo durante 30 minutos con inyección de  $\text{CO}_2$  a una velocidad de flujo de 100  $\text{ml}/\text{min}$ , y después se dispersa con un 0,5 % en peso seco de poliacrilato de sodio con una viscosidad específica igual a 0,75. Seguidamente, el producto se almacena en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, a un pH de 8,4.

30

35

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y luego se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

40 Los resultados son:

a) Para el pigmento:

5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 8,5 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

## ES 2 600 303 T3

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 114  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 116  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 114  $\mu\text{m}$  da 73,5  $\text{g}/\text{m}^2$ .

5 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 114  $\mu\text{m}$ , se ganan 1,5  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 2 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 22:

Para este ensayo, que ilustra la invención, se introduce  $\text{CO}_2$  en la suspensión obtenida según el ensayo anterior a una velocidad de flujo de 100 ml/min, y durante 5 horas, después se almacena el producto obtenido en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, a un pH de 8,1.

10 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

15 5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 8,1 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 114  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 117  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 114  $\mu\text{m}$  da 73,1  $\text{g}/\text{m}^2$ .

20 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 114  $\mu\text{m}$ , se ganan 1,9  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 2,5 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 23:

25 Para este ensayo, que ilustra la invención, se preparan 6000 g de un carbonato de calcio de origen mármol noruego, con una granulometría tal que el 65 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, en forma de una dispersión o suspensión con una concentración de materia seca igual al 77,8 % en un mezclador de lecho fluidizado (aparato Lödige), y se diluye con agua al 75,7 % de concentración. Se añaden 0,15 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ , con ácido fosfórico en forma de una solución acuosa al 20 %, efectuándose la adición gota a gota durante 45 minutos.

30 Seguidamente se burbujea  $\text{CO}_2$  en el producto a una velocidad de flujo de 100 ml/min y durante 5 horas en el producto y después se almacena el producto obtenido durante 1 semana primero y después durante 4 semanas en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

35 3 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,6, una semana después es 7,8 al igual que 4 semanas después, lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

Después del almacenamiento de una semana, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y luego se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

## ES 2 600 303 T3

Los resultados de la medición del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 115  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 119  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 115  $\mu\text{m}$  da 72,2  $\text{g}/\text{m}^2$ .

5 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 115  $\mu\text{m}$ , se ganan 2,8  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 3,7 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Después del almacenamiento de 4 semanas, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y luego se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

Los resultados de la medición del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 115  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$

10 - Para la muestra de ensayo: 119  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 115  $\mu\text{m}$  da 72,2  $\text{g}/\text{m}^2$ .

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 115  $\mu\text{m}$ , se ganan 2,8  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 3,7 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 24:

15 Este ensayo ilustra la invención y la recirculación del dióxido de carbono por medio de un mezclador rotor/estator de tipo Silverson.

20 En una unidad piloto de 1  $\text{m}^3$  con una altura de 2 m, se introducen en primer lugar, en un reactor provisto de un dispositivo de agitación Silverson, 284 litros de suspensión al 27 % de concentración de materia seca de carbonato de calcio natural de origen mármol de Carrara con una granulometría tal que el 65 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, a 62 °C que se diluye con la cantidad de agua necesaria para obtener una suspensión al 23,1 % de concentración de materia seca, y después se mezcla con una cantidad de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en solución al 50 % que corresponde a 0,26 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ . La temperatura al inicio de la adición del ácido, que ha durado 1 hora y 45 minutos, es de 52 °C. Se efectúa manualmente a partir de un vaso de precipitados. La cantidad de agua añadida con el ácido usado da una suspensión al 15,8 % de concentración de materia seca.

25 A continuación, la suspensión se trata durante 4 horas con 60 kg de recirculación de  $\text{CO}_2$  en el recipiente, con agitación mediante el dispositivo Silverson, que contiene aproximadamente 50 litros.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

30 5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión es 7,7 lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 117  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 126  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 117  $\mu\text{m}$  da 69,6  $\text{g}/\text{m}^2$ .

35 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 117  $\mu\text{m}$ , se ganan 5,4  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 7,2 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### Ensayo n.º 25

Este ensayo ilustra la invención y el tratamiento de los "recortes del estucado".

Para este fin, se dispersa, con agitación durante 30 minutos, en agua de modo que se obtenga una concentración de

- 5 "recortes del estucado" del 10 % en peso, 800 gramos de "recortes del estucado" de calidad 100 g/m<sup>2</sup> con una tasa de carga de aproximadamente un 15 % en peso, que corresponden a 120 gramos secos de carbonato de calcio natural de tipo mármol finlandés con una granulometría tal que el 35 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 µm, determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, y estucado a una tasa de 25 g/m<sup>2</sup> por cara, y 400 gramos en peso seco de carbonato de calcio natural de tipo mármol finlandés con una granulometría tal que el 80 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 µm, determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, habiendo molido este mármol mediante el uso de un 0,8 % en peso seco de un poliacrilato de sodio como agente dispersante y agente de molienda y con un látex estireno/butadieno como aglutinante de estucado.
- 10 Finalizada la dispersión se trata, en el reactor de vidrio de 10 litros y con agitación, la suspensión con una concentración de materia seca del 10 % en peso y a una temperatura de 55 °C, con una cantidad de ácido fosfórico en solución al 50 % en peso, que corresponde a 0,4 moles de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por mol de CaCO<sub>3</sub>. A continuación, se burbujea CO<sub>2</sub> en la suspensión y las fibras a presión atmosférica y durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de CO<sub>2</sub> gaseoso sea igual a aproximadamente 1 : 0,1.
- 15 Las hojas de papel se fabrican según el mismo método que en los ensayos previos mezclando los "recortes del estucado" tratados con fibras originales de modo que se obtenga una tasa de carga del 20 % en peso para el papel final.

Los resultados son:

a) Para el pigmento:

- 20 5 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural del ensayo, el pH de la suspensión de "recortes del estucado" es 7,6, lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Para el papel:

las mediciones del espesor son:

- 25 - Para la muestra de partida, el control (preparado como muestra sin el tratamiento con ácido y CO<sub>2</sub> gaseoso): 115 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.
- Para la muestra de ensayo: 123 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 115 µm da 70,1 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 115 µm, se ganan 4,9 g/m<sup>2</sup> o un 6,5 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Ensayo n.º 26:

- 30 Para este ensayo, que ilustra la invención, se preparan 447 kg de la composición del ensayo n.º 16 que es un carbonato de calcio de origen mármol noruego, en forma de una suspensión con una concentración de materia seca igual al 75,8 % en un mezclador de lecho fluidizado (aparato Lödige), y se añade gota a gota durante un periodo de 2 horas una cantidad de ácido fosfórico, en forma de una solución acuosa al 20 %, que corresponde a 0,3 moles de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por mol de CaCO<sub>3</sub>.
- 35 Finalizado el tratamiento con ácido fosfórico, el producto se almacena durante 3 horas, periodo durante el cual se efectúa el tratamiento con CO<sub>2</sub> mediante recirculación interna del CO<sub>2</sub> gaseoso.

Seguidamente, el producto se almacena en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, y el pH es igual a 7,8 después de 5 horas.

- 40 Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75 g/m<sup>2</sup>, pero con una carga del 25 % de pigmento, y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

La superficie específica BET es de 11,5 m<sup>2</sup>/g, determinada mediante el mismo método que el del ensayo n.º 11.

Los resultados de la medición del espesor son:

- 45 - Para la muestra de partida, el control: (ensayo n.º 13 con una carga de pigmento del 25 %): 114 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.
- Para la muestra de ensayo: 119 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 114 µm da 71,8 g/m<sup>2</sup>.

## ES 2 600 303 T3

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 114  $\mu\text{m}$ , se ganan 3,2  $\text{g/m}^2$  o un 4,3 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Los resultados de la medición de la longitud de rotura, determinados de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1924-2 que incluye la norma DIN 53112-1 son:

- 5
- Para la muestra de partida, el control: (ensayo n.º 13 con una carga de pigmento del 25 %): 2,22 km
  - Para la muestra de ensayo con una carga de pigmento del 25 %: 2,54 km lo que significa un aumento de la longitud de rotura del 14,4 % con respecto al producto no tratado, a 75  $\text{g/m}^2$ .

Asimismo, la resistencia a la tracción, determinada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1924-2, para un tamaño de 15 mm es de 28 N para el ensayo frente a solamente 24,5 N para el control.

10 La opacidad, determinada según el mismo método que el del ensayo n.º 2 y de acuerdo con la norma DIN 53 146, es de 86,6.

La blancura, determinada según el mismo método que el del ensayo n.º 2 y de acuerdo con la norma ISO Brillo R 457, filtro Tappi, es de 89,0.

### Ensayo n.º 27:

15 Para este ensayo, que ilustra la invención, se preparan 447 kg de la composición del ensayo n.º 16 pero con una granulometría para la cual solamente un 40 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , determinada mediante la medición con un dispositivo Sedigraph 5100, en forma de una suspensión de carbonato de calcio de origen mármol noruego con una concentración de materia seca igual al 75,8 % en un mezclador de lecho fluidizado (aparato Lödige), y se añade gota a gota durante un periodo de 2 horas 0,3 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$  con ácido fosfórico en forma de una solución acuosa al 20 %.

20

Seguidamente, el producto se almacena en posición horizontal sobre dos cilindros rotatorios, a un pH de 7,6.

Después de 24 horas de almacenamiento, se forman las hojas de papel, con el mismo método que en el ensayo n.º 1, a 75  $\text{g/m}^2$ , pero con una carga del 25 % de pigmento, y se mide el espesor, también con el mismo método que en el ensayo n.º 1.

25 La superficie específica BET es de 9,8  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinada mediante el mismo método que el del ensayo n.º 11.

Los resultados de la medición del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: (ensayo n.º 11 con una carga de pigmento del 25 %): 114  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g/m}^2$ .
- Para la muestra de ensayo: 121  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g/m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 114  $\mu\text{m}$  da 70,7  $\text{g/m}^2$ .

30 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 114  $\mu\text{m}$ , se ganan 4,3  $\text{g/m}^2$  o un 5,7 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Los resultados de la medición de la longitud de rotura, determinados de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1924-2 que incluye la norma DIN 53112-1 son:

- Para la muestra de partida, el control: (ensayo n.º 11 con una carga de pigmento del 25 %): 2,30 km
  - Para la muestra de ensayo con una carga de pigmento del 25 %: 2,48 km lo que significa un aumento de la longitud de rotura del 8,7 % con respecto al producto no tratado, a 75  $\text{g/m}^2$ .
- 35

Asimismo, la resistencia a la tracción, determinada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1924-2, para un tamaño de 15 mm es de 27,3 N para el ensayo frente a solamente 24,5 N para el control.

La opacidad, determinada según el mismo método que el del ensayo n.º 2 y de acuerdo con la norma DIN 53 146, es de 87,7.

40 La blancura, determinada según el mismo método que el del ensayo n.º 2 y de acuerdo con la norma ISO Brillo R 457, filtro Tappi, es de 89,0.

Después, esta misma muestra de ensayo se aplica como estucado sobre un papel a base de madera de 53  $\mu\text{m}$  de espesor y un gramaje de 32,9  $\text{g/m}^2 \pm 0,39$  % mediante una estucadora de laboratorio (Helicoater de Dixon).

45 Se usa una cabeza de expansión ("dwell") corta con un ángulo de cuchilla de 45°. La velocidad del estucado es de 800 m/s.



## ES 2 600 303 T3

Los baños de estucado usados son una composición que comprende 100 ppc del pigmento que se va a ensayar, 12 ppc de látex (DL 966 de tipo estireno/butadieno) y 0,5 ppc de carboximetil celulosa (Finnfix FF5) y un contenido de materia seca del 56,6 %.

Los resultados obtenidos son:

- 5 - Espesor del papel no estucado: 53  $\mu\text{m}$
  - Espesor del papel estucado a 7  $\text{g}/\text{m}^2$  para el control del ensayo n.º 13: 56  $\mu\text{m}$
  - Espesor del papel estucado a 7  $\text{g}/\text{m}^2$  para el presente ensayo, de acuerdo con la invención: 59  $\mu\text{m}$
  - Espesor del estucado a 7  $\text{g}/\text{m}^2$  para el control del ensayo n.º 13: 3  $\mu\text{m}$
  - Espesor del estucado a 7  $\text{g}/\text{m}^2$  para el presente ensayo: 6  $\mu\text{m}$ .
- 10 Estos resultados permiten constatar que el espesor del estucado puede aumentar en un factor de 2 con respecto al control.

### Ejemplo 3:

Este ejemplo se refiere al uso en una impresora de chorro de tinta ("ink jet") de un carbonato de calcio, tratado o no tratado, empleado como carga de masa 5 ("filler") del papel.

- 15 Se diluyen 0,5 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics®, en forma de torta de filtración, hasta la obtención de una suspensión con una concentración de materia seca del 15 % en peso, con agua destilada, en el depósito de 10 litros. Seguidamente se trata la suspensión así formada con un 10 % de ácido fosfórico en solución al
- 20 10 % en peso, a 65 °C y con agitación durante 20 minutos a 500 r.p.m. Al cabo de 15 minutos se burbujea CO<sub>2</sub> a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 1 hora.

Finalizado el burbujeo, se forman las hojas de papel que contienen, como carga, la suspensión, denominada también "slurry", de carbonato de calcio, que se va a ensayar.

- 25 Para tal fin, se elaboran las páginas de papel a partir de una pulpa o pasta de celulosa de grado SR 23 que contiene una pasta al sulfato de madera y fibras compuestas por un 80 % de abedul y un 20 % de pino. Se diluyen entonces 45 g secos de esta pulpa o pasta en 10 litros de agua en presencia de aproximadamente 15 g secos de la composición de cargas que se va a ensayar para obtener experimentalmente un contenido de carga de un 20 % más o menos un 0,5 %. Al cabo de 15 minutos de agitación y la adición de un 0,06 % en peso seco con respecto al peso seco del papel, un agente de retención de tipo poliacrilamida, se forma una hoja con un gramaje igual a 75  $\text{g}/\text{m}^2$  y
- 30 cargada hasta (20  $\pm$  0,5 %). El dispositivo usado para formar la hoja es un sistema Rapid-Köthen modelo 20.12 MC de la empresa Haage.

Las hojas así formadas se secan durante 400 segundos a 92 °C y a un vacío de 0,94 x 10<sup>5</sup> Pa.

El contenido de carga se controla mediante el análisis de las cenizas.

- 35 Se mide el espesor de la hoja así formada. El espesor del papel o de la hoja de cartón representa la distancia perpendicular entre las dos superficies paralelas.

Las muestras se acondicionan durante 48 horas (norma alemana DIN EN 20187).

- 40 Esa norma señala que el papel es una sustancia higroscópica y, como tal, presenta la característica de ser capaz de adaptar su contenido de humedad a fin de hacerlo apropiado con respecto al del aire ambiental. La humedad se absorbe cuando el aire ambiental experimenta un aumento de humedad y, al contrario, se libera cuando el aire ambiental experimenta una disminución de humedad.

Incluso si la humedad relativa se mantiene en un nivel constante, el contenido de humedad del papel no permanece siempre igual si la temperatura no se mantiene constante dentro de ciertos límites. Cuando se produce un aumento o una disminución del contenido de humedad, se modifican las propiedades físicas del papel.

- 45 Por esta razón, se han de acondicionar las muestras durante al menos un periodo de 48 horas, hasta que se alcanza el equilibrio. Las muestras se ensayan también en condiciones climáticas idénticas.

El clima de ensayo para el papel se ha establecido de modo que se corresponda con los datos siguientes:

Humedad relativa 50 % ( $\pm 3$ )

Temperatura 23 °C ( $\pm 1$ )

5 El espesor se determina de acuerdo con la norma alemana DIN EN 20534 usando un micrómetro cuya impresión de ensayo ("test print") es de 10 N/cm<sup>2</sup>. El resultado de ensayo se determina mediante un cálculo de la media de 10 mediciones. El resultado se expresa en micrómetros. El control es un papel fabricado en paralelo del mismo modo, con la misma cantidad de carga, pero no tratada, a 75 g/m<sup>2</sup> y con el mismo lote ("batch") de celulosa.

Resultados:

a) Pigmento:

10 12 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural, como en este ejemplo, el pH de la suspensión (de la pasta) era 7,2, lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

b) Papel:

Los resultados de la medición del espesor son:

- 15
- Para la muestra de partida, el control: 112 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>.
  - Para la muestra de ensayo: 120 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 112 micrómetros da 70 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 112 micrómetros, se ganan 5 g/m<sup>2</sup> o un 6,6 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

Características de impresión:

20 Si se efectúa una impresión por chorro de tinta en comparación con un producto de la técnica anterior (Figura única, B) y según el ensayo de acuerdo con la invención (Figura única, A) en una impresora de chorro de tinta de la marca EPSON® Stylus COLOR 500®, se ve que la impresión es mucho más nítida.

Las figuras citadas anteriormente se encuentran adjuntas.

#### Ejemplo 4:

25 Este ejemplo se refiere al uso en una impresora de chorro de tinta ("ink jet") de un carbonato de calcio, tratado o no tratado, empleado como estucado de papel, y como carga de masa.

30 Se diluyen 0,5 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 75 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics®, en forma de torta de filtración, hasta la obtención de una suspensión con una concentración de materia seca del 15 % en peso, con agua destilada, en el depósito de 10 litros. Seguidamente se trata la suspensión así formada con un 10 % de ácido fosfórico en solución al 10 % en peso, a 65 °C y con agitación durante 20 minutos a 500 r.p.m. Al cabo de 15 minutos se burbujea CO<sub>2</sub> a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 1 hora.

Protocolo de estucado:

35 Se usa el mismo protocolo que en el ensayo 27 anterior, es decir, la muestra de ensayo se aplica después como estucado sobre un papel a base de madera de 53 µm de espesor y un gramaje de 32,9 g/m<sup>2</sup>  $\pm$  0,39 % mediante una estucadora de laboratorio (Helicoater® de Dixon).

Se usa una cabeza de expansión ("dwell") corta con un ángulo de cuchilla de 45°. La velocidad del estucado es de 800 m/s.

40 Los baños de estucado usados son una composición que comprende 100 ppc del pigmento que se va a ensayar, 12 ppc de látex (DL 966 de tipo estireno/butadieno) y 0,5 ppc de carboximetil celulosa (Finnfix FF5®) y un contenido de materia seca del 56,6 %.

Las muestras se acondicionan durante 48 horas (norma alemana DIN EN 20187). Esa norma señala que el papel es una sustancia higroscópica y, como tal, presenta la característica de ser capaz de adaptar su contenido de humedad

## ES 2 600 303 T3

a fin de hacerlo apropiado con respecto al del aire ambiental. La humedad se absorbe cuando el aire ambiental experimenta un aumento de humedad y, al contrario, se libera cuando el aire ambiental experimenta una disminución de humedad.

- 5 Incluso si la humedad relativa se mantiene en un nivel constante, el contenido de humedad del papel no permanece siempre igual si la temperatura no se mantiene constante dentro de ciertos límites. Cuando se produce un aumento o una disminución del contenido de humedad, se modifican las propiedades físicas del papel. Por esta razón, se han de acondicionar las muestras durante al menos un periodo de 48 horas, hasta que se alcanza el equilibrio. Las muestras se ensayan también en condiciones climáticas idénticas.

El clima de ensayo para el papel se ha establecido de modo que se corresponda con los datos siguientes:

- 10 Humedad relativa 50 % ( $\pm 3$ )  
Temperatura 23 °C ( $\pm 1$ )

- 15 El espesor se determina de acuerdo con la norma alemana DIN EN 20534 usando un micrómetro cuya impresión de ensayo ("test print") es de 10 N/cm<sup>2</sup>. El resultado de ensayo se determina mediante un cálculo de la media de 10 mediciones. El resultado se expresa en micrómetros. El control es un papel fabricado en paralelo del mismo modo, con la misma cantidad de carga, pero no tratada, a 75 g/m<sup>2</sup> y con el mismo lote ("batch") de celulosa.

Resultados:

a) Pigmento:

12 horas después del final del tratamiento del carbonato de calcio natural, como en este ejemplo, el pH de la suspensión (de la pasta) era 7,2, lo que significa ninguna estabilidad frente a los ácidos.

- 20 b) Papel:

Los resultados de la medición del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control: 112 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>.
- Para la muestra de ensayo: 120 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 112 micrómetros da 70 g/m<sup>2</sup>.

- 25 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 112 micrómetros, se ganan 5 g/m<sup>2</sup> o un 6,6 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales. Las mediciones de las densidades de impresión se han efectuado de acuerdo con el método que sigue, y los resultados se recogen en la Tabla I siguiente.

- 30 La densidad óptica es una medición de la densidad de reflexión de una imagen. De acuerdo con un método desarrollado principalmente por el fabricante Hewlett-Packard Corporation (HP)®, se imprime un motivo específico sobre el papel y se mide, mediante un densitómetro de reflexión (Macbeth RD 918 (®)), las densidades ópticas del color negro puro, del color negro compuesto, y de los colores turquesa, magenta y amarillo. Salvo que se indique lo contrario, este protocolo es válido para todos los ejemplos que implican esta medición.

- 35 Se han efectuado los ensayos de dicha Tabla I sobre un soporte de papel celulosa o sobre un papel especial, con un producto compuesto de 100 partes de pigmento que se va a ensayar, 15 partes de PVA (alcohol polivinílico), 5 partes de aditivo K-130 de Stockhausen, teniendo la carga una superficie específica de 70 m<sup>2</sup>/g, calificada de carga gruesa de alta superficie específica.

El estucado se efectúa mediante un aparato Erichsen Bench Coater® sobre un papel tal como se define en la Tabla I.

- 40 Los dos primeros ensayos de la Tabla I corresponden a un papel no estucado pigmentario (adherido con cola de almidón a la superficie en la máquina de papel).

Los dos siguientes corresponden a un papel tratado con silicatos sintéticos. Se observa que es necesario el uso de un papel especial para obtener una buena densidad óptica.

- 45 Los dos últimos ensayos corresponden a un papel estucado con la composición de acuerdo con la invención. Se observa que la invención permite, a una densidad de impresión comparable, usar un papel normal para impresión de chorro de tinta, y no un papel especial más costoso.

## ES 2 600 303 T3

En efecto, se constata que la invención es muy superior al papel no estucado (1,40 frente a 1,20 y 1,39 frente a 1,30) y que el valor de 1,40 obtenido de acuerdo con la invención sobre un papel normal es absolutamente comparable al valor 1,40 obtenido de acuerdo con la técnica anterior pero sobre un papel especial.

TABLA 1

MEDICIONES DE DENSIDAD DE IMPRESIÓN DE CHORRO DE TINTA RESULTADOS DE LOS ENSAYOS: MEDIA DE 15 MEDICIONES						
PAPEL	IMPRESIÓN	AJUSTES	DENSIDAD DE IMPRESIÓN B (NEGRO)	DENSIDAD DE IMPRESIÓN C (TURQUESA)	DENSIDAD DE IMPRESIÓN M (MAGENTA)	DENSIDAD DE IMPRESIÓN Y (AMARILLO)
Mühlebach Multiline Top	HP deskjet 895 Cxi	Papel normal	1,92	1,38	1,40	1,30
Mühlebach Multiline Top	Epson Stylus Color 500	Papel normal	1,74	1,50	1,28	1,20
Epson Ink Jet Papel 720 dpi	HP Deskjet 895 Cxi	Papel para chorro de tinta HP de alto brillo (blancura)	1,95	1,38	1,23	1,08
Epson Ink Jet Papel 720 dpi	Epson Stylus Color 500	Papel especialmente estucado 720 dpi	1,94	1,80	1,55	1,44
Estucado de acuerdo con la invención	HP deskjet 895 Cxi	Papel normal	1,94	1,57	1,59	1,39
Estucado de acuerdo con la invención	Epson Stylus Color 500	Papel normal	1,80	1,70	1,46	1,40

**Ejemplo 5:**

Este ejemplo se refiere al uso de un carbonato de calcio, tratado o no tratado, de partículas gruesas pero de superficie específica elevada, usado como carga del papel.

- 5 Para este fin, se diluyen 0,5 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics®, y una superficie específica BET de 15,5 m<sup>2</sup>/g (medida según el método BET de la norma ISO 9277), en forma de una dispersión o suspensión con una concentración de materia seca igual al 75 %, con un dispersante de tipo poliacrilato de sodio, y después se diluye de nuevo con agua hasta la obtención de una suspensión con una concentración de materia seca del 20 % en peso, en el depósito de 10 litros. Seguidamente se trata la suspensión así formada con un 20 %, un 30 % o un 40 % de ácido fosfórico en solución al 10 % en peso, a 65 °C, con ligera agitación y con una velocidad de flujo de 30 litros/minuto a presión atmosférica en el fondo del depósito durante 2 horas. Al cabo de 2 horas se burbujea CO<sub>2</sub> a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 1 hora.

La carga presenta las características siguientes

15 **Ejemplo 5A: ácido fosfórico 20 %:**

a) Para el pigmento:

- diámetro medio de grano, analizado mediante un método visual con microscopio electrónico: 7 micrómetros
- superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 38,5 m<sup>2</sup>/g.

b) Para el papel las mediciones del espesor son:

- 20 - Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>.
- Para la muestra de ensayo: 133 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 63,7 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 11,3 g/m<sup>2</sup> o un 15,0 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

25 **Ejemplo 5B: ácido fosfórico 30 %:**

a) Para el pigmento

- diámetro medio de grano, analizado mediante un método visual con microscopio electrónico: 9 micrómetros
- superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 44,2 m<sup>2</sup>/g.

b) Para el papel las mediciones del espesor son:

- 30 - Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>.
- Para la muestra de ensayo: 139 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 61,0 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 14,0 g/m<sup>2</sup> o un 18,7 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**Ejemplo 5C ácido fosfórico 40 %:**

35 a) Para el pigmento:

- diámetro medio de grano, analizado mediante un método visual con microscopio electrónico: 13 micrómetros
- Superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 58,4 m<sup>2</sup>/g.

b) Para el papel: las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>.

- Para la muestra de ensayo: 152 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 55,7 g/m<sup>2</sup>.

5 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 19,3 g/m<sup>2</sup> o un 257 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**Ejemplo 6:**

Este ejemplo se refiere a un procedimiento de fabricación del producto de acuerdo con la invención en continuo y el uso de un carbonato de calcio, tratado o no tratado, de partículas gruesas pero con una superficie específica BET elevada, empleado como carga del papel.

10 Para este fin, se diluyen 100 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics®, y una superficie específica BET de 15,5 m<sup>2</sup>/g (medida según el método BET de la norma ISO 9277), en forma de una dispersión o suspensión con una concentración de materia seca igual al 75 % en peso, con un dispersante de tipo poliácido de sodio, con  
15 agua hasta la obtención de una suspensión con una concentración de materia seca del 10 % en peso, en el depósito de 3000 litros. Seguidamente se trata la suspensión así formada con un 10 %, un 20 % o un 30 % de ácido fosfórico en solución a aproximadamente el 15 % en peso, a 65 °C en continuo, en 4 celdas de 25 litros dosificando ¼ del ácido fosfórico en cada celda con ligera agitación y con una velocidad de flujo de 50 litros/minuto a presión atmosférica en el fondo de cada celda. La retención del producto en cada una de las celdas era de 15 min.

20 La carga presenta las características siguientes:

**Ejemplo 6A: ácido fosfórico 10,0 %:**

a) Para el pigmento

Concentración de la suspensión: 7,8 %

25 - diámetro medio de grano, medido mediante un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics®, 1,7 micrómetros.

- superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 36,0 m<sup>2</sup>/g.

b) Para el papel las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

- Para la muestra de ensayo: 123 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 68,9 g/m<sup>2</sup>.

30 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 6,1 g/m<sup>2</sup> o un 8,1 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**Ejemplo 6B: ácido fosfórico 19,1 %:**

a) Para el pigmento: Concentración de la suspensión: 7,8 %

- diámetro medio de grano, analizado mediante un método visual con microscopio electrónico: 12 micrómetros

35 - superficie específica BET: (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 49,9 m<sup>2</sup>/g.

b) Para el papel: las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>.

- Para la muestra de ensayo: 135 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 62,8 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 12,2 g/m<sup>2</sup> o

un 16,6 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**Ejemplo 6C ácido fosfórico 30 %:**

a) Para el pigmento: Concentración de la suspensión: 17,9 %

- diámetro medio de grano, analizado mediante un método visual con microscopio electrónico: 12 micrómetros

5 - superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 45,7 m<sup>2</sup>/g

b) Para el papel: las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

- Para la muestra de ensayo: 158 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 53,6 g/m<sup>2</sup>.

10 En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 21,4 g/m<sup>2</sup> o un 28,5 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**Ejemplo 6D:**

15 Este ejemplo se refiere a un procedimiento de fabricación del producto en continuo y el uso de un carbonato de calcio, tratado o no tratado, de partículas gruesas pero con una superficie específica BET elevada, empleado como carga del papel.

20 Para este fin, se diluyen 100 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa MiCTomeritics®, y una superficie específica BET de 15,5 m<sup>2</sup>/g (medida según el método BET de la norma ISO 9277), en forma de una dispersión o suspensión con una concentración de materia seca igual al 75 % en peso, con un dispersante de tipo ácido poliaspártico de sodio, con agua hasta la obtención de una suspensión con una concentración de materia seca del 10 % en peso, en el depósito de 3000 litros. Seguidamente se trata la suspensión así formada con un 10 %, o un 20 % o un 30 % de ácido fosfórico en solución a aproximadamente el 15 % en peso, a 65 °C en continuo, en 4 celdas de 25 litros dosificando ¼ del ácido fosfórico en cada celda con ligera agitación y con una velocidad de flujo de 50 litros/minuto a presión atmosférica en el fondo de cada celda. La retención del producto en cada una de las celdas era de 15 min.

La carga presenta las características siguientes:

a) Para el pigmento. Concentración de la suspensión: 8,9 %

- diámetro medio de grano, medido mediante un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa MiCTomeritics®, 1,9 micrómetros.

30 - superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 39,1 m<sup>2</sup>/g.

b) Para el papel las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 113 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

35 - Para la muestra de ensayo: 123 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 113 µm da 68,8 g/m<sup>2</sup>. En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 113 µm, se ganan 6,2 g/m<sup>2</sup> o un 8,1 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**Ejemplo 7:**

Este ejemplo se refiere al uso de una mezcla de carbonato de calcio tratado/no tratado como carga de masa del papel.

a) Preparación del pigmento tratado:

40 Se diluyen 0,6 kg, calculados sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 65 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro,



5 medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics®, y una superficie específica BET de 8,4 m<sup>2</sup>/g (medida según el método BET de la norma ISO 9277), en forma de una dispersión o suspensión con una concentración de materia seca igual al 20 %, y después se diluye con agua hasta la obtención de una suspensión con una concentración de materia seca del 10,2 % en peso, en el depósito de 1 litro. Seguidamente se trata la suspensión así formada con un 70 % de ácido fosfórico en solución al 10 % en peso, a 60 °C y con agitación durante 1 hora. Al cabo de 1 hora se burbujea CO<sub>2</sub> a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 0,5 horas.

b) La preparación de las mezclas de pigmento tratado y no tratado: se mezcla con agitación durante 15 min.

las cargas presentan las características siguientes:

**Ejemplo 7A, 100 % de pigmento tratado:**

10 a) Para el pigmento:

- granulometría tal que el 21 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics®,

- superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 44,5 m<sup>2</sup>/g.

b) Para el papel:

15 las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 115 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

- Para la muestra de ensayo: 162 micrómetros a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 115 da 52,2 g/m<sup>2</sup>.

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 115 µm, se ganan 22,7 g/m<sup>2</sup> o un 30,3 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

20 **Ejemplo 7B, 21,5 % del pigmento tratado del ejemplo 7A y 78,5 % del pigmento no tratado:**

Resultado:

a) Para el pigmento:

- granulometría tal que el 63 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics

25 - superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 15,5 m<sup>2</sup>/g

b) Para el papel: las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 115 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

30 - Para la muestra de ensayo: 124 µm a 75 g/m<sup>2</sup>, lo que llevado a un valor del espesor de 115 µm da 69,5 g/m<sup>2</sup>. En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 115 µm, se ganan 5,5 g/m<sup>2</sup> o un 7,3 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**Ejemplo 7C, 35,5 % del pigmento tratado del ejemplo 7A y 64,5 % del pigmento no tratado:**

a) Para la mezcla de pigmentos:

- granulometría tal que el 60,0 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics

35 - superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 20,0 m<sup>2</sup>/g.

b) Para el papel: las mediciones del espesor son:

- Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 115 µm a 75 g/m<sup>2</sup>.

## ES 2 600 303 T3

- Para la muestra de ensayo: 130  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 115  $\mu\text{m}$  da 66,3  $\text{g}/\text{m}^2$ .

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 115  $\mu\text{m}$ , se ganan 8,7  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 11,6 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### **Ejemplo 7D, 50,0 % del pigmento tratado del ejemplo 7A y 50,0 % del pigmento no tratado:**

5 a) Para la mezcla de pigmentos:

- granulometría tal que el 42,0 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con un dispositivo Sedigraph 5100® de la empresa Micromeritics - superficie específica BET (medida según el método BET de la norma ISO 9277): 28,0  $\text{m}^2/\text{g}$ .

b) Para el papel: las mediciones del espesor son:

10 - Para la muestra de partida, el control (carga no tratada): 115  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la muestra de ensayo: 137  $\mu\text{m}$  a 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo que llevado a un valor del espesor de 115  $\mu\text{m}$  da 62,9  $\text{g}/\text{m}^2$ .

En este ensayo se observa que si se lleva el espesor del papel a un valor común de 115  $\mu\text{m}$ , se ganan 12,1  $\text{g}/\text{m}^2$  o un 16,0 % del peso del papel, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

### **Ejemplo 8:**

15 Este ejemplo se refiere al uso en pinturas de un carbonato de calcio tratado o no tratado.

Para este fin, se diluyen 5 toneladas, calculadas sobre la base del pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, con una granulometría tal que el 70 % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , medida con un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, en forma de torta de filtración, hasta la obtención de una suspensión con una concentración de materia seca del 25 % en peso, con agua destilada, en el depósito de 45  $\text{m}^3$ . Seguidamente se trata la suspensión así formada con ácido fosfórico en solución al 10 % en peso que corresponde a 0,20 moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por mol de  $\text{CaCO}_3$ , a 60 °C y con agitación durante 2 horas a 200 r.p.m.

Al cabo de 2 horas, se burbujea  $\text{CO}_2$  con una sobrepresión de  $0,5 \times 10^5$  Pa a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 5 horas, de modo que la relación volumen de la suspensión : volumen de  $\text{CO}_2$  gaseoso sea igual a aproximadamente 1 : 0,15. Después de 24 horas de almacenamiento, se seca la suspensión mediante un secador por pulverización y se forma una pintura de emulsión que contiene, como parte de la carga, el carbonato de calcio seco que se va a ensayar.

Procedimiento para preparar la pintura:

30 En un dispersador de 1  $\text{m}^3$ , se prepara la pintura dispersando en agua los aditivos y los pigmentos durante 10 min con agitación a 3000 r.p.m., después se reduce la velocidad a 1000 r.p.m. y se añade el látex. Se dispersa de nuevo durante 10 min.

### Formulación de pintura:

Formulación A, base 18 % $\text{TiO}_2$	kg	base	-15 % $\text{TiO}_2$	-30 % $\text{TiO}_2$
Mowilrth LDM 1871 aprox. 53 %	kg	147,0	147,0	147,0
Tiona RCL-535	kg	180,0	153,0	126,0
Carga	kg	0,0	27,0	54,0
OMYACARB 2-GU	kg	107,0	107,0	107,0
FINNTALC M 50	kg	50,0	50,0	50,0
OMYACARB 10-GU	kg	108,0	108,0	108,0
GALCIMATT	kg	70,0	70,0	70,0
Formulación A, base 18 % $\text{TiO}_2$	kg	base	-15 % $\text{TiO}_2$	-30 % $\text{TiO}_2$

## ES 2 600 303 T3

Coatex BR 910 G.10 %		kg	48,5	48,5	48,5
Coatex P 50		kg	3,0	3,0	3,0
Mergal K 15		kg	2,0	2,0	2,0
Calgon N		kg	1,0	1,0	1,0
NaOH, 10 %		kg	2,0	2,0	2,0
Byk 032		kg	3,0	3,0	3,0
Tylose MH 30 000 YGB		kg	3,0	3,0	3,0
Agua desionizada		kg	275,5	275,5	275,5
Total			1000,0	1000,0	1000,0
Datos de la formulación					
PVC		%	71,0	71,5	71,9
Densidad sólida		g/cm <sup>3</sup>	2,48	2,44	2,41
Densidad líquida		g/cm <sup>3</sup>	1,56	1,55	1,55
Volumen sólido por litro		ml/l	389	372	375
Volumen sólido por kg		ml/kg	236	239	243
Contenido en sólidos		%	60,3	60,3	60,3
Pigmento/aglutinante Relación sólido			6,61 : 1	6,61 : 1	6,61 : 1

Los resultados de pintura son, siendo el control una pintura en emulsión acuosa con un 18 % de TiO<sub>2</sub>:

Blancura (DIN 53140) (espesor líquido 300 µm)	(Control) 18 % de TiO <sub>2</sub>	15,3 % de TiO <sub>2</sub>	12 % de TiO <sub>2</sub>
R <sub>y</sub> sobre blanco	90,8 %	91,1 %	91,2 %
R <sub>y</sub> sobre negro	89,2 %	89,6 %	89,7 %
Opacidad (ISO 2814)	98,3 %	98,4 %	98,4 %
R <sub>y</sub> sobre negro / R <sub>y</sub> sobre blanco 100			

5 La blancura y la opacidad del control son idénticas con los dos ensayos de la invención con -15 % y -30 % de pigmento TiO<sub>2</sub>.

El espesor de la película seca	104 µm	113 µm	112 µm
Peso de la película seca	177 g/m <sup>2</sup>	166 g/m <sup>2</sup>	163 g/m <sup>2</sup>

10 En este ensayo se observa que para obtener un espesor de 104 µm como el control, el peso de una película con el carbonato de calcio de acuerdo con la invención es solamente de 153 g/m<sup>2</sup> y 151 g/m<sup>2</sup>, respectivamente, frente a 177 g/m<sup>2</sup>, y si se lleva el espesor de la pintura a un valor común de 104 µm, se ganan 24 g/m<sup>2</sup> y 26 g/m<sup>2</sup>, respectivamente, o un 13,5 % y un 14,7 %, respectivamente, del peso de la pintura, lo que significa un ahorro importante en términos ambientales.

**REIVINDICACIONES**

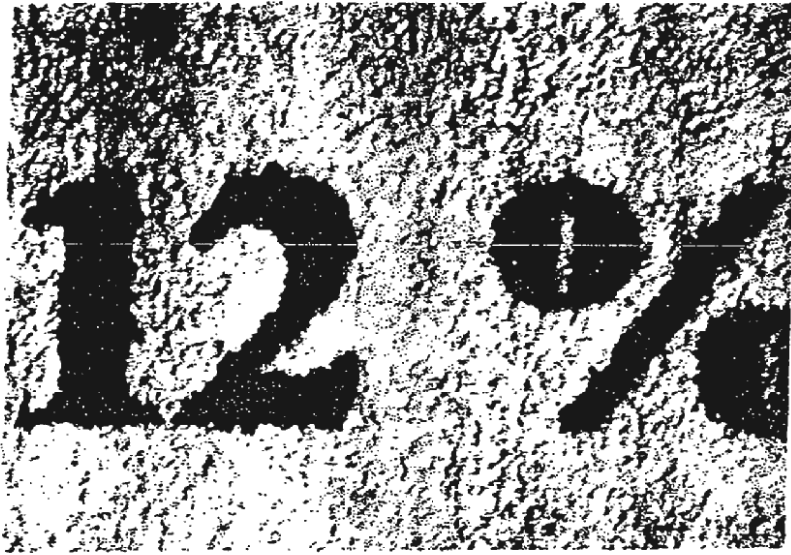
1. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante, caracterizado porque
- 5 - dicho pigmento se trata con una combinación de uno o más donantes de iones  $H_3O^+$  de medianamente fuertes a fuertes y  $CO_2$  gaseoso, y por que
- está constituido por las 3 etapas siguientes:
- a) El tratamiento con el donante o donantes de iones  $H_3O^+$  de medianamente fuertes a fuertes,
- dichos donantes de iones  $H_3O^+$  medianamente fuertes se seleccionan entre los ácidos que tienen un pKa comprendido entre 0 y 2,5 inclusive, a 22 °C, y
- 10 - dichos donantes de iones  $H_3O^+$  fuertes se seleccionan entre los ácidos que tienen un pKa inferior o igual a cero a 22 °C,
- b) El tratamiento con  $CO_2$  gaseoso, ya sea este tratamiento parte integrante de la etapa a), ya se efectúe paralelamente a la etapa a) o ya se efectúe tras la etapa a)
- 15 - por que la concentración de  $CO_2$  gaseoso en la suspensión es, en volumen, tal que la relación (volumen de la suspensión : volumen de  $CO_2$  gaseoso) está comprendida entre 1 : 0,05 y 1 : 20 con dicha relación comprendida entre 1 : 1 y 1 : 20 en la etapa a) y entre 1 : 0,05 y 1 : 1 en la etapa b).
- c) El aumento del pH, medido a 20 °C, por encima de 7,5, en un intervalo de tiempo después del final de las etapas a) y b) comprendido entre 1 hora y 10 horas, preferentemente entre 1 hora y 5 horas sin la adición de una base, o inmediatamente después del final de las etapas a) y b) con la adición de una base, siendo la etapa c) la última etapa del procedimiento.
- 20
2. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el  $CO_2$  gaseoso procede de una alimentación externa de  $CO_2$ , de una recirculación de  $CO_2$ , o bien de la adición en continuo del mismo donante de iones  $H_3O^+$  de medianamente fuerte a fuerte que el que se ha usado en el tratamiento o, incluso, de otro donante de iones  $H_3O^+$  de medianamente fuerte a fuerte o, incluso, de una sobrepresión de  $CO_2$ , preferentemente, comprendida entre  $0,05 \times 10^5$  Pa y  $5 \times 10^5$  Pa.
- 25
3. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante, de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las etapas a) y b) se pueden repetir varias veces.
- 30
4. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el pH, medido a 20 °C, está comprendido entre 3 y 7,5 durante las etapas a) y b) del tratamiento y por que la temperatura del tratamiento está comprendida entre 5 °C y 90 °C y, preferentemente, entre 45 °C y 60 °C.
- 35
5. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la concentración de  $CO_2$  gaseoso en la suspensión es, en volumen, tal que la relación (volumen de la suspensión : volumen de  $CO_2$  gaseoso) está comprendida entre 1 : 0,05 y 1 : 10 con dicha relación comprendida entre 1 : 0,5 y 1 : 10 en la etapa a) y entre 1 : 0,05 y 1 : 1 en la etapa b).
- 40
6. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la duración de la etapa b) del tratamiento es de 2 horas a 10 horas y, preferentemente, de 2 horas a 6 horas.
- 45
7. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el pigmento, carga o mineral que contiene un carbonato natural se selecciona entre el carbonato de calcio natural o un carbonato que contiene una dolomita y mezclas de los mismos con talco, y/o caolín y/u óxido de titanio  $TiO_2$ , óxido de magnesio  $MgO$ , y otros minerales inertes con respecto a los donantes de iones  $H_3O^+$  de medianamente fuertes a fuertes.

8. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato de calcio natural permitiendo la reducción del peso del papel a superficie constante de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el carbonato de calcio natural se selecciona entre un mármol, una calcita o una tiza o un carbonato que contiene una dolomita.
- 5 9. Procedimiento de tratamiento de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural que permite la reducción del peso del papel a superficie constante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el donante o los donantes de iones  $H_3O^+$  fuertes se seleccionan entre el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico y por que el donante o los donantes de iones  $H_3O^+$  medianamente fuertes se seleccionan entre  $H_2SO_3$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_3PO_4$  o ácido oxálico o mezclas de los mismos.
- 10 10. Procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa de pigmentos, cargas o minerales, en suspensión acuosa, que contienen un carbonato natural, caracterizado por que, después de las tres etapas del procedimiento de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, se usa un agente dispersante y, opcionalmente, una etapa de reconcentración.

FIGURA 1

**muestra de la invención**

(A)



**la muestra de la técnica anterior**

(B)

