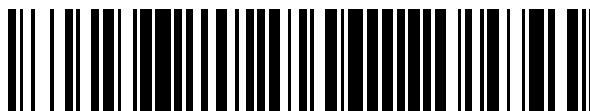


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 497**

51 Int. Cl.:

**C09C 3/04** (2006.01)

**C09C 1/02** (2006.01)

**D21H 17/67** (2006.01)

**D21H 17/69** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2013 E 13191479 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2868716**

54 Título: **Proceso para la producción de una suspensión de pigmento de alto contenido de sólidos que comprende dispersante a base de carboximetilcelulosa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.07.2017**

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

72 Inventor/es:  
**RENTSCH, SAMUEL;  
BURI, MATTHIAS;  
IPPOLITO, FABIO y  
GANE, PATRICK A C.**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 621 497 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

Proceso para la producción de una suspensión de pigmento de alto contenido de sólidos que comprende dispersante a base de carboximetilcelulosa.

5 La presente invención se refiere a suspensiones acuosas de materiales de pigmentos minerales. En particular, la presente invención se refiere a métodos para la preparación de suspensiones de pigmentos minerales, que contienen aditivos a base de fuentes renovables. La presente invención además se refiere a métodos para la preparación de suspensiones de pigmentos minerales de alto contenido de sólidos que contienen aditivos a base de fuentes renovables.

10 Los materiales minerales se encuentran entre los principales constituyentes en las pinturas, los plásticos, cosméticos, papel o colores de recubrimiento de papel. Los materiales minerales tales como carbonato cálcico pueden proporcionar mejoras, por ejemplo, en la calidad del papel y la pintura y en propiedades de la agricultura, o pasta dental, notablemente, en relación con sus propiedades físicas tales como las propiedades ópticas y/o abrasivas.

15 Por razones de aplicabilidad, costes de bombeo, de transporte, de almacenamiento y de secado, es especialmente útil producir materiales minerales en forma de suspensiones de alto contenido de sólidos, es decir, suspensiones donde la minoría, con respecto al peso total de la suspensión, es agua.

Tales suspensiones de alto contenido de sólidos requieren habitualmente la adición de un agente de dispersión o auxiliar de molienda para mantener la suspensión estable, fácil de bombear y permitir la división de las partículas minerales mediante la molienda de tales suspensiones.

20 Los agentes dispersantes o auxiliares de la molienda comúnmente utilizados, que son eficientes para la producción y estabilización de tales suspensiones de materiales de pigmentos minerales de alto contenido de sólidos son principalmente polímeros a base de productos petroquímicos, tales como sales de policarboxilatos, por ejemplo, poliacrilato sódico. Sin embargo, el uso de tales productos derivados del petróleo no es deseable desde el punto de vista ambiental. En particular, para seguir el protocolo de Kioto y reducir la contaminación de CO<sub>2</sub> fósil de la atmósfera durante la combustión de los productos finales, se apunta al cambio de polímeros a base de productos petroquímicos, a polímeros que tengan una menor huella de dióxido de carbono, por ejemplo, polímeros que derivan de recursos naturales o renovables.

25 El documento FR 2 939 055 describe agentes dispersantes y/o auxiliares de la molienda a base de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico, donde el ácido acrílico se obtiene a partir de glicerol. El documento FR 2 932 804 describe polímeros a base de acroleína y copolímeros de acroleína / ácido acrílico, donde la acroleína se obtiene a partir de glicerol. Sin embargo, el proceso de producción de acroleína y ácido acrílico a partir de glicerol es muy complicado y costoso. Adicionalmente, pueden crearse intermedios y subproductos dañinos durante la preparación de dichos monómeros insaturados bio-basados. Es bien sabido además que el almacenamiento de monómeros tales como monómeros insaturados acrílicos, en especial, el almacenamiento de acroleína, y los procesos de polimerización, necesitan importantes precauciones de seguridad, ya que los monómeros son altamente reactivos, y una reacción de polimerización no controlada puede conducir a importantes incidentes para humanos e instalaciones.

30 El documento EP 2 505 614 y el documento EP 2 505 615 se refieren a procesos para preparar partículas auto-ensambladas a partir de una suspensión de material de pigmento mineral acuoso que tiene un contenido de sólidos del 45 al 80 % a base del peso total de la suspensión, en los que la suspensión de material de pigmento mineral acuoso se mezcla con un aglutinante polimérico. Un proceso para preparar partículas de pigmento auto-ensambladas mezclando un aglutinante polimérico con una suspensión de material de pigmento mineral acuoso, ajustando el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea  $\geq 45$  al 95 % en peso, basado en el peso total de la suspensión, y moliendo la suspensión se describe en el documento EP 2 565 236.

45 Con propósitos de completitud, el presente Solicitante desea mencionar la Solicitud de Patente Europea no publicada con el número de archivo 12 167 664,7, que se refiere a una suspensión acuosa que comprende un polisacárido modificado.

50 Por lo tanto, existe la necesidad de buscar agentes de dispersión y auxiliares de la molienda que puedan derivar de fuentes renovables, de baja toxicidad, y cuyos materiales de partida y proceso de producción no representen una cuestión de seguridad.

En consecuencia, es un objeto de la presente invención proporcionar agentes dispersantes y auxiliares de la molienda, que, al menos en parte, deriven de recursos poliméricos naturales renovables. Adicionalmente, sería deseable proporcionar reactivos y agentes dispersantes y auxiliares de la molienda poliméricos finales que puedan

5 almacenarse sin precauciones de seguridad, y que no requieran un proceso de preparación complicado. Además, es deseable proporcionar agentes dispersantes y auxiliares de la molienda que puedan ser producidos sin la generación de subproductos o productos intermediarios nocivos. Adicionalmente, sería deseable proporcionar agentes dispersantes y auxiliares de la molienda que puedan ser producidos en altas concentraciones de sólidos, a fin de evitar las etapas de concentración de alto consumo energético, tales como la concentración térmica.

Es además un objeto de la presente invención proporcionar suspensiones acuosas de materiales de pigmentos minerales de alto contenido de sólidos, que sean fluidas, pero que solo contengan bajas cantidades de agentes dispersantes o auxiliares de la molienda a base de productos petroquímicos, o que no contengan ninguna cantidad de agentes dispersantes o agentes auxiliares de la molienda a base de productos petroquímicos.

10 Es además un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de una suspensión acuosa, donde el agente dispersante o auxiliar de la molienda se produce directamente en forma de solución altamente concentrada a fin de evitar las etapas de concentración de alto consumo energético tales como la concentración térmica.

15 Un objeto adicional de la presente invención es la reducción o eliminación de agentes dispersantes o agentes auxiliares de la molienda a base de fósiles a fin de seguir lo más posible el protocolo de Kioto, que apunta a la reducción de la contaminación de CO<sub>2</sub> fósil de la atmósfera durante la combustión de los productos finales. El Protocolo de Kioto es un acuerdo internacional ligado a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. El principal rasgo del Protocolo de Kioto es que establece objetivos vinculantes para 37 países industrializados y la Comunidad Europea para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG, conforme a sus siglas en inglés). Esto llega a un promedio de cinco por ciento contra los niveles de 1990 durante el período de cinco años de 2008 a 2012. El Protocolo de Kioto se adoptó en Kioto, Japón, el 11 de diciembre de 1997, y entró en vigencia el 16 de febrero de 2005.

Los objetos anteriores y otros objetos se resuelven por la materia objeto como se define en el presente documento en las reivindicaciones independientes.

25 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de una suspensión acuosa, que comprende las etapas de:

a) proporcionar un material de pigmento mineral,

30 b) proporcionar una carboximetilcelulosa despolimerizada que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,2, un peso molecular en el intervalo de 5000 a 40000 g/mol y un índice de polidispersidad en el intervalo de 2 a 10;

en el que la carboximetilcelulosa despolimerizada se prepara despolimerizando una carboximetilcelulosa de alto peso molecular en un proceso que comprende las siguientes etapas:

i) proporcionar una carboximetilcelulosa de alto peso molecular que tiene un peso molecular de más de 40000 g/mol y un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,0,

35 ii) proporcionar un peróxido seleccionado de peróxido de hidrógeno y/o una de sus sales metálicas alcalinas,

iii) proporcionar un catalizador,

iv) mezclar al menos una parte de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular de la etapa i) y/o al menos una parte del peróxido de la etapa ii), y/o al menos una parte del catalizador de la etapa iii) y agua, en cualquier orden, a una temperatura de reacción de 50 a 85 °C, y

40 v) añadir la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa iv), hasta que la mezcla de la etapa v) contenga del 10 al 60 % en peso de carboximetilcelulosa despolimerizada, basado en el peso total de la mezcla de la etapa v), y hasta que la mezcla de la etapa v), al mismo tiempo, tiene una viscosidad Brookfield entre 30 y 10000 mPa·s a 20 °C,

45 en el que durante la etapa v), la viscosidad Brookfield de la mezcla se mantiene entre 200 y 1500 mPa·s, medida a la temperatura de la reacción,

y

c) mezclar la carboximetilcelulosa despolimerizada de la etapa b), el material de pigmento mineral de la etapa a) y agua para formar una suspensión acuosa,

en el que el material de pigmento mineral se añade en una cantidad del 10 al 80 % en peso, basado en el peso total de la suspensión, y

5 en el que la carboximetilcelulosa despolimerizada se añade en una cantidad del 0,05 al 5,0 % en peso, basado en el peso total del material de pigmento mineral en la suspensión, y de modo tal que la viscosidad Brookfield de la suspensión acuosa es entre 40 y 2000 mPa·s a 20 °C.

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

10 De acuerdo con una realización, el material de pigmento mineral es un material que contiene carbonato cálcico, preferentemente seleccionado de carbonato cálcico, minerales que contienen carbonato cálcico, cargas a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos. De acuerdo con otra realización, el material de pigmento mineral es caolín, talco, yeso, cal, óxido de magnesio, dióxido de titanio, blanco satinado, trióxido de aluminio, trihidróxido de aluminio, sílice, mica, o mezclas de los mismos. De acuerdo con aun otra realización, el material de pigmento mineral está en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , de 0,25 a 15 50  $\mu\text{m}$ , o de 0,3 a 5  $\mu\text{m}$ , preferentemente, de 0,4 a 3,0  $\mu\text{m}$ .

20 De acuerdo con una realización, el grado de carboxilación de la carboximetilcelulosa despolimerizada se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,8, y preferentemente, de 0,6 a 1,4. De acuerdo con otra realización, la carboximetilcelulosa despolimerizada se añade en una cantidad del 0,05 al 3,0 % en peso, preferentemente, del 0,1 al 2,0 % en peso, y más preferentemente, del 0,2 al 1,0 % en peso, basado en el peso total del material de pigmento mineral de la suspensión. De acuerdo con aun otra realización, la carboximetilcelulosa despolimerizada tiene un índice de polidispersidad de 2 a 5, preferentemente, de 2,5 a 4,5, y más preferentemente, de 3 a 4. De acuerdo con aun otra realización, la carboximetilcelulosa despolimerizada tiene un peso molecular en el intervalo de 8000 a 35000 g/mol, y más preferentemente, de 10000 a 20000 g/mol.

25 De acuerdo con una realización, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa c) se ajusta de modo que sea del 45 al 80 % en peso, preferentemente, del 50 al 78 % en peso, y más preferentemente, del 60 al 75 % en peso, basado en el peso total de la suspensión. De acuerdo con otra realización, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en sulfato de hierro, hipofosfito sódico, ftalocianina de hierro, tungstato sódico, o una mezcla de los mismos. De acuerdo con aun otra realización, el peróxido de la etapa ii) se proporciona en una cantidad del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente, del 0,2 al 40 % en peso, y más preferentemente, del 1 al 30 % en peso, en base a la cantidad total de la CMC de alto peso molecular de la etapa i).

35 De acuerdo con una realización, después de la etapa iv) y antes de la etapa v) la viscosidad de la mezcla obtenida en la etapa iv) se ajusta a una viscosidad Brookfield entre 200 y 1500 mPa·s, medida a la temperatura de la reacción, preferentemente, mediante la adición de una parte adicional de la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o una parte adicional de la parte restante del peróxido y/o una parte adicional de la parte restante del catalizador en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa iv). De acuerdo con otra realización, en la etapa v), la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador se añaden en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa iv) hasta que la mezcla de la etapa v) contenga del 25 al 45 % en peso de carboximetilcelulosa despolimerizada, preferentemente, del 30 al 40 % en peso, en base al peso total de la mezcla de la etapa v), y/o hasta que la mezcla de la etapa v) 40 tenga una viscosidad Brookfield entre 50 y 5000 mPa·s a 20 °C, preferentemente, entre 1000 y 3000 mPa·s a 20 °C, y más preferentemente, entre 1500 y 2500 mPa·s a 20 °C.

Debe entenderse que para el propósito de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados.

45 A lo largo del presente documento, el "grado de carboxilación" se especifica con respecto a la cantidad total de grupos hidroxilo por unidad de monómero no modificado del polisacárido original. Un "grado de carboxilación" de 1 significa que uno de los tres grupos hidroxilo de la unidad de monómero no modificado del polisacárido original está carboxilado.

50 El término "carboximetilcelulosa despolimerizada" (CMC despolimerizada) se refiere a una carboximetilcelulosa (CMC), que se obtiene mediante la despolimerización o degradación de una carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular  $M_w$  superior a 40000 g/mol (medido permeación en gel, GPC).

"Carbonato cálcico molido" (GCC, según sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención es un carbonato cálcico obtenido de fuentes naturales, tales como caliza, mármol, calcita o tiza, y procesado a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como la molienda, el tamizado y/o el fraccionamiento, por ejemplo, por un ciclón o un clasificador.

“Carbonato cálcico precipitado” (PCC, según sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, que se obtiene mediante la precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso, o mediante la precipitación de una fuente de ion de carbonato y calcio en agua. El PCC puede ser vaterita, calcita o aragonita.

- 5 “Carbonato cálcico modificado” (MCC, según sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención puede caracterizar un carbonato cálcico precipitado o molido natural, con una modificación de estructura interna o un producto de reacción de superficie.

10 Para el propósito de la presente invención, un “pigmento mineral” contempla una sustancia inorgánica que es sólida a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , insoluble en agua, es decir, menos del 1 % en peso de la sustancia es soluble en agua a temperatura ambiente, y tiene una composición química definida, y puede ser cristalina o amorfa, o mezclas de las mismas.

Un “material de pigmento mineral” en el significado de la presente solicitud puede abarcar materiales como carbonato cálcico, tales como calcita, aragonita, mármol, caliza y tiza, talco, dolomita, mica, dióxido de titanio, trihidrato de aluminio tal como gibsita, bayerita, hidróxido de magnesio tal como brucita, hidromagnesita, etc.

15 A lo largo del presente documento, el “tamaño de partícula” de un material de pigmento mineral o de un producto de carbonato cálcico se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor  $d_x$  representa el diámetro en relación con el cual x % en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a  $d_x$ . Esto significa que el valor  $d_{20}$  es el tamaño de partícula al cual el 20 % en peso de todas las partículas son menores, y el valor  $d_{75}$  es el tamaño de partícula al cual el 75 % en peso de todas las partículas son menores. El valor  $d_{50}$  en consecuencia es el tamaño de partícula medio en peso, es decir, el 50 % en peso de todos los granos son mayores o menores que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$ , a menos que se indique lo contrario. Para la determinación del valor  $d_{50}$  del tamaño de partícula medio en peso para partículas que tienen un valor  $d_{50}$  entre 0,2 y 5  $\mu\text{m}$ , puede usarse un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU.

25 El término “índice de polidispersidad”, como se usa en el contexto de la presente invención, es una medida de la distribución de pesos moleculares en una determinada muestra de polímero. Cuando el índice de polidispersidad es uno, la distribución de peso molecular de todos los polímeros en la muestra es monodispersa, es decir, todos los polímeros tienen la misma longitud de cadena, y en consecuencia, el mismo peso molecular. Sin embargo, para polímeros reales, el índice de polidispersidad comúnmente es mayor que uno, y representa la relación de  $M_w/M_n$  que es el peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número del polímero.

30 Para el fin de la presente invención, el término “viscosidad” o “viscosidad Brookfield” se refiere a la viscosidad Brookfield. La viscosidad Brookfield para este propósito se mide por un viscosímetro Brookfield (Typ RVT) a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  (excepto si se indica “a temperatura de reacción”) a 100 rpm empleando una aguja apropiada, y se especifica en mPa·s.

35 Una “suspensión” o “suspensión acuosa” en el sentido de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales y habitualmente contiene grandes cantidades de sólidos, y en consecuencia, es más viscosa y puede ser de más alta densidad que el líquido a partir del cual se forma.

40 Cuando se usa la frase “que comprende” en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los propósitos de la presente invención, la frase “que consiste en” se considera una realización preferida de la frase “que comprende”. Si en lo sucesivo en el presente documento un grupo se define para comprender al menos una cierta cantidad de realizaciones, debe entenderse que esto además describe un grupo, que preferentemente consiste solo en estas realizaciones.

Cuando se usa un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo, “un”, “una” o “el/la”, se incluye el plural de dicho sustantivo, a menos que se establezca específicamente lo contrario.

45 Los términos como “obtenible” o “definible” y “obtenido” o “definido” se usan de modo indistinto. Esto significa, por ejemplo, que a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término “obtenido” no tiene el propósito de indicar que, por ejemplo, una realización debe ser obtenida, por ejemplo, por la secuencia de las etapas que siguen al término “obtenido”, si bien dicha comprensión limitada está siempre incluida por los términos “obtenido” o “definido” como una realización preferida.

50 El proceso de la invención para la preparación de una suspensión acuosa comprende las etapas de (a) proporcionar un material de pigmento mineral, (b) proporcionar una carboximetilcelulosa despolimerizada que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,2, un peso molecular en el intervalo de 5000 a 40000 g/mol y un índice de polidispersidad en el intervalo de 2 a 10, y (c) mezclar la carboximetilcelulosa despolimerizada de la etapa (b), el

material de pigmento mineral de la etapa (a) y agua, para formar una suspensión acuosa. El material de pigmento mineral se añade en una cantidad del 10 al 80 % en peso, en base al peso total de la suspensión, y la carboximetilcelulosa despolimerizada se añade en una cantidad del 0,05 al 5,0 % en peso, en base al peso total del material de pigmento mineral en la suspensión, y de modo tal que la viscosidad Brookfield de la suspensión acuosa es entre 40 y 2000 mPa·s a 20 °C. La carboximetilcelulosa despolimerizada se prepara mediante la despolimerización de una carboximetilcelulosa de alto peso molecular en un proceso que comprende las etapas de (i) proporcionar una carboximetilcelulosa de alto peso molecular que tiene un peso molecular superior a 40000 g/mol y un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,0, (ii) proporcionar un peróxido seleccionado de peróxido de hidrógeno y/o una sal metálica alcalina del mismo, (iii) proporcionar un catalizador, (iv) mezclar al menos una parte de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular de la etapa i) y/o al menos una parte del peróxido de la etapa ii) y/o al menos una parte del catalizador de la etapa iii) y agua, en cualquier orden, a una temperatura de reacción de 50 a 85 °C, y (v) añadir la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa (iv) hasta que la mezcla de la etapa (v) contenga del 10 al 60 % en peso de carboximetilcelulosa despolimerizada, en base al peso total de la mezcla de la etapa (v), y hasta que la mezcla de la etapa (v), al mismo tiempo, tenga una viscosidad Brookfield entre 30 y 10000 mPa·s a 20 °C, en el que durante la etapa (v), la viscosidad Brookfield de la mezcla se mantiene entre 200 y 1500 mPa·s, medida a la temperatura de la reacción.

En lo que sigue, se establecerán en forma más detallada los detalles y las realizaciones preferidas del proceso de la invención. Debe entenderse que estos detalles técnicos y realizaciones se aplican además a la suspensión de la invención y a su uso.

#### Etapa a)

De acuerdo con la etapa a) del proceso de la invención, se proporciona un material de pigmento mineral. El material de pigmento mineral se añade en una cantidad del 10 al 80 % en peso, en base al peso total de la suspensión.

Ejemplos de materiales de pigmentos minerales adecuados son carbonato cálcico tal como calcita, mármol, caliza y creta, talco, dolomita, mica, o dióxido de titanio, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio.

De acuerdo con una realización, el material de pigmento mineral es un material que contiene carbonato cálcico, preferentemente seleccionado de carbonato cálcico, minerales que contienen carbonato cálcico, cargas a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra realización, el material de pigmento mineral es caolín, talco, yeso, cal, óxido de magnesio, dióxido de titanio, blanco satinado, trióxido de aluminio, trihidróxido de aluminio, sílice, mica, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material de pigmento mineral es un carbonato cálcico. El carbonato cálcico puede ser seleccionado de carbonato cálcico molido, también denominado carbonato cálcico pesado; carbonato cálcico precipitado, también denominado carbonato cálcico ligero; carbonato cálcico modificado, o mezclas de los mismos.

Se entiende que el carbonato cálcico molido (GCC) (o natural) es una forma natural de carbonato cálcico, extraído de rocas sedimentarias tales como caliza o creta, o de rocas de mármol metamórficas. Se sabe que el carbonato cálcico se presenta como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera la forma de cristal más estable del carbonato cálcico. Menos común es la aragonita, que tiene una estructura de cristal ortorrómbica de agujas separadas a agrupadas. La vaterita es el polimorfo de carbonato cálcico menos frecuente, y es generalmente inestable. El carbonato cálcico molido es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, que se dice es trigonal-romboédrico y representa el más estable de los polimorfos de carbonato cálcico. El término "fuente" del carbonato cálcico en el sentido de la presente memoria descriptiva se refiere al material mineral natural a partir del cual se obtiene el carbonato cálcico. La fuente del carbonato cálcico puede comprender además componentes naturales tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la fuente de carbonato cálcico molido (GCC) se selecciona de mármol, creta, calcita, dolomita, caliza, o sus mezclas. Preferentemente, la fuente de carbonato cálcico molido se selecciona de mármol y mármol dolomítico.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el GCC se obtiene por medio de la molienda en seco. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el GCC se obtiene por medio de la molienda en húmedo, y de forma opcional, el secado posterior.

En general, la etapa de la molienda puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por

- ejemplo, en condiciones de modo tal que la trituración resulta principalmente de los choques con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de varillas, un molino vibratorio, un triturador de rodillos, un molino de choque centrífugo, un molino de cuentas verticales, un molino de frotación, un molino de pasador, un molino de martillos, un pulverizador, un desmenuzador, un desterronador, una cortadora de cuchillo, u otros de dichos equipos conocidos por el experto en la materia. En el caso de que el material mineral que contiene carbonato cálcico comprenda un material mineral que contiene carbonato cálcico molido húmedo, la etapa de molienda puede llevarse a cabo en condiciones de modo tal que tiene lugar la molienda autógena, y/o mediante la molienda de bolas horizontales, y/u otros de dichos procesos conocidos por el experto en la técnica. El material mineral que contiene carbonato cálcico molido procesado húmedo así obtenido puede ser lavado y deshidratado por procesos conocidos, por ejemplo, por medio de la floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La subsiguiente etapa de secado puede llevarse a cabo en una sola etapa, tal como el secado por pulverización, o en al menos dos etapas. Además, es común que dicho material mineral sufra una etapa de beneficio (tal como una etapa de flotación, blanqueo, o separación magnética) a fin de eliminar impurezas.
- De acuerdo con una realización, el material que contiene carbonato cálcico comprende un carbonato cálcico molido.
- De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato cálcico comprende una mezcla de dos o más carbonatos cálcicos molidos seleccionados de diferentes fuentes de carbonato cálcico molido. Por ejemplo, al menos un carbonato cálcico molido puede comprender un GCC seleccionado de dolomita y un GCC seleccionado de mármol.
- De acuerdo con otra realización, el material que contiene carbonato cálcico consiste solo en un carbonato cálcico molido. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato cálcico consiste en una mezcla de dos o más carbonatos cálcicos molidos seleccionados de diferentes fuentes de carbonato cálcico molido.
- De acuerdo con una realización, el material que contiene carbonato cálcico comprende al menos un carbonato cálcico molido en combinación con al menos un carbonato cálcico precipitado.
- El "carbonato cálcico precipitado" (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido por medio de la precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso, o mediante la precipitación de una fuente de ion de carbonato y calcio en agua; o la precipitación de iones de carbonato y calcio, por ejemplo,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , de la solución. Otras maneras posibles de producir PCC son el proceso de cal y soda, o el proceso Solvay, donde PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. El carbonato cálcico precipitado se presenta en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos, tales como escalenoédricos (S-PCC), romboédricos (R-PCC), hexagonales prismáticos, pinacoidales, coloidales (C-PCC), cúbicos y prismáticos (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales dobles, al igual que un diverso surtido de cristales delgados alargados prismáticos, curvados en forma de hoja, piramidales agudos, cristales en forma de cincel, árbol ramificado y de forma de coral o lombriz. La vaterita pertenece al sistema de cristales hexagonales. La suspensión de PCC obtenida puede ser mecánicamente deshidratada y secada.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato cálcico comprende un carbonato cálcico precipitado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato cálcico comprende una mezcla de dos o más carbonatos cálcicos precipitados seleccionados de diferentes formas cristalinas y diferentes polimorfos de carbonato cálcico precipitado. Por ejemplo, al menos un carbonato cálcico precipitado puede comprender un PCC seleccionado de S-PCC y un PCC seleccionado de R-PCC.
- De acuerdo con otra realización, el material que contiene carbonato cálcico consiste solo en un carbonato cálcico precipitado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato cálcico consiste en una mezcla de dos o más carbonatos cálcicos precipitados seleccionados de diferentes formas cristalinas y diferentes polimorfos de carbonato cálcico precipitado.
- Un carbonato cálcico modificado puede caracterizar un carbonato cálcico precipitado o molido natural con una modificación de estructura de superficie y/o interna, por ejemplo, con ácido fosfórico.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato cálcico comprende un carbonato cálcico modificado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato cálcico comprende una mezcla de dos o más carbonatos cálcicos modificados que tienen diferentes modificaciones de estructura de superficie y/o internas.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato cálcico consiste en un carbonato cálcico modificado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene

carbonato cálcico consiste en una mezcla de dos o más carbonatos cálcicos modificados que tienen diferentes modificaciones de estructura de superficie y/o internas.

De acuerdo con otra realización, el material que contiene carbonato cálcico es una mezcla de carbonato cálcico molido y/o carbonato cálcico precipitado y/o carbonato cálcico modificado.

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

De acuerdo con una realización preferida, los rellenos a base de carbonatos mixtos son seleccionados de calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, diversas materias tales como arcilla o talco o análogos o derivados, y mezclas de estos rellenos, tales como mezclas de talco-carbonato cálcico o carbonato cálcico-caolín, o mezclas de carbonato cálcico natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales, o coestructuras de minerales tales como coestructuras de talco-carbonato cálcico, o talco-dióxido de titanio, o carbonato cálcico-dióxido de titanio.

10

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de pigmento mineral se presenta en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente, de 0,25 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferentemente, de 0,3 a 5  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente, de 0,4 a 3,0  $\mu\text{m}$ .

15

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de pigmento mineral se añade en una cantidad del 40 al 80 % en peso, preferentemente, del 45 al 80 % en peso, más preferentemente, del 50 al 78 % en peso, y más preferentemente, del 60 al 75 % en peso, en base al peso total de la suspensión.

#### Etapa b)

20 De acuerdo con la etapa b) del proceso de la invención, se proporciona una carboximetilcelulosa despolimerizada que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,2, un peso molecular en el intervalo de 5000 a 40000 g/mol y un índice de polidispersidad en el intervalo de 2 a 10. La carboximetilcelulosa despolimerizada se añade en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, en base al peso total del material de pigmento mineral en la suspensión, y de modo tal que la viscosidad Brookfield de la suspensión acuosa es entre 40 y 2000 mPa·s a 20 °C.

25 La carboximetilcelulosa (CMC) puede prepararse a partir de celulosa por reacción con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica para formar la sal sódica de carboximetilcelulosa. Cada unidad de repetición de D-glucosa contiene tres grupos hidroxilo teóricamente capaces de eterificación, para dar una densidad de carga máxima teórica de tres grupos carboxílicos por unidad de monómero (es decir, un grado teórico de sustitución de tres).

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa despolimerizada tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,5 a 1,8, y preferentemente, de 0,6 a 1,4, por ejemplo, 1,2. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa despolimerizada tiene un grado de carboxilación de aproximadamente 0,8 o aproximadamente 1,2. De acuerdo con aun otra realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa despolimerizada comprende una combinación de los dos grados de carboxilación, por ejemplo, una combinación de un grado de carboxilación de aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,2.

35

El peso molecular de la carboximetilcelulosa puede ajustarse mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Se hace referencia al documento DE 1 543 116 A1, que describe un método para la preparación de CMC soluble en agua, de baja viscosidad, mediante la degradación oxidativa con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrógeno), y al documento DE 44 11 681 A1, que describe la dependencia de la degradación de éter de polisacárido, de la cantidad de agente oxidante, la temperatura y la duración del tratamiento. Sin embargo, los procesos convencionalmente utilizados de despolimerización o degradación con peróxido de hidrógeno no permiten la preparación de soluciones altamente concentradas de carboximetilcelulosa.

40

De acuerdo con el proceso de la presente invención, la carboximetilcelulosa despolimerizada se obtiene por medio de la despolimerización de una carboximetilcelulosa de alto peso molecular en un proceso que comprende las siguientes etapas:

45

- i) proporcionar una carboximetilcelulosa de alto peso molecular que tiene un peso molecular superior a 40000 g/Mol y un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,0,
- ii) proporcionar un peróxido seleccionado de peróxido de hidrógeno y/o una de sus sales metálicas alcalinas,
- iii) proporcionar un catalizador,



iv) la mezcla de al menos una parte de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular de la etapa i) y/o al menos una parte del peróxido de la etapa ii) y/o al menos una parte del catalizador de la etapa iii) y agua, en cualquier orden, a una temperatura de reacción de 50 a 85 °C, y

5 v) la adición de la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa iv) hasta que la mezcla de la etapa v) contiene del 10 al 60 % en peso de carboximetilcelulosa despolimerizada, en base al peso total de la mezcla de la etapa v), y hasta que la mezcla de la etapa v), al mismo tiempo, tiene una viscosidad Brookfield entre 30 y 10000 mPa·s a 20 °C,

10 en el que durante la etapa v), la viscosidad Brookfield de la mezcla se mantiene entre 200 y 1500 mPa·s, medida a la temperatura de la reacción.

La carboximetilcelulosa de alto peso molecular puede tener un peso molecular de 50000 a 700000 g/mol, preferentemente, de 100000 a 500000 g/mol, y más preferentemente, de 200000 a 400000 g/mol. La CMC de alto peso molecular puede tener el mismo grado de carboxilación que la CMC despolimerizada de la etapa de proceso b), o puede tener un grado de carboxilación menor que aquel de la CMC despolimerizada.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el peróxido es peróxido de hidrógeno. De acuerdo con otra realización, el peróxido es un peróxido metálico alcalino, preferentemente, peróxido de sodio. De acuerdo con aun otra realización, el peróxido es una mezcla de peróxido de hidrógeno y una o más de sus sales metálicas alcalinas.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en sulfato de hierro, hipofosfito sódico, ftalocianina de hierro, tungstato sódico, o una mezcla de los mismos.

20 La cantidad de la CMC de alto peso molecular de la etapa i), el peróxido de la etapa ii) y el catalizador de la etapa iii) se selecciona de modo tal que se obtiene una CMC despolimerizada que tiene un peso molecular en el intervalo de 5000 a 40000 g/mol y un índice de polidispersidad en el intervalo de 2 a 10.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, el peróxido de la etapa ii) se proporciona en una cantidad del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente, del 0,2 al 40 % en peso, y más preferentemente, del 1 al 30 % en peso, en base a la cantidad total de la CMC de alto peso molecular de la etapa i). El peróxido puede proporcionarse en forma de una solución acuosa que tiene una concentración del 3 al 50 % en peso, preferentemente, del 25 al 40 % en peso, en base a la cantidad total de la solución acuosa.

30 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, el catalizador de la etapa iii) se proporciona en una cantidad del 0,001 al 0,020 % en peso, preferentemente, del 0,002 al 0,015 % en peso, y más preferentemente, del 0,004 al 0,010 % en peso, en base a la cantidad total de la CMC de alto peso molecular de la etapa i).

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, en la etapa de proceso iv), al menos una parte de la CMC de alto peso molecular y al menos una parte del peróxido y al menos una parte del catalizador y agua se mezcla en cualquier orden. Por ejemplo, la al menos una parte de la CMC de alto peso molecular puede mezclarse con agua en una primera etapa, y en una segunda etapa, puede añadirse una mezcla de al menos una parte del peróxido y al menos una parte del catalizador, a la mezcla de CMC/agua. La al menos una parte del peróxido y al menos una parte del catalizador pueden añadirse en forma conjunta a la mezcla de CMC/agua, o la al menos una parte del catalizador puede añadirse en una primera etapa a la mezcla de CMC/agua, y la al menos una parte del peróxido puede añadirse en una segunda etapa a dicha mezcla. Alternativamente, la al menos una parte del peróxido y la al menos una parte del catalizador pueden mezclarse con agua en una primera etapa, y en una segunda etapa, la al menos una parte de la CMC de alto peso molecular puede añadirse a la mezcla de peróxido/catalizador/agua. Alternativamente, al menos una parte de la CMC de alto peso molecular, al menos una parte del peróxido, y al menos una parte del catalizador pueden mezclarse con agua en una etapa.

45 De acuerdo con otra realización de la presente invención, en la etapa de proceso iv) la al menos una parte del peróxido y la al menos una parte del catalizador y agua se mezclan en cualquier orden. De acuerdo con aun otra realización, en la etapa de proceso iv), la al menos una parte de la CMC de alto peso molecular y la al menos una parte del peróxido y agua se mezclan en cualquier orden. De acuerdo con aun otra realización, en la etapa de proceso iv) al menos una parte de la CMC de alto peso molecular y al menos una parte del catalizador y agua se mezclan en cualquier orden. De acuerdo con aun otra realización, en la etapa de proceso iv), se mezclan la al menos una parte del catalizador y agua.

50 De acuerdo con la presente invención, la expresión "al menos una parte" significa que se añade una parte del compuesto proporcionado, o la totalidad del compuesto proporcionado. En consecuencia, la expresión "parte restante" se refiere a aquella parte que queda después de que al menos una parte del compuesto proporcionado se ha añadido. En el caso de que no se añada ninguna parte del compuesto en la etapa de proceso iv), la parte

restante es la totalidad del compuesto proporcionado.

De acuerdo con una realización, la totalidad del peróxido proporcionado se añade en la etapa de proceso iv). De acuerdo con una realización alternativa, se añade un 5 %, un 10 %, un 20 %, un 30 %, un 40 % o un 50 % del peróxido proporcionado, en la etapa de proceso iv). De acuerdo con aun otra realización alternativa, se añade la totalidad del peróxido proporcionado en la etapa de proceso v).

5

De acuerdo con una realización, se añade la totalidad del catalizador proporcionado en la etapa de proceso iv). De acuerdo con una realización alternativa, se añade un 5 %, un 10 %, un 20 %, un 30 %, un 40 % o un 50 % del catalizador proporcionado, en la etapa de proceso iv). De acuerdo con aun otra realización alternativa, se añade la totalidad del catalizador proporcionado en la etapa de proceso v).

10

De acuerdo con una realización, se añade un 5 %, un 10 %, un 20 %, un 30 %, un 40 % o un 50 % de la CMC de alto peso molecular proporcionada, en la etapa de proceso iv). De acuerdo con una realización alternativa, se añade la totalidad de la CMC de alto peso molecular proporcionada en la etapa de proceso v). En el caso de que al menos una parte de la CMC de alto peso molecular sea añadida en la etapa de proceso iv), la al menos una parte de la CMC de alto peso molecular puede seleccionarse de modo tal que la mezcla obtenida en la etapa iv) pueda agitarse. Por ejemplo, al menos una parte de la CMC de alto peso molecular puede seleccionarse de modo tal que la mezcla obtenida en la etapa iv) tenga una viscosidad Brookfield entre 200 y 1500 mPa·s medida a la temperatura de la reacción.

15

De acuerdo con una realización de la presente invención, en la etapa v), la parte restante de la CMC de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador se añade o añaden en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa iv) hasta que la mezcla de la etapa v) contenga del 25 al 45 % en peso de CMC despolimerizada, preferentemente, del 30 al 40 % en peso, en base al peso total de la mezcla de la etapa v), y/o hasta que la mezcla de la etapa v) tenga una viscosidad Brookfield entre 50 y 5000 mPa·s a 20 °C, preferentemente, entre 1000 y 3000 mPa·s a 20 °C, y más referentemente, entre 1500 y 2500 mPa·s a 20 °C.

20

De acuerdo con una realización de la presente invención, la parte restante de la CMC de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador se añade o añaden a la mezcla obtenida en la etapa v) en 1 a 20 etapas, preferentemente, en 1 a 15 etapas, más preferentemente, en 2 a 12 etapas, por ejemplo, en 3 a 5 o 10 a 12 etapas.

25

De acuerdo con una realización de la presente invención, la parte restante de la CMC de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador se añade o añaden a la mezcla obtenida en la etapa v) en forma continua. En otras palabras, la CMC de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador se añade o añaden a la mezcla obtenida en la etapa v) en pequeños aumentos durante un cierto período de tiempo.

30

De acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, la parte restante de la CMC de alto peso molecular se añade en 2 a 12 etapas, y la parte restante del peróxido se añade en forma continua.

35

La etapa de proceso v) puede llevarse a cabo en un proceso de lotes o en un proceso continuo. Un proceso continuo, preferentemente, puede llevarse a cabo en un modo de cascada de al menos 2 recipientes, preferentemente, en un modo de cascada de 2 a 10 recipientes.

De acuerdo con la presente invención, durante la etapa de proceso v), la viscosidad Brookfield de la mezcla se mantiene entre 200 y 1500 mPa·s, medida a la temperatura de la reacción. El experto en la materia sabe que la viscosidad Brookfield de la mezcla puede controlarse por la cantidad de CMC de alto peso molecular que se añade. Por ejemplo, si una cierta cantidad de CMC de alto peso molecular se mezcla con el peróxido, el catalizador y agua, la viscosidad Brookfield de la mezcla se reducirá debido a la reacción de despolimerización que tendrá lugar en presencia del peróxido y el catalizador. A fin de mantener la viscosidad Brookfield de la mezcla en el intervalo deseado, puede añadirse una cantidad adicional de CMC de alto peso molecular, que aumentará la viscosidad de la mezcla. Adicionalmente, pueden añadirse peróxido adicional, y si es necesario, catalizador, a la mezcla, a fin de despolimerizar la CMC de alto peso molecular recién añadida. En el caso de proporcionar una mezcla de peróxido, catalizador y agua, puede añadirse CMC de alto peso molecular a dicha mezcla, hasta que la viscosidad Brookfield de la mezcla se encuentra en dicho intervalo deseado. Adicionalmente, puede añadirse una cantidad adicional de CMC de alto peso molecular, peróxido y, si es necesario, catalizador, en una relación a dicha mezcla de modo tal que la viscosidad Brookfield de la mezcla se mantenga en el intervalo deseado.

40

45

50

De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, después de la etapa iv) y antes de la etapa v), la viscosidad de la mezcla obtenida en la etapa iv) se ajusta a una viscosidad Brookfield entre 200 y 1500 mPa·s, medida a la temperatura de la reacción, preferentemente, mediante la adición de una parte adicional de la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o una parte adicional de la parte restante del peróxido

y/o una parte adicional de la parte restante del catalizador en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa iv). De acuerdo con una realización, se añaden un 5 %, un 10 %, un 20 %, un 30 %, un 40 % o un 50 % de la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador, en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa iv).

5 De acuerdo con otra realización opcional de la presente invención, la mezcla obtenida en la etapa v) se enfría hasta una temperatura inferior a 75 °C.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la mezcla final obtenida en la etapa v) contiene la CMC despolimerizada de la etapa de proceso b), es decir, una CMC despolimerizada que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,2, un peso molecular en el intervalo de 5000 a 40000 g/mol y un índice de polidispersidad en el intervalo de 2 a 10:

La mezcla de CMC despolimerizada obtenida en la etapa de proceso v) puede emplearse en la suspensión acuosa de la presente invención sin ninguna otra purificación. De acuerdo con una realización opcional, la mezcla de carboximetilcelulosa despolimerizada obtenida en la etapa de proceso v) se purifica. Alternativa o adicionalmente, la mezcla de carboximetilcelulosa despolimerizada obtenida en la etapa de proceso v) puede estar diluida o concentrada.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa despolimerizada tiene un peso molecular en el intervalo de 8000 a 35000 g/mol, y más preferentemente, en el intervalo de 10000 a 20000 g/mol.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa despolimerizada tiene un índice de polidispersidad de 2 a 5, preferentemente, de 2,5 a 4,5, y más preferentemente, de 3 a 4.

20 De acuerdo con la presente invención, la expresión “una” carboximetilcelulosa despolimerizada significa que uno o más tipos de carboximetilcelulosa despolimerizada se proporcionan en la etapa de proceso b). De acuerdo con una realización, solo un tipo de carboximetilcelulosa despolimerizada se proporciona en la etapa de proceso b). De acuerdo con otra realización, una mezcla de al menos dos tipos de carboximetilcelulosa despolimerizada se proporciona en la etapa de proceso b).

25 Sorprendentemente, los presentes inventores descubrieron que el proceso de despolimerización de alto peso molecular de CMC anteriormente mencionado permite la preparación directa de soluciones de carboximetilcelulosa despolimerizada con una alta concentración de carboximetilcelulosa. En consecuencia, las etapas de concentración de alto consumo energético tales como la concentración térmica o la ultrafiltración pueden evitarse permitiendo mayor contenido de sólidos de la suspensión de material de pigmento mineral sin concentración adicional. Además, los presentes inventores descubrieron que dicha solución altamente concentrada de CMC despolimerizada puede emplearse directamente como auxiliar de dispersión o molienda en suspensiones acuosas de pigmentos minerales. De manera sorprendente, los inventores además hallaron que la carboximetilcelulosa despolimerizada como se define anteriormente puede controlar y ajustar la viscosidad de una suspensión de material de pigmento de alto contenido de sólidos, y/o puede mejorar o facilitar la molienda de dicha suspensión. Adicionalmente, la carboximetilcelulosa despolimerizada de la presente invención puede prepararse con facilidad y almacenarse sin ninguna precaución de seguridad especial.

La carboximetilcelulosa despolimerizada puede proporcionarse como solución o como material seco. Por ejemplo, la carboximetilcelulosa despolimerizada puede presentarse en forma de una solución acuosa que tiene una concentración de carboximetilcelulosa del 10 al 60 % en peso, preferentemente, del 25 al 45 % en peso, y más preferentemente, del 30 al 40 % en peso, en base al peso total de la solución acuosa.

De acuerdo con una realización de la presente invención, en la etapa b) la carboximetilcelulosa despolimerizada se proporciona en la forma de una mezcla que contiene del 10 al 60 % en peso, preferentemente, del 25 al 45 % en peso, y más preferentemente, del 30 al 40 % en peso, de CMC despolimerizada, en base al peso total de la mezcla, y que tiene una viscosidad Brookfield entre 30 y 10000 mPa·s a 20 °C, preferentemente, entre 50 y 5000 mPa·s a 20 °C, más preferentemente, entre 1000 y 3000 mPa·s a 20 °C, y más preferentemente, entre 1500 y 2500 mPa·s a 20 °C.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa despolimerizada se añade en una cantidad del 0,05 al 3,0 % en peso, preferentemente, del 0,1 al 2,0 % en peso, y más preferentemente, del 0,2 al 1,0 % en peso, en base al peso total del material de pigmento mineral en la suspensión. De acuerdo con una realización de la presente invención, la CMC despolimerizada se añade en una cantidad tal que la viscosidad Brookfield de la suspensión acuosa está entre 60 y 2000 mPa·s a 20 °C, y preferentemente, entre 80 y 700 mPa·s a 20 °C.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la carboximetilcelulosa despolimerizada de la presente invención tiene un pH de 4,5 a 12, preferentemente, de 7 a 11, y más preferentemente, de 8,0 a 10,5.

De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, la mezcla obtenida en la etapa de proceso v) se neutraliza.

De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, los grupos carboxílicos de la carboximetilcelulosa despolimerizada se neutralizan al menos en parte por uno o más cationes monovalentes y/o polivalentes. De acuerdo con una realización preferida, los cationes monovalentes se seleccionan de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , o mezclas de los mismos. Preferentemente, los cationes polivalentes se seleccionan de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , o mezclas de los mismos, y más preferentemente, de  $\text{Ca}^{2+}$ , añadido en forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en suspensión y/o solución. De acuerdo con una realización preferida, los grupos carboxílicos de la carboximetilcelulosa despolimerizada se neutralizan al menos en parte por cationes de  $\text{Ca}^{2+}$ , y el  $\text{Ca}^{2+}$  se produce *in situ* mediante la adición de polisacáridos parcialmente neutralizados y/o la adición de un ácido. De manera adicional o alternativa, los grupos carboxílicos de la carboximetilcelulosa despolimerizada se neutralizan al menos en parte por uno o más cationes trivalentes, preferentemente seleccionados de  $\text{Al}^{3+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$ .

Los cationes monovalentes y/o cationes polivalentes además pueden añadirse durante la preparación de la carboximetilcelulosa despolimerizada. Por ejemplo, los cationes monovalentes pueden añadirse durante la neutralización opcional de la carboximetilcelulosa despolimerizada en forma de una base tal como  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ .

Los cationes monovalentes pueden añadirse en forma de una solución salina acuosa, suspensión o un polvo, y preferentemente, en forma de una solución. Los cationes polivalentes pueden añadirse en forma de una solución salina acuosa, suspensión, o un polvo, y preferentemente, en la forma de una suspensión.

Los cationes polivalentes además pueden producirse *in situ*, por ejemplo, mediante la adición de un ácido y/o una sal reactiva ácida, y/o un polisacárido parcialmente neutralizado. Los cationes polivalentes pueden añadirse en lugar de los cationes monovalentes o en combinación con cationes monovalentes.

De acuerdo con una realización opcional preferida, los grupos carboxílicos de la carboximetilcelulosa despolimerizada se neutralizan al menos en parte mediante la adición, antes y/o después de las etapas de proceso i) a v), o durante dichas etapas, de uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, mediante la adición de un ácido, preferentemente,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o sal reactiva ácida, por ejemplo,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , preferentemente,  $\text{CaHPO}_4$ .

El ácido o la sal reactiva ácida pueden añadirse en una cantidad de 50 a 500 ppm, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, preferentemente, en una cantidad de 200 a 400 ppm, preferentemente, en forma de una suspensión o solución acuosa.

Los presentes inventores descubrieron que la adición de cationes monovalentes, y en particular, la adición de cationes polivalentes, a la suspensión proporciona ventajas adicionales, y especialmente, proporciona mejoradas propiedades de adsorción de la carboximetilcelulosa despolimerizada a la superficie del mineral. Esto puede potenciar la eficacia de la carboximetilcelulosa despolimerizada de la presente invención como agente dispersante y/o auxiliar de la molienda. Los inventores de la presente invención además hallaron que la adición de una combinación de cationes monovalentes y cationes polivalentes puede potenciar la eficacia del polisacárido modificado como agente dispersante y/o auxiliar de la molienda en forma particularmente buena.

De acuerdo con una realización, uno o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes se añaden en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente, del 2 al 3 % en peso, en base al peso total de la sal seca parcial o completamente neutralizada de la CMC despolimerizada. Puede añadirse  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en una cantidad de 50 a 500 ppm, en base al peso total del material de pigmento mineral en la suspensión acuosa, preferentemente, de 200 a 300 ppm.

#### Etapa c)

De acuerdo con la etapa de proceso c), la carboximetilcelulosa despolimerizada de la etapa b), el material de pigmento mineral de la etapa a) y agua se mezclan para formar una suspensión acuosa.

De acuerdo con una realización, en la etapa c), la carboximetilcelulosa despolimerizada se mezcla con el agua en una primera etapa, y el material de pigmento mineral se añade a la mezcla de carboximetilcelulosa/agua en una segunda etapa. De acuerdo con otra realización, en la etapa c), el material de pigmento mineral se mezcla con el agua en una primera etapa, y la carboximetilcelulosa despolimerizada se añade a la mezcla de material de pigmento mineral/agua, en una segunda etapa. De acuerdo con aun otra realización, en la etapa c), la carboximetilcelulosa despolimerizada y el material de pigmento mineral se añaden simultáneamente al agua.

El experto en la materia adaptará las condiciones de mezcla, tales como la velocidad de mezcla y la temperatura, de acuerdo con su equipo de proceso. Por ejemplo, la mezcla puede tener lugar por medio de una mezcladora de esquila del arado. Las mezcladoras de esquila del arado funcionan por el principio de un lecho fluidizado

producido mecánicamente. Las cuchillas de las mezcladoras de esquila del arado rotan cerca de la pared interna de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla fuera del lecho de producto y hacia el interior del espacio de mezcla. El lecho fluidizado producido mecánicamente garantiza la intensa mezcla incluso de grandes lotes, en un período de tiempo muy corto. Las cortadoras y/o dispersadoras se usan para dispersar grumos en una operación en seco. El equipo que puede usarse en el proceso de la invención puede obtenerse, por ejemplo, en Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de proceso c) se lleva a cabo usando una mezcladora de esquila del arado.

La etapa de proceso c) puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de  $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ , o a otras temperaturas. De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de método c) se lleva a cabo durante al menos 1 s, preferentemente, durante al menos 1 min, por ejemplo, durante al menos 2 min.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una suspensión acuosa de partículas de pigmentos, que se obtiene por el proceso de acuerdo con la presente invención. La suspensión acuosa de la presente invención puede tener un valor de pH de 7 a 12, preferentemente, de 8 a 11 y más preferentemente, de 8,5 a 10,5. Si es necesario, el pH de la suspensión puede ajustarse por todos los medios conocidos en la técnica.

De acuerdo con una realización preferida, la suspensión acuosa de la presente invención no incluye un agente dispersante y/o auxiliar de la molienda adicional. De acuerdo con otra realización preferida, la suspensión acuosa de la presente invención no incluye un agente dispersante y/o auxiliar de la molienda puramente a base de producto petroquímico, tal como homopolímeros a base de producto petroquímico, o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o mezclas de los mismos.

La suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención puede usarse en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, alimentos, suministros, productos farmacéuticos, agua de beber y/o agricultura. Por ejemplo, la suspensión acuosa puede usarse en el proceso de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel de cigarrillos, y/o de revestimientos, como un soporte para el huecograbado y/o la impresión *offset* y/o de chorro de tinta y/o la flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración.

De acuerdo con un aspecto, se describen partículas de pigmentos que se obtienen mediante el secado de la suspensión acuosa y opcionalmente el tratamiento de superficie de las partículas secadas. Por ejemplo, la suspensión acuosa puede secarse por medio del secado de pulverización, la evaporación, nanofiltración, o centrifugación. Preferentemente, las partículas de pigmentos se obtienen mediante el secado de la suspensión acuosa por secado por pulverización. Se entiende que el término "producto seco" se refiere a partículas de pigmentos que tienen un contenido de humedad superficial total inferior al 0,5 % en peso, preferentemente, inferior al 0,2 % en peso, y más preferentemente, inferior al 0,1 % en peso, en base al peso total de las partículas de pigmentos.

El tratamiento de superficie de las partículas de pigmentos, por ejemplo, puede llevarse a cabo por el tratamiento o el revestimiento de las partículas con un agente de tratamiento de superficie hidrofobizante, tal como un ácido alifático carboxílico o un siloxano. Las partículas de pigmentos además pueden tratarse o recubrirse para tornarse catiónicas o aniónicas con, por ejemplo, un poliacrilato de sodio o poliDADMAC (cloruro de polidialil dimetil amonio).

De acuerdo con un ejemplo, las partículas de pigmentos de la presente invención se usan en aplicaciones de plásticos, pinturas y/o sellantes.

#### Etapas de proceso opcionales adicionales

De acuerdo con una realización opcional, la mezcla de la etapa c) se lleva a cabo en condiciones de división de partículas. El término "división", como se usa en la presente invención, significa que las partículas se dividen en partículas más pequeñas. Esto puede realizarse mediante la molienda, por ejemplo, usando un molino de bolas, un molino de martillos, un molino de varillas, un molino vibratorio, un triturador de rodillos, un molino de choque centrífugo, un molino de cuentas verticales, un molino de frotación, un molino de pasador, un molino de martillos, un pulverizador, un desmenuzador, un desterronador, o una cortadora de cuchillo. Sin embargo, puede usarse cualquier otro dispositivo que sea capaz de dividir partículas de pigmentos formadas durante la etapa de proceso c) en partículas más pequeñas. El experto en la materia adaptará las condiciones de división de partículas de acuerdo con el equipo.

De acuerdo con otra realización opcional, el proceso de acuerdo con la presente invención adicionalmente comprende la etapa d) de la molienda de la suspensión obtenida en la etapa c).

5 El proceso de molienda puede llevarse a cabo por medio de todas las técnicas y molidoras bien conocidas por el experto en la materia de la molienda en húmedo. La etapa de la molienda puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones de modo tal que el refinamiento principalmente resulta de los choques con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de varillas, un molino vibratorio, un molino de choque centrífugo, un molino de cuentas verticales, un molino de frotación, u otro de dichos equipos conocido para el experto en la técnica. La etapa de molienda d) puede llevarse a cabo en lotes o en forma continua, preferentemente, en forma continua.

10 De acuerdo con una realización opcional, los grupos carboxílicos de la carboximetilcelulosa despolimerizada se neutralizan al menos en parte mediante la adición, antes o durante o después de la etapa de molienda d) de uno o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes, como se define anteriormente.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de molienda d) se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 110 °C, preferentemente, de 40 a 100 °C.

15 En una realización preferida de la presente invención, la etapa de molienda d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmentos que tienen a tamaño de partícula inferior a 1 µm es mayor del 10 % en peso, preferentemente, mayor del 20 % en peso, más preferentemente, mayor del 30 % en peso, y más preferentemente, mayor del 50 % en peso, en base al peso total de las partículas de pigmentos, medida con un instrumento Sedigraph 5100.

20 Adicional o alternativamente, la etapa de molienda d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmentos que tienen un tamaño de partícula inferior a 2 µm es mayor del 20 % en peso, preferentemente, mayor del 40 % en peso, más preferentemente, mayor del 60 % en peso, y más preferentemente, mayor del 90 % en peso, en base al peso total de las partículas de pigmentos, medido con un instrumento Sedigraph 5100.

25 Adicional o alternativamente, la etapa de molienda d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmentos que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,2 µm es mayor del 1 % en peso, preferentemente, mayor del 5 % en peso, más preferentemente, mayor del 10 % en peso, y más preferentemente, mayor del 15 % en peso, en base al peso total de las partículas de pigmentos, medido con un instrumento Sedigraph 5100.

30 Las partículas de pigmentos minerales obtenidas por la etapa de molienda d) pueden tener una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación, en el intervalo de 0,1 µm a 10 µm, preferentemente, de 0,5 µm a 8 µm, y más preferentemente, de 0,8 µm a 6 µm, por ejemplo, de 1,0 µm a 5,5 µm. Adicional o alternativamente, las partículas de pigmentos minerales obtenidas en la etapa d) pueden tener un valor  $d_{98}$  inferior a 25 µm, preferentemente, inferior a 20, más preferentemente, inferior a 15, y más preferentemente, inferior a 10 µm. Más preferentemente, menos de 3 ppm de las partículas de pigmentos minerales obtenidas por la etapa de molienda d) tienen un tamaño de partícula entre 1 y 2 micrómetros en un tamiz de 45 micrómetros.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de mezcla c) se lleva a cabo en condiciones de división de partículas, y/o el proceso de acuerdo con la presente invención además comprende la etapa d) de molienda de la suspensión obtenida en la etapa c).

40 Opcionalmente, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa obtenida por el proceso de acuerdo con la presente invención puede ajustarse. El contenido de sólidos de la suspensión acuosa puede ajustarse por los métodos conocidos por el experto en la materia. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión que comprende el material mineral acuoso, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente por un proceso de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente por un proceso de filtración, tal como la nanofiltración, o un proceso de separación térmica tal como un proceso de evaporación. Alternativamente, puede añadirse agua al material mineral sólido hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. Adicional o alternativamente, una suspensión que tiene un contenido menor apropiado de partículas sólidas puede añadirse al material de partículas de la suspensión mixta, hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. El contenido de sólidos de la suspensión acuosa obtenida por el proceso de la invención además puede ajustarse por un método de concentración conocido por el experto en la materia. La concentración de la suspensión acuosa puede lograrse por medio de un proceso térmico, por ejemplo, en un evaporador a presión ambiental, presión atmosférica o a presión reducida, o por medio de un proceso mecánico, por ejemplo, en una prensa de filtro, tal como la nanofiltración, y/o una centrífuga.

50 De acuerdo con una realización opcional, el proceso de acuerdo con la presente invención además comprende la etapa de ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa c). De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa c) se ajusta de tal manera que sea del 45 al 80 % en peso, preferentemente, del 50 al 78 % en peso, y más preferentemente, del 60 al 75 % en peso, en base al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una realización opcional preferida, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa obtenida por la etapa de proceso c) se concentra por un proceso térmico de tal manera que sea del 45 al 80 % en peso, preferentemente, del 50 al 78 % en peso, y más preferentemente, del 60 al 75 % en peso, en base al peso total de la suspensión acuosa. De acuerdo con una realización preferida, el proceso térmico es el secado térmico y/o se lleva a cabo a presión reducida.

El alcance y el interés de la invención se entenderán mejor en base a los siguientes ejemplos, que se destinan a ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitativos.

## Ejemplos

### 1. Métodos de medición

10 A continuación, se describen métodos de medición implementados en los ejemplos.

#### Viscosidad Brookfield.

La viscosidad Brookfield de la suspensión de partículas de pigmentos se midió después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con una aguja de disco apropiado, por ejemplo, una aguja 2 a 5.

15 La viscosidad Brookfield de la solución de CMC se midió durante la despolimerización a la temperatura de reacción y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con una aguja de disco 5.

La viscosidad Brookfield de la solución de CMC despolimerizada se midió después de la despolimerización a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con una aguja de disco 5 o 6.

#### Distribución de tamaño de partícula

20 La distribución de tamaño de partícula de las partículas de pigmento se midió usando un instrumento Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. El método y el instrumento se conocen por el experto en la materia y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño de grano de los rellenos y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa que comprendía el 0,1 % en peso de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Las muestras se dispersaron usando una agitadora de alta velocidad y supersónica. Para la medición de muestras dispersadas, no se añadieron agentes dispersantes adicionales.

#### Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

30 El contenido de sólidos de la suspensión (también conocido como "peso seco") se determinó usando un instrumento de análisis de humedad Moisture Analyser MJ33 de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes parámetros: temperatura de secado de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , apagado automático si la masa no cambia más de 1 mg en un período de 30 s, secado convencional de 5 a 20 g de suspensión.

#### Peso molecular $M_w$ , $M_n$ e índice de polidispersidad usando GPC (SEC)

35 Se introdujo una porción de ensayo de la solución polimérica correspondiente a 90 mg de materia seca en un matraz de 10 ml. Se añadió una fase móvil, con un adicional 0,04 % en peso de dimetilformamida, hasta lograr una masa total de 10 g. La composición de dicha fase móvil a pH 9 fue la siguiente: 0,05 mol/l de  $\text{NaHCO}_3$ , 0,1 mol/l de  $\text{NaNO}_3$ , 0,02 mol/l de trietanolamina y 0,03 % en peso de  $\text{NaN}_3$ .

El equipamiento de SEC consistió en una bomba isocrática del tipo Waters™ 515, cuyo caudal se estableció en 0,8 ml/min, un cambiador de muestras Waters™ 717+, un horno que contenía una precolumna del tipo "Guard Column Ultrahydrogel Waters™" que tenía 6 cm de longitud y un diámetro interno de 40 mm, seguida de una columna lineal del tipo "Ultrahydrogel Waters™" que tenía 30 cm de longitud y un diámetro interno de 7,8 mm.

40 La detección se logró por medio de un refractómetro diferencial de tipo Waters™ 410. El horno se calentó hasta una temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y el refractómetro se calentó hasta una temperatura de  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

45 El instrumento SEC se calibró con una serie de modelos de poliacrilato de sodio suministrados por Polymer Standard Service, que tienen un peso molecular máximo de entre 2000 y  $1 \cdot 10^6$  g/mol y un índice de polidispersidad de entre 1,4 y 1,7, y además, con un poliacrilato de sodio con un peso molecular promedio en peso de 5600 g/mol y un índice de polidispersidad igual a 2,4.

El gráfico de calibración es del tipo lineal, y considera la corrección obtenida usando el marcador de caudal (dimetilformamida).

5 La adquisición y el procesamiento del cromatograma se lograron a través del uso de la aplicación PSS WinGPC Scientific v. 4.02. El cromatograma obtenido se integró en el área correspondiente a los pesos moleculares superiores a 65 g/mol.

#### Grado de carboxilación

El grado de carboxilación se determinó mediante la valoración conductimétrica de acuerdo con la referencia de Katz et al. "The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps" (Svensk Paperstidn., 1984, 6, pp. 48-53).

#### Molienda en húmedo

10 Sin ninguna indicación específica, la molienda en húmedo se realizó en agua corriente (15° dH) en un molino de fricción horizontal (Dynomill®, Tipo KDL-Pilot, Bachofen, Suiza) con un volumen de 1,4 litros en un modo de recirculación, usando cuentas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,2 mm de diámetro.

## **2. Ejemplos**

### **Ejemplo 1 - Ejemplo comparativo**

#### 15 Preparación de dispersante de carboximetilcelulosa (CMC) 1

Se disolvieron 7 kg de CMC que tenían un  $M_w$  de 250000 g/mol y un grado de carboxilación de 1,2 (disponible en el mercado de ACROS Organics), en 180 kg de agua, para formar una solución del 8,0 % en peso de contenido de sólidos que se agitó durante 12 h a 80 °C (debido a la alta viscosidad de la solución de CMC, un aumento de los sólidos por encima del 8,0% en peso fue imposible). A continuación, la solución se mantuvo a 80 °C, y se añadieron 20 400 ml de una solución acuosa al 30 % en peso de  $H_2O_2$ , por goteo, en un período de 8 h. Finalmente, la solución se agitó durante otras 12 h a 80 °C. El pH de la solución se ajustó con 10 % de NaOH a 5. Luego, se aumentó adicionalmente el pH a 9 con una solución al 10 % de hidróxido de calcio.

El dispersante de CMC 1 obtenido tuvo un índice de polidispersidad de 3,2 ( $M_w$ : 9335 g/mol y  $M_n$ : 2880 g/mol) y un pH de 9,0.

#### 25 Preparación de una suspensión de material mineral usando el dispersante de CMC 1

Se empleó un polvo de mármol italiano, con un valor  $d_{50}$  de 10  $\mu m$ , como material de pigmento mineral. Se preparó una suspensión acuosa con un contenido de sólidos del 60 % en peso mezclando un 2 % en peso, en base al peso total de sólidos en la suspensión acuosa, del dispersante de CMC 1 preparado en forma de una solución al 7,8 % en peso en agua con el material de pigmento mineral y agua. A continuación, la mezcla obtenida se molió en húmedo a 30 55 °C. La molienda se llevó a cabo durante 25 min hasta que la distribución de tamaño de partícula, medida en un instrumento Sedigraph 5100, mostró una fracción del 60 % en peso menor que 2  $\mu m$  y un 36,7 % en peso menor que 1  $\mu m$ .

La suspensión obtenida de material mineral tuvo un contenido de sólidos del 70,9 % en peso, un pH de 8,6 y una viscosidad Brookfield de 88 mPa·s.

### **35 Ejemplo 2 - Ejemplo de la invención**

#### Preparación de dispersante de carboximetilcelulosa (CMC) 2

Se calentaron 285,7 g de agua hasta 80 °C y se añadieron 0,009 g de sulfato de hierro heptahidrato. Con agitación a 80 °C se añadieron los siguientes productos químicos durante un período de aproximadamente 165 minutos: 150 g de una carboximetilcelulosa de alto peso molecular (Aqualon® CMC-12M8P, que puede obtenerse en el mercado de 40 Ashland Inc., EE.UU.) en 12 porciones de 12,5 g por vez cada 15 minutos; la inyección continua de 14,26 g de una solución acuosa al 35 % en peso de  $H_2O_2$  a un caudal de 0,086 g/ minuto. Después de la adición completa, la mezcla de reacción se mantuvo a 80 °C con agitación durante 4 horas adicionales. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta 70 °C y se neutralizó hasta pH 8,6 con una solución acuosa que contenía un 50 % en peso de hidróxido de sodio y un 10 % en peso de hidróxido de calcio.

45 El dispersante de CMC 2 obtenido tuvo un valor de  $M_w$  de 11035 g/mol, un valor de  $M_n$  de 3025 g/mol, un índice de polidispersidad de 3,6 y estaba en forma de una solución que tenía una concentración de 34,5% en peso, en base al



peso total de la solución, y una viscosidad Brookfield de 1450 mPa·s a 20 °C (100 rpm, aguja 5) y 405 mPa·s a 60°C (100 rpm, aguja 5).

#### Preparación de una suspensión de dispersante mineral usando el dispersante de CMC 2

Se empleó un polvo de mármol de Noruega que tenía un valor  $d_{50}$  de 45  $\mu\text{m}$  como el material de pigmento mineral.

5 Una suspensión con un contenido de sólidos del 70 % en peso se preparó por medio de la mezcla del 0,27 % en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, del dispersante de CMC 2 en forma de la solución preparada al 34,5 % en peso con el material de pigmento mineral y agua. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo hasta que la distribución de tamaño de partícula, medida en un instrumento Sedigraph 5100, mostró una fracción del 60,5 % en peso menor que 2  $\mu\text{m}$ , un 35,3 % en peso, menor que 1  $\mu\text{m}$ , y un 8,1 %, en peso menor que 0,2  $\mu\text{m}$ .

La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tuvo un valor de contenido de sólidos del 70,9 % en peso. La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida 1 hora después de la producción, medida a 100 rpm, fue de 84 mPa·s (aguja N.º 2), el pH fue de 9,0, y la conductividad fue de 567  $\mu\text{S/cm}$ .

15 Después de 14 días de almacenamiento a temperatura ambiente, la viscosidad Brookfield antes de la agitación fue de 986 mPa·s, el pH fue de 8,6, y la conductividad fue de 470  $\mu\text{S/cm}$ . Después de la agitación a 3000 rpm, la viscosidad fue de 509 mPa·s.

#### **Ejemplo 3 - Ejemplo de la invención**

##### Preparación de dispersante de carboximetilcelulosa (CMC) 3.

20 Se calentaron 142 l de agua hasta 80°C, y se añadieron 0,004 kg de sulfato de hierro, heptahidrato. Con agitación a 80°C, se añadieron los siguientes productos químicos durante un período de aproximadamente 165 minutos: 74,5 kg de carboximetilcelulosa (Aqualon® CMC-12M8P, que puede obtenerse en el mercado de Ashland Inc., EE.UU.), en total, 11 porciones de 6,8 kg por vez cada 15 minutos; la inyección continua de 7,08 kg de una solución acuosa al 35 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a un caudal de 42,9 g/ minuto. Después de la adición completa, la solución de la reacción se mantuvo a 80 °C con agitación durante otras 6 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta 63 °C y se neutralizó hasta pH 8,1 con una solución acuosa que contenía hidróxido sódico al 50 % en peso e hidróxido cálcico al 10 % en peso.

30 El dispersante de CMC 3 obtenido tuvo un valor de  $M_w$  de 13260 g/mol, un valor de  $M_n$  de 7095 g/mol, un índice de polidispersidad de 4,2, y se presentó en forma de una solución que tenía una concentración del 32,2 % en peso, en base al peso total de la solución, y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 2000 mPa·s usando una aguja 5 y 2040 mPa·s usando una aguja 6.

35 Con una concentración de CMC al 10 % en peso, en base al peso total de la solución, la solución de dispersante de CMC 3 tuvo una viscosidad Brookfield de 35 mPa·s a 20 °C (100 rpm, aguja 2); con una concentración de CMC al 25 % en peso, la solución de dispersante de CMC 3 tuvo una viscosidad Brookfield de 228 mPa·s a 20 °C (100 rpm, aguja 5) y 245 mPa·s a 20°C (100 rpm, aguja 3), y con una concentración de CMC del 32,5 % en peso, la solución de dispersante de CMC 3 tuvo una viscosidad Brookfield de 610 mPa·s a 65 °C (100 rpm, aguja 5).

##### Preparación de una suspensión de material mineral usando el dispersante de CMC 3

Se empleó un polvo de mármol finlandés que tenía un valor  $d_{50}$  de 15  $\mu\text{m}$  como el material de pigmento mineral.

40 Una suspensión con un contenido de sólidos del 70 % en peso se preparó por medio de la mezcla del 0,26 % en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, del dispersante de CMC 3 en la forma de la solución preparada al 32,5 % en peso y un 0,02 % en peso de ácido fosfórico, con el material de pigmento mineral y agua. A continuación, la mezcla obtenida se molió en húmedo hasta que la distribución de tamaño de partícula, medida en un instrumento Sedigraph 5100, mostró una fracción del 50 % en peso menor que 2  $\mu\text{m}$ , y un 20,7 % en peso, menor que 1  $\mu\text{m}$ .

45 La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tuvo un valor de contenido de sólidos del 70,4 % en peso, y el área de superficie específica (BET) fue de 4,1  $\text{m}^2/\text{g}$ . La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida 1 hora después de la producción, medida a 100 rpm, fue de 120 mPa·s (aguja N.º 2; temp. amb.) y el pH fue 9,1.

#### **Ejemplo 4 - Ejemplo de la invención**

## ES 2 621 497 T3

Se empleó un polvo de mármol finlandés que tenía un valor  $d_{50}$  de 15  $\mu\text{m}$  como el material de pigmento mineral y se usó el dispersante 3 definido anteriormente en el Ejemplo 3 como dispersante de CMC.

5 Una suspensión con un contenido de sólidos del 70 % en peso se preparó por medio de la mezcla de un 0,43 % en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, del dispersante de CMC 3 en forma de la solución preparada al 32,5 % en peso y un 0,02 % en peso de ácido fosfórico, con el material de pigmento mineral y agua. A continuación, la mezcla obtenida se molió en húmedo hasta que la distribución de tamaño de partícula, medida en un instrumento Sedigraph 5100, mostró una fracción del 69 % en peso menor que 2  $\mu\text{m}$  y un 35 % en peso, menor que 1  $\mu\text{m}$ .

10 La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tuvo un valor de contenido de sólidos del 70,6 % en peso, y el área de superficie específica (BET) fue de 6,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida 1 hora después de la producción, medida a 100 rpm, fue de 140 mPa-s y el pH fue de 9,2.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la preparación de una suspensión acuosa que comprende las etapas de

a) proporcionar un material de pigmento mineral,

5 b) proporcionar una carboximetilcelulosa despolimerizada que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,2, un peso molecular en el intervalo de 5000 a 40000 g/mol y un índice de polidispersidad en el intervalo de 2 a 10,

en el que la carboximetilcelulosa despolimerizada se prepara mediante la despolimerización de una carboximetilcelulosa de alto peso molecular en un proceso que comprende las siguientes etapas:

10 i) proporcionar una carboximetilcelulosa de alto peso molecular que tiene un peso molecular superior a 40000 g/mol y un grado de carboxilación en el intervalo de 0,2 a 2,0,

ii) proporcionar un peróxido seleccionado de peróxido de hidrógeno y/o una sal metálica alcalina del mismo,

iii) proporcionar un catalizador,

15 iv) mezclar al menos una parte de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular de la etapa i) y/o al menos una parte del peróxido de la etapa ii) y/o al menos una parte del catalizador de la etapa iii) y agua en cualquier orden a una temperatura de reacción de 50 a 85 °C, y

20 v) añadir la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador en una o más etapas a la mezcla obtenida en la etapa iv) hasta que la mezcla de la etapa v) contenga del 10 al 60 % en peso de carboximetilcelulosa despolimerizada, en base al peso total de la mezcla de la etapa v), y hasta que la mezcla de la etapa v) al mismo tiempo tenga una viscosidad Brookfield entre 30 y 10000 mPa·s a 20 °C;

en el que durante la etapa v), la viscosidad Brookfield de la mezcla se mantiene entre 200 y 1500 mPa·s, medida a la temperatura de la reacción;

y

25 c) mezclar la carboximetilcelulosa despolimerizada de la etapa b), el material de pigmento mineral de la etapa a) y agua para formar una suspensión acuosa,

en el que el material de pigmento mineral se añade en una cantidad del 10 al 80 % en peso, en base al peso total de la suspensión, y

30 en el que la carboximetilcelulosa despolimerizada se añade en una cantidad del 0,05 al 5,0 % en peso, en base al peso total del material de pigmento mineral en la suspensión y de tal modo que la viscosidad Brookfield de la suspensión acuosa esté entre 40 y 2000 mPa·s a 20 °C.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de pigmento mineral es un material que contiene carbonato cálcico, preferentemente seleccionado de carbonato cálcico, minerales que contienen carbonato cálcico, cargas a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos.

35 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de pigmento mineral es caolín, talco, yeso, cal, óxido de magnesio, dióxido de titanio, blanco satinado, trióxido de aluminio, trihidróxido de aluminio, sílice, mica, o mezclas de los mismos.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de pigmento mineral está en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , de 0,25 a 50  $\mu\text{m}$ , o de 0,3 a 5  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,4 a 3,0  $\mu\text{m}$ .

40 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grado de carboxilación de la carboximetilcelulosa despolimerizada se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,8, y preferentemente de 0,6 a 1,4.

45 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carboximetilcelulosa despolimerizada se añade en una cantidad del 0,05 al 3,0 % en peso, preferentemente, del 0,1 al 2,0 % en peso y más preferentemente del 0,2 al 1,0 % en peso, en base al peso total del material de pigmento mineral de la suspensión.

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carboximetilcelulosa despolimerizada tiene un índice de polidispersidad de 2 a 5, preferentemente, de 2,5 a 4,5 y más preferentemente de 3 a 4.
- 5 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carboximetilcelulosa despolimerizada tiene un peso molecular en el intervalo de 8000 a 35000 g/mol, y más preferentemente en el intervalo de 10000 a 20000 g/mol.
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa c) se ajusta de tal manera que sea del 45 al 80 % en peso, preferentemente del 50 al 78 % en peso y más preferentemente del 60 al 75 % en peso, en base al peso total de la suspensión.
- 10 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en sulfato de hierro, hipofosfito sódico, ftalocianina de hierro, tungstato sódico o mezclas de los mismos.
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peróxido de la etapa ii) se proporciona en una cantidad del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente, del 0,2 al 40 % en peso, y más preferentemente, del 1 al 30 % en peso, en base a la cantidad total de la CMC de alto peso molecular de la etapa i).
- 15 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde después de la etapa iv) y antes de la etapa v) la viscosidad de la mezcla obtenida en la etapa iv) se ajusta a una viscosidad Brookfield entre 200 y 1500 mPa·s, medida a la temperatura de la reacción, preferentemente añadiendo una parte adicional de la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o una parte adicional de la parte restante del peróxido y/o una parte adicional de la parte restante del catalizador en una o más etapas a la mezcla obtenida en la etapa iv).
- 20 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa v) la parte restante de la carboximetilcelulosa de alto peso molecular y/o la parte restante del peróxido y/o la parte restante del catalizador se añaden en una o más etapas, a la mezcla obtenida en la etapa iv) hasta que la mezcla de la etapa v) contiene del 25 al 45 % en peso de carboximetilcelulosa despolimerizada, preferentemente del 30 al 40 % en peso, en base al peso total de la mezcla de la etapa v) y/o hasta que la mezcla de la etapa v) tenga una viscosidad Brookfield entre 50 y 5000 mPa·s a 20 °C, preferentemente entre 1000 y 3000 mPa·s a 20 °C, y más preferentemente, entre 1500 y 2500 mPa·s a 20 °C.
- 25