

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 106**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/40** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09C 1/02** (2006.01)

**C09C 1/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2014 E 14187149 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2857460**

54 Título: **Pigmentos compuestos**

30 Prioridad:

**03.10.2013 US 201313998217**

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

**18.04.2018**

73 Titular/es:

**THIELE KAOLIN COMPANY (100.0%)  
P.O. Box 1056  
Sandersville, GA 31082, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, ZHENZHONG y  
LI, YAPING**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 664 106 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

Pigmentos compuestos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de pigmentos compuestos. En un aspecto más específico, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de pigmentos compuestos que presentan una elevada luminosidad, tamaño fino de partículas, y distribución estrecha de tamaños de partículas. Los pigmentos compuestos de la presente invención producen una elevada luminosidad y una elevada opacidad, propiedades de recubrimiento mejoradas, pero mantienen el elevado brillo deseado para aplicaciones de revestimiento del papel.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento para la fabricación de pigmentos compuestos que se producen por la precipitación in situ de carbonato de calcio sobre las superficies de partículas de pigmentos minerales.

La presente invención se describe con referencia específica a arcilla de caolín como el pigmento mineral (o sustrato) sobre el cual se precipita el carbonato de calcio *in situ*. Sin embargo, debe apreciarse que la presente invención es aplicable a otros pigmentos minerales como sustrato, tales como dióxido de titanio, talco y mica. Adicionalmente, el pigmento mineral puede ser una mezcla de dos o más de estos pigmentos minerales.

**Antecedentes de la invención**

Los fabricantes de papel aplican convencionalmente revestimientos para mejorar el aspecto y comportamiento de sus productos papeleros, incluyendo luminosidad, brillo, lisura, opacidad e imprimibilidad. Se han usado ampliamente tres tipos principales de pigmentos minerales en revestimientos en la industria papelera: arcilla de caolín, carbonato de calcio molido y precipitado, y dióxido de titanio. Cada tipo de pigmento mineral tiene sus propias propiedades características, y presentan ciertos beneficios para los revestimientos de papel.

Los pigmentos de arcilla de caolín se han usado ampliamente por la industria papelera durante muchos años. Quizás el mineral de caolín más común e importante para la industria papelera es la caolinita, un aluminosilicato hidratado con una composición teórica de  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ . La estructura de la caolinita está compuesta de una única lámina tetraédrica de silicato y una única lámina octaédrica de alúmina, dispuestas de manera que las puntas de los tetraedros de silicato y una de las capas de la lámina octaédrica de alúmina comparten un plano común. Las microfotografías electrónicas de la caolinita bien cristalizada muestran partículas laminares con forma hexagonal, mientras que la caolinita pobremente cristalizada aparece en partículas con forma hexagonal menos nítidas.

Al igual que otros pigmentos minerales naturales, las arcillas de caolín contienen algunas impurezas menores, tales como  $TiO_2$  y  $Fe_2O_3$ , y las arcillas de caolín que contienen estas impurezas generalmente tienen una luminosidad pobre y un color indeseable. La industria del caolín usa diversos procedimientos de enriquecimiento para mejorar la luminosidad y el color de los productos de caolín. Debido a su estructura única y a la forma laminar de las partículas, las arcillas de caolín se usan ampliamente para mejorar el comportamiento de las formulaciones de revestimiento, y para potenciar la luminosidad, el brillo, la lisura y la imprimibilidad de una lámina revestida.

En años recientes, los pigmentos de carbonato de calcio molido (GCC) y de carbonato de calcio precipitado (PCC) están encontrando un uso cada vez mayor por la industria papelera. Tanto los pigmentos de GCC como de PCC tienen una elevada luminosidad y un color deseable (tinte azul), que también se traduce en una elevada luminosidad de las láminas revestidas. Sin embargo, tanto GCC como PCC tienden a producir un menor brillo de la lámina y un comportamiento de impresión más pobre en comparación con las arcillas de caolín.

La forma laminar única de las partículas de caolín potencia el brillo, lisura e imprimibilidad de la lámina. Sin embargo, la forma laminar de las partículas de caolín tiende a producir una estructura de empaquetamiento compacto que no es generalmente eficaz para la dispersión de la luz. Para mejorar la dispersión de la luz y la opacidad de la lámina revestida, los fabricantes de papel añaden típicamente pigmentos de  $TiO_2$  a sus formulaciones de revestimiento. Los dióxidos de titanio son muy eficaces para la dispersión de la luz, debido a sus valores elevados del índice de refracción (por ejemplo, anatasa 2,53 y rutilo 2,73). Sin embargo, ambas formas de  $TiO_2$  son caras.

La industria de la arcilla de caolín ha desarrollado diversas tecnologías para potenciar las propiedades de dispersión de la luz de las arcillas de caolín, y estas tecnologías incluyen:

(1) Los pigmentos manipulados mediante ingeniería, producidos modificando mecánicamente el tamaño de partículas y la distribución de tamaños de partículas. Esto se logra generalmente usando múltiples etapas

de centrifugación. Típicamente, una arcilla manipulada mediante ingeniería se obtiene produciendo una fracción fina a partir de una combinación bruta particular. Después, las partículas ultrafinas se reducen mediante una segunda centrifugación. Los pigmentos de la arcilla manipulada mediante ingeniería resultantes tienen una distribución más estrecha de tamaños de partículas, en comparación con la de los materiales de la alimentación.

Por ejemplo, Matthews et al., patente US nº 5.168.083, describe un método para producir un pigmento de caolín de alta opacidad definiendo una suspensión espesa ("slurry") acuosa de caolín vía centrifugación para eliminar una porción sustancial de partículas coloidales. Antes de la etapa de definición, la suspensión espesa acuosa de caolín se dispersa mecánicamente, se muele para romper los aglomerados, y se centrifuga para eliminar partículas grandes de caolín. Los pigmentos resultantes con una distribución estrecha de tamaños de partículas producen un revestimiento con una característica de empaquetamiento especial y una elevada porosidad. Tal revestimiento es más eficiente en la dispersión de la luz, y, por lo tanto, proporciona una luminosidad y opacidad mejoradas a una lámina revestida.

Los pigmentos manipulados mediante ingeniería se comportan generalmente bien en aplicaciones de revestimiento del papel; sin embargo, el elevado coste de producción y la baja velocidad de recuperación de los brutos de arcilla limitan su uso a grados de especialidad finales elevados.

- (2) Los pigmentos químicamente estructurados, producidos agregando las partículas de caolín a través del uso de diversos polímeros orgánicos (tal como Pratt et al., patente US nº 4.738.726), diversos compuestos inorgánicos (tal como Cleland, patente US nº 4.640.716, Maxwell y Malla, patente US nº 5.584.925 y Ravishankar, patente US nº 5.690.728), o compuestos inorgánicos combinados con un polímero orgánico (tal como se describe en Suitch et al., patente US nº 5.068.276).

Pratt et al., patente US nº 4.738.726, enseña un pigmento opacificante que da mucho volumen, producido floculando partículas hidratadas de caolín con una cantidad pequeña de un floculante polielectrolítico catiónico, tal como una sal polimérica de amonio cuaternario. Hay algunos éxitos limitados en estas tecnologías para ciertos grados de especialidad. Este enfoque se basa en la idea de establecer y estabilizar una estructura abierta para los pigmentos. Cleland, patente US nº 4.640.716, enseña el uso de un ion de circonio, tal como carbonato de amonio y circonio, para potenciar las propiedades ópticas del pigmento. Maxwell y Malla, patente US nº 5.584.925, enseñan el uso de compuestos de fosfato para mejorar la dispersión de la luz (opacidad), brillo y receptividad de la tinta del pigmento. Ravishankar, patente US 5.690.728, enseña el uso de policloruro de aluminio para producir un pigmento químicamente agregado.

Suitch et al., patente US nº 5.068.276, enseña la formación de agregados voluminosos de partículas minerales añadiendo un catión polivalente para flocular las partículas de mineral, y añadiendo poliácido acrílico para la reticulación con el catión polivalente y provocar la precipitación in situ de la sal de poliacrilato en los flóculos de las partículas minerales.

- (3) Los pigmentos térmicamente estructurados calcinando brutos de caolín duro (caolín gris) de tamaño fino de partículas. Esta tecnología ha logrado un éxito en el llenado del papel, así como en aplicaciones de revestimiento del papel.

Muchos productores principales de caolín producen uno o más grados calcinados. Estos productos calcinados tienen una elevada luminosidad y excelentes propiedades de dispersión de la luz, y se usan ampliamente por los fabricantes de papel como un extensor o como un sustituto para los pigmentos de  $TiO_2$ , más caros. Algunos de estos pigmentos de caolín calcinados, tal como el producto comercializado por Thiele Kaolin Company con el nombre KAOCAL, también proporciona beneficios adicionales a la lámina revestida, y se usan en diversos grados patentados y productos de especialidad por los fabricantes de papel. Sin embargo, los pigmentos calcinados tienen algunos atributos negativos, tal como abrasividad y dilatancia (viscosidad de Hércules más pobre), en comparación con pigmentos hidratados de caolín.

Los pigmentos compuestos que contienen al menos dos pigmentos del grupo que incluye arcillas de caolín,  $TiO_2$ , carbonato de calcio precipitado, talco, y otros minerales, se han desarrollado para mejorar el comportamiento de la carga y aplicaciones de revestimiento. Los ejemplos de estos pigmentos compuestos incluyen:

- A. Pigmentos compuestos de caolín calcinado y  $TiO_2$  unidos juntos en forma de agregados coherentes usando polímeros catiónicos. Nemeah, patente US nº 5.152.835, enseña la unión de caolín calcinado y pigmento de titanía usando un polímero de sal de amonio cuaternario. Curtis et al., patente US nº 5.336.311, describe un método para obtener pigmentos catiónicos que comprenden caolín calcinado y dióxido de titanio unidos mediante un microgel y cationizados mediante un condensado de epíclorhidrina dimetilamina.

- B. Pigmentos compuestos de arcilla de caolín y  $TiO_2$  unidos juntos mediante tratamiento térmico

(calcinationes).

- 5 C. Pigmentos compuestos de caolín hidratado o calcinado y carbonato de calcio precipitado (u otro carbonato metálico) formados vía revestimiento de la superficie. Virtanen, patente US nº 6.143.064, enseña el mezclamiento de carbonato de calcio precipitado ultrafino, que oscila en tamaño de partículas de 30 a 100 nm, con otro pigmento mineral, tal como arcilla de caolín. Se reivindica que tales partículas finas de carbonato de calcio se adhieren a las superficies de las partículas de pigmento seleccionadas de un grupo que consiste en caolín, carbonato de calcio, dióxido de titanio, y mezclas de tales partículas.
- 10 D. Pigmentos compuestos de carbonato de calcio precipitado formado in situ sobre partículas de arcilla de caolín. Bleakely patente US nº 6.004.467, enseña un procedimiento para agregar partículas de arcilla de caolín por medio de precipitación de cal viva (óxido de calcio) en presencia de tal arcilla de caolín. Sin embargo, puesto que la suspensión espesa de caolín se hace extremadamente viscosa cuando se añade óxido de calcio, este enfoque solamente funciona para una suspensión espesa con contenidos muy bajos de sólidos (5 a 7,5% citado en esta patente).
- 15

Ravishankar et al., patente US nº 6.440.209, mejoraron este procedimiento añadiendo porciones de una suspensión espesa de cal apagada (hidróxido de calcio) a la suspensión espesa de caolín, seguido de la carbonatación después de cada adición de cal apagada. Esta mejora permitió un mayor contenido de sólidos de la suspensión espesa de caolín a 20%. Además, esta patente reveló que la precipitación in situ de carbonato de calcio ayudó a reducir el contenido de partículas ultrafinas sin necesitar eliminar físicamente los lodos. Sin embargo, además del efecto deseado de limitar el contenido de partículas ultrafinas (tal como <0,2 micrómetros), el procedimiento en esta patente también redujo significativamente los contenidos de partículas finas (tal como <2 micrómetros y <1 micrómetro). Como se da a conocer en la Tabla 1 de esta patente, las partículas <2 micrómetros se redujeron desde 80% para alimentación de Nuclay hasta 61-63% para los pigmentos compuestos resultantes con 20-30% de PCC. La reducción del contenido de partículas finas es indeseable para aplicaciones de revestimiento del papel.

20

25

En consecuencia, existe la necesidad en la industria de un pigmento compuesto de pigmento mineral/carbonato de calcio precipitado in situ que proporcione una elevada luminosidad, brillo elevado, opacidad elevada, y recubrimiento mejorado a una lámina revestida.

30

### Sumario de la invención

35 Las características de la invención se reivindican en las reivindicaciones adjuntas.

Brevemente descrita, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de pigmentos compuestos que contienen un pigmento mineral (tal como arcilla de caolín) y carbonato de calcio precipitado *in situ*. La presente invención también proporciona composiciones de revestimiento que contienen pigmentos compuestos con una luminosidad mejorada y una distribución estrecha de tamaños de partículas. Estos pigmentos compuestos y composiciones de revestimiento proporcionan una elevada luminosidad, brillo elevado, opacidad elevada, y propiedades de recubrimiento mejoradas para las láminas revestidas.

40

La presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de (a) estos pigmentos compuestos con un contenido significativamente reducido de partículas ultrafinas, a la vez que mantienen o incrementan ligeramente el contenido de partículas finas (1-2 micrómetros), y (b) composiciones de revestimiento que contienen estos pigmentos compuestos.

45

Estas y otras características y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción detallada.

50

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una microfotografía electrónica de barrido de un pigmento compuesto con 20% de carbonato de calcio sintetizado usando 5 ciclos de carbonatación, con 3,7% de Ca(OH)<sub>2</sub> (cal apagada) añadido por ciclo de carbonatación. La figura 1 muestra la presencia de partículas discretas de carbonato de calcio sobre la superficie de las partículas de arcilla de caolín.

55

La figura 2 es una microfotografía electrónica de barrido de un pigmento compuesto de esta invención con 20% de carbonato de calcio sintetizado usando 9 ciclos de carbonatación, con 2,1% de Ca(OH)<sub>2</sub> (cal apagada) añadido por ciclo de carbonatación. La figura 2 muestra la presencia de un revestimiento uniforme de carbonato de calcio, y la ausencia de partículas discretas de carbonato de calcio sobre la superficie de las partículas de arcilla de caolín.

60

La figura 3 es una microfotografía electrónica de barrido de un pigmento compuesto con 30% de carbonato de calcio sintetizado usando 8 ciclos de carbonatación, con 4,0% de Ca(OH)<sub>2</sub> (cal apagada) añadido por ciclo

65

de carbonatación. La figura 3 muestra la presencia de partículas discretas de carbonato de calcio sobre la superficie de las partículas de arcilla de caolín.

### Descripción detallada de la invención

5 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de pigmento compuesto de elevada luminosidad, brillo elevado, opacidad elevada, que da gran volumen, que utiliza un pigmento mineral (preferentemente arcilla de caolín) y carbonato de calcio precipitado *in situ*.

10 La arcilla de caolín del pigmento compuesto de esta invención puede estar en varias formas, cuyos ejemplos incluyen arcilla de caolín hidratada, arcilla de caolín deslaminada, arcilla de caolín calcinada, y mezclas de dos o más de estas arcillas.

15 Otros pigmentos minerales se pueden usar solos o en combinación con la arcilla de caolín en la presente invención. Los ejemplos de tales otros pigmentos minerales incluyen dióxido de titanio, talco, mica, y una mezcla de dos o más de estos pigmentos minerales.

20 En esta solicitud, la expresión "precipitación *in situ*" debe apreciarse que significa la precipitación de carbonato de calcio en presencia de partículas de arcilla de caolín. Se cree que la reacción de precipitación forma una capa fina de revestimiento de carbonato de calcio sobre las partículas de arcilla de caolín, y que tal revestimiento puede unir juntas a las partículas ultrafinas de arcilla de caolín para formar agregados más grandes.

25 En la reacción de precipitación, se añade una cantidad predeterminada de cal apagada (es decir, hidróxido cálcico, tal como el que se puede obtener añadiendo agua a cal viva) a arcilla de caolín para formar una mezcla. El gas dióxido de carbono se hace pasar entonces a través de la mezcla hasta que el pH de la mezcla es alrededor de neutro (es decir, alrededor de 7,0).

30 En esta solicitud, la adición de cal apagada (hidróxido de calcio) a una suspensión espesa de arcilla de caolín, y el paso subsiguiente de gas dióxido de carbono a través de la mezcla de arcilla de caolín/cal apagada, se denomina como un "ciclo de carbonatación". Esta invención usa una pluralidad (2 a 30) de ciclos de carbonatación para obtener el pigmento compuesto deseado.

35 El número de ciclos de carbonatación depende de la cantidad de carbonato de calcio deseada en el pigmento compuesto resultante. Por ejemplo, el pigmento compuesto con 5% de carbonato de calcio se puede sintetizar usando 2 a 3 ciclos de carbonatación, mientras que un pigmento compuesto con 30% de carbonato de calcio requiere típicamente 10 a 15 ciclos de carbonatación para su síntesis. En general, la cantidad de cal apagada añadida a la suspensión espesa de arcilla de caolín es alrededor de 1,8 a alrededor de 6,3% por ciclo de carbonatación, basado en el peso de la arcilla de caolín seca.

40 La presente invención proporciona un método para obtener tales pigmentos compuestos a través del control preciso del procedimiento de reacción de precipitación *in situ*. La cantidad apropiada de adición de carbonato de calcio para cada ciclo de carbonatación es estrecha y crítica. Una cantidad por debajo del nivel crítico hace ineficiente al procedimiento, mientras que una cantidad por encima del nivel crítico da como resultado pigmentos compuestos con una distribución indeseable de tamaños de partículas y partículas discretas de PCC. El caudal de CO<sub>2</sub> gaseoso y el mezclamiento de la suspensión espesa son también críticos. El mezclamiento se puede mejorar añadiendo un apantallamiento a la vasija de reacción.

50 La cantidad de carbonato de calcio que precipita sobre las superficies de las partículas de arcilla de caolín puede variar dependiendo del pigmento compuesto final deseado. La cantidad de carbonato de calcio es generalmente de alrededor de 5,0 a alrededor de 90,0 por ciento en peso, basado en el peso del pigmento compuesto seco. Una cantidad preferida de carbonato de calcio es de alrededor de 10,0 a alrededor de 60,0 por ciento en peso, más preferentemente de alrededor de 20,0 a alrededor de 40,0 por ciento en peso, basado en el peso del pigmento compuesto seco.

55 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que son ilustrativos de ciertas formas de realización diseñadas para enseñar al experto en la materia cómo practicar esta invención, y para representar el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención.

60 Para los siguientes ejemplos, se definirán los siguientes términos como se expone a continuación:

"Kaowhite S" es una marca para un producto de arcilla de caolín deslaminada de Thiele Kaolin Company de Sandersville, Georgia; también denominado en esta solicitud como "KWS".

65 "Printmax" es una marca para un producto de arcilla de caolín deslaminada de tamaño fino de partículas, de Thiele Kaolin Company.

“CLC” se refiere a un revestidor cilíndrico de laboratorio de Sensor & Simulation Products.

“LWC” se refiere a un estudio de revestimiento de peso ligero.

5 “RSV” se refiere a un volumen de sedimento relativo.

“KM” se refiere a Kubelka-Munk.

10 “Cal apagada” es una expresión conocida habitualmente para hidróxido de calcio.

“Cal viva” es una expresión conocida habitualmente para óxido de calcio.

“PSD” se refiere a la distribución de tamaños de partículas.

15 “CC” se refiere a carbonato de calcio.

“Ciclo de carbonatación” se refiere a la adición de cal apagada y el paso subsiguiente de dióxido de carbono a través de la mezcla de pigmento mineral/cal apagada.

20 **Ejemplo 1**

Se apagó un total de 3.000 g de cal viva de guijarros de grado PCC procedente de Graymont (PA) en agua tibia del grifo, con una relación de cal a agua de 1:5,5. El apagado de la cal se llevó a cabo en un recipiente de polietileno de alta densidad (HDPE) de 5 galones, equipado con una mezcladora, añadiendo lentamente la cal viva en el agua tibia en un intervalo de temperatura controlada de 30 a 90°C, preferentemente 50 a 70°C, para producir cal apagada (Ca(OH)<sub>2</sub>) con una reactividad suficiente y un tamaño fino de partículas. La suspensión espesa de cal apagada se limpió de arenisca de grano grueso a través de un tamiz de malla 325, lo que produjo una suspensión espesa con 17,8% de sólidos.

30 Los pigmentos compuestos de escala de laboratorio (3.000 g) se sintetizaron en un reactor de acero inoxidable de 7 galones, específicamente diseñado, con un difusor de gas con forma de disco cerámico poroso en la parte inferior. Se preparó una suspensión espesa de caolín deslaminado Kaowhite S a partir de producto secado por pulverización con 15% de sólidos.

35 Se sintetizaron dos pigmentos compuestos con 20% de carbonato de calcio usando 5 y 9 ciclos de carbonatación, y se sintetizó un pigmento compuesto con 30% de carbonato de calcio usando 8 ciclos. Se añadió una cantidad predeterminada de suspensión espesa de Ca(OH)<sub>2</sub> a una suspensión espesa de KWS, seguido del suministro de CO<sub>2</sub> gaseoso a la suspensión espesa hasta que el pH cae hasta 7. Este procedimiento se repitió hasta que precipitó la cantidad deseable de carbonato de calcio.

40 En la Tabla 1 se dan a conocer las condiciones experimentales y la PSD mediante Sedigraph, la luminosidad, la superficie específica de los pigmentos compuestos resultantes, junto con KWS. En las figuras 1-3 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de estos tres pigmentos compuestos.

45 Tabla 1

Muestra	KWS	KWS con 20% de CC Pigmento Compuesto 1	KWS con 20% de CC Pigmento Compuesto 2	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 3
Suspensión de KWS con 15% de sólidos kg	---	16	16	14
Suspensión de Ca(OH) <sub>2</sub> con 17,8% de sólidos g	---	2,500	2,500	3,750
Nº de ciclos de carbonatación	---	5	9	8
Suspensión de Ca(OH) <sub>2</sub> añadida por ciclo g	---	500	278	469
Ca(OH) <sub>2</sub> añadido por ciclo basado en KWS%	---	3,7	2,1	4,0
Caudal de CO <sub>2</sub> l/min.	---	2,0	2,0	2,0
l/min. kg Ca(OH) <sub>2</sub>	---	22,5	40,4	24,0
PSD mediante Sedigraph				
% < 5 µm	97,8	97,9	98,6	98,2
% < 2 µm	84,4	89,2	84,1	89,4
% < 1 µm	68,0	73,1	60,6	68,3
% < 0,5 µm	46,8	47,4	37,4	39,6

Muestra	KWS	KWS con 20% de CC Pigmento Compuesto 1	KWS con 20% de CC Pigmento Compuesto 2	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 3
% < 0,2 μm	23,0	22,0	16,8	14,4
Luminosidad GE	87,4	88,9	89,3	89,2
Superficie específica de BET m <sup>2</sup> /g	15,64	19,75	16,86	19,48
Microfotografías de SEM	---	Figura 1	Figura 2	Figura 3

Los pigmentos compuestos sintetizados con las condiciones anteriores produjeron una distribución de tamaños de partículas inesperada, es decir, el contenido de partículas ultrafinas (< 0,2 micrómetros) se redujo significativamente, mientras que el contenido de partículas finas (1-2 micrómetros) se mantuvo o aumentó ligeramente en comparación con KWS, haciendo así más estrecho la distribución global de tamaños de partículas.

Las imágenes de SEM mostraron que los pigmentos compuestos mostrados en las figuras 1 y 3, que se sintetizaron con la adición de 3,7 y 4,0% de Ca(OH)<sub>2</sub> por ciclo de carbonatación (basado en KWS), produjeron partículas discretas de carbonato de calcio sobre las superficies de la arcilla de caolín. El pigmento compuesto mostrado en la figura 2, que se sintetizó con la adición de 2,1% de Ca(OH)<sub>2</sub> por ciclo de carbonatación, produjo un revestimiento uniforme de carbonato de calcio sobre las superficies de la arcilla de caolín. Los datos de la superficie específica también mostraron que, cuando se formó un revestimiento uniforme de carbonato de calcio, el pigmento compuesto resultante tiene una superficie específica más baja en comparación con aquella cuando se formaron partículas discretas de carbonato de calcio. Un pigmento con una menor superficie específica tiene una menor demanda de aglutinante, lo que es una propiedad deseada para un pigmento.

Se realizó un estudio de revestimiento mediante offset de tipo LWC en un CLC para los pigmentos compuestos, junto con KWS como control. En la Tabla 2 se da a conocer el peso del revestimiento, el brillo de la lámina, GE, y la luminosidad difusa y la opacidad. Los datos mostraron que los pigmentos compuestos mostrados en la figura 2 con un revestimiento uniforme de carbonato de calcio (esta invención) tuvieron una luminosidad y opacidad de la lámina revestida significativamente mayor en comparación con el control de KWS y los pigmentos compuestos mostrados en las figuras 1 y 3 con partículas discretas de carbonato de calcio formadas.

Tabla 2

Muestra	KWS	KWS con 20% de CC Pigmento Compuesto 1	KWS con 20% de CC Pigmento Compuesto 2	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 3
Peso del revestimiento lb/3300 ft <sup>2</sup>	5,5	5,5	5,5	5,5
Brillo %	56	55	53	55
Luminosidad GE %	65,5	67,5	68,7	68,4
Luminosidad difusa %	65,9	67,4	68,7	67,9
Opacidad %	84,6	84,7	85,6	84,7

Se demostró que la cantidad de Ca(OH)<sub>2</sub> añadida por ciclo de carbonatación es crítica. Cuando esta cantidad está por encima de un valor crítico, se forman partículas discretas de carbonato de calcio sobre las superficies de la arcilla de caolín. Solamente cuando esta cantidad está por debajo de un valor crítico, se forma un revestimiento uniforme de carbonato de calcio sobre la superficie de caolín. Se ha mostrado que los pigmentos compuestos con un revestimiento uniforme de carbonato de calcio proporcionan un comportamiento de revestimiento deseable.

**Ejemplo 2**

Se apagó un total de 3.000 g de cal viva de grado PCC procedente de Cameuse Lime & Stone (Pittsburgh, PA) en agua tibia del grifo, con una relación de cal a agua de 1:5,5. El apagado de la cal se llevó a cabo en un recipiente de HDPE de 5 galones, equipado con una mezcladora, añadiendo lentamente la cal viva en el agua tibia en un intervalo de temperatura controlada de 30 a 90°C, preferentemente 50 a 70°C, para producir una cal apagada (Ca(OH)<sub>2</sub>) con una reactividad suficiente y un tamaño fino de partículas. La suspensión espesa de cal apagada se limpió de arenisca de grano grueso a través de un tamiz de malla 325, lo que produjo una suspensión espesa con 17,8% de sólidos.

Una suspensión espesa de alimentación de KWS de secadora por pulverización se diluyó hasta 15% de sólidos. En este estudio, se evaluó el efecto del caudal de CO<sub>2</sub> gaseoso.

5 Se sintetizaron dos pigmentos compuestos con 30% de carbonato de calcio usando 15 ciclos de carbonatación, con adición de 2,1% de Ca(OH)<sub>2</sub> por ciclo de carbonatación y dos caudales de CO<sub>2</sub> gaseoso (35 y 63 l/min.KgCa(OH)<sub>2</sub>). En la Tabla 3 se dan a conocer las condiciones experimentales y la luminosidad, la PSD mediante Sedigraph, la superficie específica y la reología de los pigmentos compuestos resultantes, junto con KWS. Estos pigmentos compuestos también tienen una PSD deseable como los mostrados en el Ejemplo 1.

10 Los datos mostraron que el Pigmento Compuesto 5, que se sintetizó con un mayor caudal de CO<sub>2</sub> gaseoso, tuvo un menor contenido de partículas ultrafinas en comparación con el Pigmento Compuesto 4, que se sintetizó con un menor caudal de CO<sub>2</sub> gaseoso. De este modo, los datos mostraron que se prefiere un mayor caudal de CO<sub>2</sub> (63 l/min.KgCa(OH)<sub>2</sub>) con respecto a un menor caudal de CO<sub>2</sub> (35 l/min.KgCa(OH)<sub>2</sub>). No obstante, la PSD de los pigmentos compuestos de la presente invención es única por cuanto solamente se redujo el contenido de la partícula ultrafina mientras que los contenidos de partículas finas con tamaños de 1-2 micrómetros se mantuvieron o incluso se incrementaron ligeramente, dando como resultado una PSD óptima. Como resultado, se espera que estos pigmentos compuestos tengan propiedades de dispersión de la luz y propiedades de lámina  
15 revestida mejoradas en comparación con los pigmentos compuestos de la técnica anterior.

Tabla 3

	KWS	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 4	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 5
Suspensión de KWS con 15% de sólidos kg	---	14	14
Suspensión de Ca(OH) <sub>2</sub> con 17,8% de sólidos g	---	3,750	3,750
Nº de ciclos de carbonatación	---	15	15
Suspensión de Ca(OH) <sub>2</sub> añadida por ciclo g	---	250	250
Ca(OH) <sub>2</sub> añadido por ciclo basado en KWS%	---	2,1	2,1
Caudal de CO <sub>2</sub> l/min. l/min. kg Ca(OH) <sub>2</sub>	---	1,56 35	2,8 63
PSD mediante Sedigraph			
% < 5 µm	98,0	98,1	98,1
% < 2 µm	84,9	90,4	90,0
% < 1 µm	70,8	70,7	71,7
% < 0,5 µm	53,3	39,3	37,8
% < 0,2 µm	23,1	10,9	6,8
Luminosidad GE	88,1	90,4	90,4
Superficie específica de BET m <sup>2</sup> /g	17,27	16,86	14,52
Sólidos %	67,1	65,0	66,7
Dispersante de SPMA lb/ton	-	4,3	2,8
pH	6,5	8,5	8,6
Brookfield (#2@20 rpm) cP	160	1780	848
Hercules rpm@ 18 Din	575	561	128

20 Se llevó a cabo un estudio de revestimiento mediante rotogrado de tipo LWC en CLC para los pigmentos compuestos, junto con KWS como control. En la Tabla 4 se dan a conocer el peso del revestimiento, el brillo de la lámina, GE y la luminosidad difusa, la opacidad y la imprimibilidad mediante rotogrado.

25 La imprimibilidad mediante rotogrado se midió usando el método de número total de puntos perdidos de Heliotest. El Heliotest es un anexo para la impresora de IGT, y consiste en un disco grabado con patrón de línea impresa y de medio tono, un sistema de cuchillas limpiadoras, y una tinta especial. La impresión (110 mm de longitud y 7 mm de anchura) se realizó en el papel de ensayo, que se mantiene contra la rueda de impresión de una impresora de IGT a una fuerza constante. La imprimibilidad se mide en términos de longitud de impresión hasta que se producen 20 puntos perdidos. Cuanto mayor es la distancia desde el comienzo de la impresión  
30 hasta el 20º punto perdido, mejor es la imprimibilidad.

Tabla 4

	KWS	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 4	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 5
Peso del revestimiento lb/3300 ft <sup>2</sup>	5,0	5,0	5,0
Brillo %	47	44	43
Luminosidad GE %	67,4	69,8	71,1
Luminosidad difusa %	68,0	69,6	71,0
Opacidad %	85,9	86,4	87,1
Imprimibilidad Longitud de la impresión hasta los vigésimos puntos perdidos mm	51	45	52

5 Obsérvese que ambos pigmentos compuestos produjeron un comportamiento de revestimiento significativamente mejorado en comparación con KWS. Sin embargo, como se esperaba a partir de la PSD de los pigmentos compuestos, el Pigmento Compuesto 5 tuvo un comportamiento de revestimiento mejorado en comparación con el Pigmento Compuesto 4. La luminosidad y opacidad de la lámina revestida mejoraron significativamente en comparación con KWS y con el Pigmento Compuesto 4, mientras que se mantuvo la imprimibilidad. Esta característica única es ventajosa ya que históricamente los pigmentos de carbonato de calcio se han usado raramente en una aplicación de revestimiento mediante rotograbado debido a una imprimibilidad pobre en rotograbado.

### Ejemplo 3

15 La misma cal viva como se usó en el Ejemplo 2 se apagó y se limpió de arenisca de grano grueso a través de un tamiz de malla 325. Una suspensión espesa de alimentación de caolín Printmax de secadora por pulverización se diluyó hasta 15% de sólidos. Se sintetizaron cuatro pigmentos compuestos con 30% de carbonato de calcio usando 11, 13, 15 y 18 ciclos de carbonatación, que corresponden a una adición de 2,9, 2,4, 2,1% y 1,8% de Ca(OH)<sub>2</sub> por ciclo de carbonatación, respectivamente. En la Tabla 5 se dan a conocer las condiciones experimentales y la PSD mediante Sedigraph y la luminosidad de los pigmentos compuestos resultantes, junto con la alimentación de caolín Printmax.

Tabla 5

Muestra	Printmax	Printmax con 30% de CC Pigmento Compuesto 6	Printmax con 30% de CC Pigmento Compuesto 7	Printmax con 30% de CC Pigmento Compuesto 8	Printmax con 30% de CC Pigmento Compuesto 9
Nº de ciclos de carbonatación	---	11	13	15	18
Ca(OH) <sub>2</sub> añadido por ciclo basado en Printmax %	---	2,9	2,4	2,1	1,8
Caudal de CO <sub>2</sub> l/min. kgCa(OH) <sub>2</sub>	---	65	65	65	65
PSD mediante Sedigraph					
% < 5 µm	99,0	99,2	99,8	98,8	98,7
% < 2 µm	92,8	92,9	93,9	93,7	94,6
% < 1 µm	76,2	68,3	71,4	70,2	74,1
% < 0,5 µm	47,2	36,4	38,5	36,8	38,9
% < 0,2 µm	20,5	13,5	14,9	13,1	15,5
Luminosidad GE	87,8	89,3	89,2	89,3	89,4

25 Se llevó a cabo un estudio de revestimiento mediante offset de tipo LWC en CLC para los pigmentos compuestos, junto con el caolín Printmax como el control. En la Tabla 6 se dan a conocer el peso del revestimiento, el brillo de la lámina, GE y la luminosidad difusa y la opacidad. Los datos están muy de acuerdo con el Ejemplo 1, a saber, una menor cantidad de adición de Ca(OH)<sub>2</sub> por ciclo de carbonatación, 1,8 a 2,4% basado en el peso de caolín Printmax, produjo propiedades del pigmento y un comportamiento de revestimiento mejorados.

Tabla 6

Muestra	Printmax	Printmax con 30% de CC Pigmento Compuesto 6	Printmax con 30% de CC Pigmento Compuesto 7	Printmax con 30% de CC Pigmento Compuesto 8	Printmax con 30% de CC Pigmento Compuesto 9
Peso del revestimiento lb/3300 ft <sup>2</sup>	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Brillo %	57	54	54	55	56
Luminosidad GE %	67,9	69,8	70,0	70,4	70,7
Luminosidad difusa %	67,7	69,0	69,2	69,4	69,8
Opacidad %	85,4	85,6	85,7	85,8	86,0

**Ejemplo 4**

5 Se sintetizaron pigmentos compuestos a escala de planta piloto (70 lb) en un reactor de 55 galones diseñados específicamente, con dos difusores de disco de membrana de EPDM AFD270 en la parte inferior. Se apagó cal viva de Cameuse en un tambor de 50 galones y se limpió de arenisca de grano grueso a través de un tamiz de malla 325. Como fuente de CO<sub>2</sub>, se usó CO<sub>2</sub> líquido de Air Gas South. Se diluyó una suspensión espesa de alimentación de KWS de secadora por pulverización hasta 15% de sólidos. Se sintetizaron tres pigmentos compuestos con 30% de carbonato de calcio usando 5, 10 y 15 ciclos de carbonatación, que corresponden a una adición de 6,3, 3,2 y 2,1% de Ca(OH)<sub>2</sub> por ciclo de carbonatación, respectivamente. Para comparación, se sintetizó un pigmento compuesto en el reactor de laboratorio usando los mismos materiales de alimentación con 15 ciclos de carbonatación. En la Tabla 7 se dan a conocer las condiciones experimentales, la PSD mediante Sedigraph, y la luminosidad de los pigmentos compuestos resultantes, junto con KWS.

20 Se llevó a cabo un estudio de revestimiento mediante offset de tipo LWC en CLC para los pigmentos compuestos, junto con KWS como el control. En la Tabla 8 se dan a conocer el peso del revestimiento, el brillo de la lámina, GE y la luminosidad difusa y la opacidad. Los datos mostraron que el reactor de escala de planta piloto produjo un pigmento compuesto de comportamiento óptimo con 30% de carbonato de calcio usando 10 ciclos de carbonatación (Pigmento Compuesto 11), en comparación con los pigmentos compuestos de escala de laboratorio con 30% de carbonato de calcio que usan 15 ciclos de carbonatación (Pigmento Compuesto 5, Pigmento Compuesto 8, Pigmento Compuesto 13).

25 Tabla 7

Muestra	KWS	Escala de planta piloto			Escala de laboratorio
		KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 10	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 11	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 12	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 13
PCC (%)	---	30	30	30	30
Nº de ciclos de carbonatación	---	5	10	15	15
Ca(OH) <sub>2</sub> añadido por ciclo basado en KWS%	---	6,3	3,2	2,1	2,1
Caudal de CO <sub>2</sub> (l/min.kgCa(OH) <sub>2</sub> )	---	75	75	75	75
PSD mediante Sedigraph					
% < 5 µm	98,2	98,9	98,8	N/A	98,5
% < 2 µm	84,3	91,5	91,1		89,5
% < 1 µm	69,0	77,9	75,9		69,1
% < 0,5 µm	50,2	49,3	37,9		35,9
% < 0,2 µm	23,2	17,6	9,7		10,7
Luminosidad GE	88,1	90,0	90,1	89,2	89,9

Tabla 8

Muestra	KWS	Escala de planta piloto			Escala de laboratorio
		KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 10	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 11	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 12	KWS con 30% de CC Pigmento Compuesto 13
Peso del revestimiento lb/3300 ft <sup>2</sup>	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Brillo %	58	61	58	49	58
Luminosidad GE %	68,8	72,0	72,8	71,7	72,9
Luminosidad difusa %	68,9	71,3	71,5	70,6	71,4
Opacidad %	85,0	86,4	86,7	85,9	86,6

5 La presente invención se ha descrito con detalle haciendo referencia particular a ciertas formas de realización, pero el alcance de la invención se define mediante las siguientes reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de un pigmento compuesto de luminosidad elevada que comprende un pigmento mineral y carbonato de calcio, en el que el procedimiento comprende las etapas de:

- 5
- (a) obtener una suspensión espesa de partículas del pigmento mineral;
  - (b) añadir cal apagada a la suspensión espesa para formar una mezcla; en el que la cantidad de cal apagada añadida a la suspensión espesa de pigmento mineral es desde aproximadamente 1,8% a

10

  - aproximadamente 6,3% sobre la base del peso del pigmento mineral seco;
  - (c) hacer pasar gas dióxido de carbono a través de la mezcla para precipitar carbonato de calcio sobre las superficies de las partículas de pigmento mineral;

15

  - (d) detener el paso del gas dióxido de carbono cuando la mezcla presenta un pH de aproximadamente 7,0; y
  - (e) repetir las etapas (b)-(d) una pluralidad de veces para producir el pigmento compuesto, en el que la cantidad de cal apagada añadida a la suspensión espesa de pigmento mineral en la etapa (b) para cada ciclo de carbonatación es desde aproximadamente 1,8% a aproximadamente 6,3% sobre la base del peso

20

  - del pigmento mineral seco;

en el que la luminosidad GE del pigmento compuesto es aumentada en por lo menos 1,1 unidades en comparación con el material de partida; y en el que el pigmento compuesto presenta una cantidad reducida sustancialmente de partículas de menos de 0,2 micrómetros en comparación con el pigmento mineral de partida y la misma cantidad o una aumentada ligeramente de partículas de 1-2 micrómetros en comparación con el pigmento mineral de partida, haciendo así más estrecha la distribución de tamaños de partículas global.

25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el pigmento mineral comprende arcilla de caolín, dióxido de titanio, talco, mica o una mezcla de dos o más de estos pigmentos minerales.

30

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la arcilla de caolín se selecciona de entre una de las siguientes:

35

arcilla de caolín hidratada, arcilla de caolín deslaminada, arcilla de caolín calcinada; y una combinación de arcilla de caolín hidratada y arcilla de caolín calcinada.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de carbonato de calcio en el pigmento compuesto es desde 5,0 a 90,0 por ciento en peso sobre la base del peso del pigmento compuesto seco.

40

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de carbonato de calcio en el pigmento compuesto es desde 10,0 a 60,0 por ciento en peso sobre la base del peso del pigmento compuesto seco; preferentemente,

45

en el que la cantidad de carbonato de calcio en el pigmento compuesto es desde 20,0 a 40,0 por ciento en peso sobre la base del peso del pigmento compuesto seco.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el carbonato de calcio precipita uniformemente sobre las superficies del pigmento mineral.

50

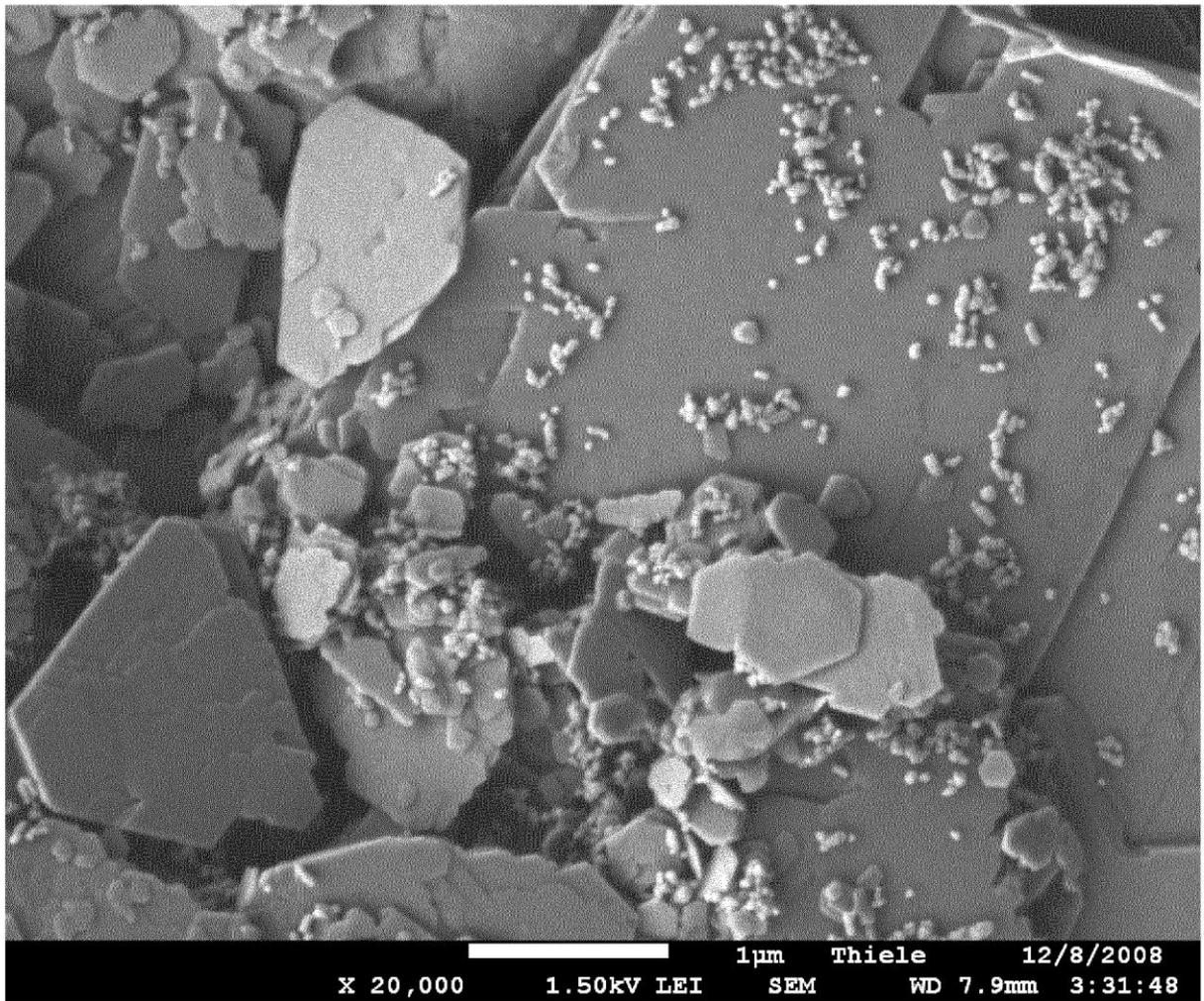
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el pigmento compuesto comprende además dióxido de titanio, talco, mica o una mezcla de estos materiales.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de cal apagada añadida a la suspensión espesa de pigmento mineral por ciclo de carbonatación es de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0% sobre la base del peso del pigmento mineral seco.

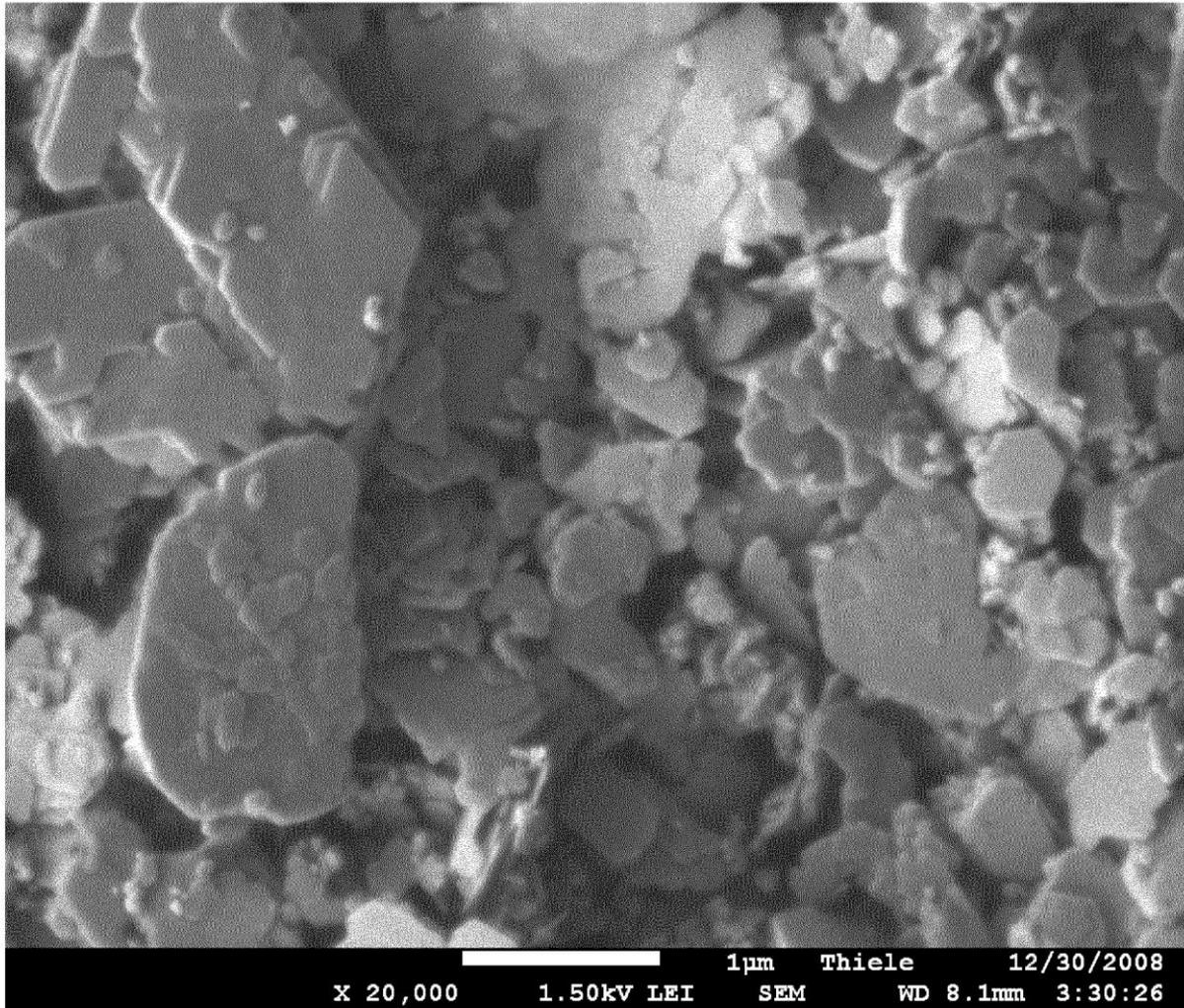
55

9. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que la cantidad de cal apagada añadida a la suspensión espesa de arcilla de caolín por ciclo de carbonatación es de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0% sobre la base del peso de la arcilla de caolín seca.

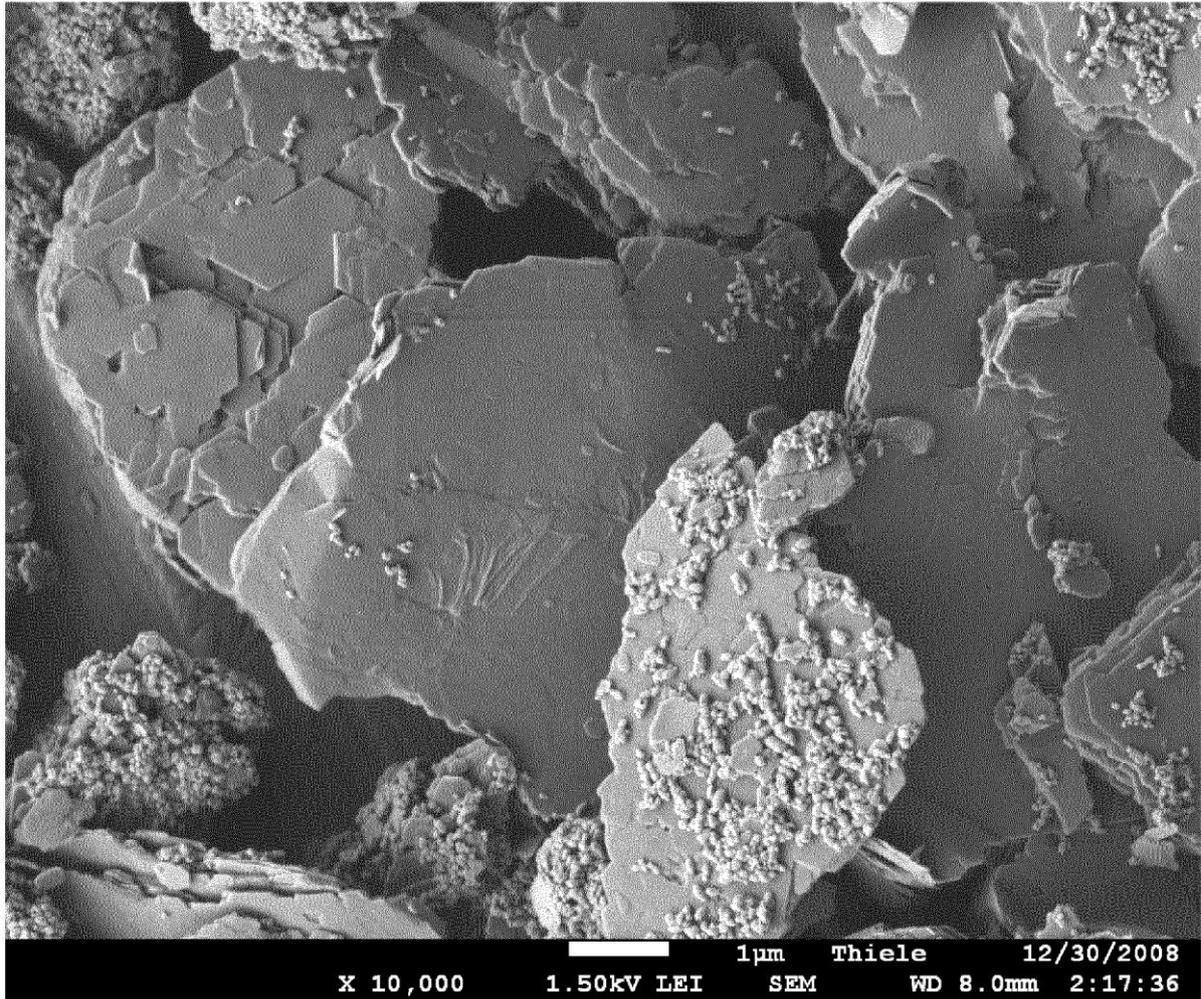
60



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**