

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 735**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/40** (2006.01)  
**C01F 11/18** (2006.01)  
**C09C 1/00** (2006.01)  
**C09C 1/02** (2006.01)  
**C09C 1/42** (2006.01)  
**C09C 3/04** (2006.01)  
**D21H 17/67** (2006.01)  
**D21H 17/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2014 E 14192379 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3018176**

54 Título: **Un proceso para la preparación de partículas de carga floculadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.06.2018**

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

72 Inventor/es:  
**SCHENKER, MICHEL;**  
**BURI, MATTHIAS;**  
**ANDERSSON, LARS;**  
**GANTENBEIN, DANIEL y**  
**GANE, PATRICK A.C.**

74 Agente/Representante:  
**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 672 735 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

Un proceso para la preparación de partículas de carga floculadas

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de partículas de carga floculadas, partículas de carga floculadas obtenidas a partir de dicho proceso y su uso, así como también a productos que contienen las partículas de carga floculadas.

10 Los materiales minerales y aglutinantes están entre los constituyentes principales utilizados en la fabricación de numerosos productos, tales como pinturas, papel y materiales plásticos. En los mismos, los materiales minerales contribuyen a las propiedades mecánicas y ópticas, mientras que los aglutinantes, generalmente basados en látex y en la forma de suspensiones o dispersiones acuosas, proporcionan la adhesión y cohesión necesarias para los constituyentes respectivos del producto final que se produce.

15 Con el propósito de evitar las dificultades logísticas del manejo de materiales minerales y aglutinantes por separado, y de evitar adicionalmente las interacciones físicas y químicas no deseadas que se desarrollan en mezclas comparables de materiales minerales y aglutinantes, se han desarrollado y son conocidas en la industria las partículas de pigmento auto-aglutinantes. En este sentido, las partículas de pigmento auto-aglutinantes que tienen las propiedades tanto del material mineral como del aglutinante se pueden implementar directamente en una  
20 variedad de aplicaciones. Este producto único llamado partículas de pigmento auto-aglutinantes se refiere a distintas partículas sólidas, formadas a partir de material mineral y aglutinante que se unen íntimamente entre sí. Las fuerzas de cohesión internas son tales que proporcionan a las partículas de pigmento auto-aglutinantes una excelente estabilidad mecánica.

25 Las partículas de pigmento auto-aglutinantes se pueden producir a partir de materiales minerales que contienen carbonato de calcio, por ejemplo, a partir de materiales de pigmentos minerales naturales los cuales se preparan comúnmente por medio de un proceso que implementa al menos una etapa de molienda de materiales minerales en presencia de un aglutinante. La molienda se refiere a una operación que conduce a una reducción en el tamaño de las partículas, es decir los materiales minerales en las partículas de pigmento auto-aglutinantes tienen un diámetro  
30 más pequeño que el material mineral inicial que se utiliza para producirlas. Estas partículas de pigmento auto-aglutinantes se describen en diversos documentos, que incluyen WO 2006/008657, WO 2006/128814 y WO 2008/139292. Los procesos para preparar partículas de pigmento auto-aglutinantes también son conocidos a partir de los documentos EP 2 505 614 A1, EP 2 505 615 A1, EP 2 565 237 A1, EP 2 565 236 A1, EP 2 662 416 A1, EP 2 379 649 A1, EP 2 662 417 A1 y EP 2 662 419 A1. El documento EP 1 747 252 A1 se refiere a un método para  
35 producir cargas inorgánicas modificadas en la superficie.

Los procesos para preparar partículas de pigmento mineral auto-aglutinantes conocidos en la técnica están limitados frecuentemente a la preparación o la co-molienda de suspensiones que tienen un bajo contenido de sólidos. Sin embargo, la preparación de suspensiones con un bajo contenido de sólidos tiene la desventaja de que el producto  
40 molido obtenido tiene que ser concentrado antes de ser transferido a otras instalaciones para el procesamiento adicional. Durante la etapa de concentración, que requiere mucho tiempo y consumo de energía, muy frecuentemente se observa una pérdida no deseada de aglutinante polimérico y, adicionalmente, se forman materiales aglomerados no deseados. Adicionalmente, los procesos de la técnica anterior conducen frecuentemente a una suspensión que tiene un alto contenido orgánico total de la fase acuosa de la suspensión molida. Por otra parte, la adición de dispersante, sin embargo, afecta *inter alia* a la adsorción de aglutinante a las partículas durante la co-molienda.  
45

Un problema adicional, el cual con mucha frecuencia tiene un impacto significativo en las propiedades mecánicas y ópticas de papeles y revestimientos de papeles hechos de estas partículas de pigmento auto-aglutinantes, es el  
50 problema que se produce con respecto a la unión entre las fibras y estas partículas de pigmento auto-aglutinantes. Las suspensiones de partículas de pigmento auto-aglutinantes disminuyen frecuentemente las propiedades mecánicas y ópticas de los productos finales correspondientes. Una razón para ello puede ser la forma de las partículas de pigmento auto-aglutinantes, la cual podría impedir la interacción entre las partículas de pigmento auto-aglutinantes y las fibras del papel. De esta manera, para producir artículos de papel con propiedades mecánicas y  
55 ópticas bien ajustadas, deben optimizarse los límites de interacción entre las partículas de pigmento auto-aglutinantes y las fibras en el papel.

Además, son deseables altos niveles de carga en el papel, ya que proporcionarían la posibilidad de reducir la cantidad de fibras de madera en el papel. Además, los papeles con alto contenido de fibra se secarán más rápido y, como resultado, la máquina de papel puede funcionar más rápido. En consecuencia, la adición de altos niveles de  
60 carga puede reducir los costos de producción de papel y puede ahorrar recursos naturales. Sin embargo, tales altos niveles de carga a menudo reducen el área de contacto entre las fibras restantes. Como resultado, la retención de grandes cantidades de carga con una forma subóptima produce una lámina más débil que se puede romper más fácilmente en las máquinas de papel, prensas de tamaño, recubridoras, bobinadoras, prensas de impresión,  
65 máquinas de impresión o fotocopiadoras

La patente US-5.611.890 A se refiere a un papel tisú relleno suave y fuerte que comprende una carga particulada no celulósica, donde dicha carga comprende del 5 al 50 % en peso de dicho papel tisú. El documento WO 03/087472 A1 divulga un tratamiento de la carga que comprende la preparación de composiciones hinchadas de almidón-látex, y la adición de dichas composiciones a una suspensión de carga. El uso de estas cargas tratadas durante la fabricación de papel mejora la retención de la carga y produce papeles cargados, donde la adición de la carga tiene solo un efecto negativo mínimo en las propiedades de resistencia. En la patente CA 2.037.525 A1 se describe un material de carga para la fabricación de papel que ha sido tratado superficialmente con un polímero catiónico. El artículo "Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler", Zhao et al., TAPPI Journal 2005, vol. 4(2), se refiere a cargas de carbonato de calcio precipitado comerciales que se han modificado con almidones crudos de maíz y patata. Estas cargas modificadas se usaron como cargas para la fabricación de papel para mejorar la resistencia en papeles con un alto contenido de carga.

También se ha propuesto utilizar composiciones de carga pre-floculada en la fabricación de papel. En estas composiciones de carga pre-floculada la carga está acompañada de una suspensión acuosa por un floculante el cual modifica la condición y en algunos casos el tamaño de partícula efectivo de la carga. Estas composiciones pueden tener una capacidad mejorada para flocular sobre las fibras de papel, haciendo posible cargas más altas de carga en el papel a la vez que se mantienen buenas propiedades de resistencia y ópticas. Los métodos para preparar dispersiones estables de partículas de carga floculadas para el uso en procesos de fabricación de papel se describen en los documentos WO 2014/070488 A1, WO 2013/158811 A1, WO 2010/126712 A1 y WO 2009/036271 A1. El documento WO 2013/107933 A1 se refiere a un método para producir papel que implica el uso de una dispersión de carga tratada previamente que comprende flóculos.

El documento JPS6461588 A divulga un proceso para preparar una carga floculada que comprende las etapas de añadir un floculante polimérico catiónico a una pasta de papel que contiene carbonato de calcio, convertir una mezcla de bentonita con un polímero aniónico en una suspensión y añadir la suspensión espesa resultante a la pasta de papel.

El documento US 2013/0059949 A1 se refiere a un método para preparar una dispersión estable de partículas de carga floculadas para su uso en procesos de fabricación de papel que comprende el uso de micropartículas antes, simultáneamente y/o después de la adición de un primer agente floculante a una dispersión acuosa de partículas de carga, seguido de la adición de un segundo agente floculante a la dispersión.

El documento EP 2 662 419 A1 se refiere a un proceso para preparar partículas de pigmento auto-aglutinantes a partir de una suspensión acuosa de un material que contiene carbonato de calcio, donde un aglutinante aniónico y al menos un polímero catiónico se mezclan con la suspensión.

En vista de lo anterior, el mejoramiento del proceso de producción de partículas de pigmento auto-aglutinantes sigue siendo de interés para el experto.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar partículas de carga, las cuales son auto-aglutinantes, y por lo tanto, no requieren la presencia de aglutinante durante los procesos de producción de papel. Sería deseable proporcionar partículas de carga auto-aglutinantes que mejoren la unión entre las fibras en papeles y revestimientos de papeles y las partículas de carga auto-aglutinantes y, de esta manera, que permitan la producción de artículos de papel o materiales de papel soporte con propiedades mecánicas y ópticas bien ajustadas. En particular, es deseable proporcionar partículas de carga que muestren una buena retención en los procesos de producción de papel, y eviten el uso de grandes cantidades de auxiliares de la retención.

Sería especialmente deseable proporcionar un proceso para fabricar estas partículas de carga, donde las partículas de pigmento mineral no tienen que ser co-molidas con la sustancia aglutinante puesto que la molienda es una etapa muy costosa y que requiere mucho tiempo. Adicionalmente, la estructura de las partículas de carga puede cambiar durante la molienda y, por lo tanto, las características de las partículas de pigmento mineral pueden ser diferentes después de la molienda. Por otra parte, es deseable proporcionar un proceso para la fabricación de partículas de carga específicas que permiten el control de ciertas propiedades del papel, por ejemplo brillo, opacidad, permeabilidad al aire, volumen, imprimabilidad o propiedades mecánicas.

Los objetivos anteriores y otros objetivos se resuelven por medio de la materia definida en la presente memoria en las reivindicaciones independientes.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de partículas de carga floculadas, que comprende las etapas de

a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas comprendiendo cada una de ellas al menos un material de carga, caracterizado por que

i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo de floculación A, y

ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo de floculación B el cual es

diferente del aditivo de floculación A, y

iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es diferente, y

5 b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) juntándolas para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1,

10 caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo juntando la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 simultáneamente.

15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un material soporte que comprende las etapas a) y b) del proceso de acuerdo con la presente invención, caracterizado por que la suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas obtenida después de la etapa de proceso b) se combina en un paso adicional c) con fibras sintéticas y/o naturales, y la suspensión resultante SMF se somete a una etapa de desecación d) para obtener un papel soporte.

20 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona una suspensión de partículas de carga floculadas, caracterizada por que las partículas de carga tienen una distribución del tamaño de partícula mono-modal y/o una polidispersidad de tamaño de partícula definida en volumen expresada como anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM) menor de 45  $\mu\text{m}$  y/o el tamaño de partícula medio determinado en volumen ( $d_{50}$ ) está en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ .

25 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un uso de una suspensión de partículas de carga floculadas de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de revestimiento de papel y/o de extremo húmedo del papel, preferiblemente en aplicaciones de extremo húmedo de papel con un alto contenido de carga, o para papel para cigarrillos.

30 Las realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las sub-reivindicaciones correspondientes.

De acuerdo con otra realización la viscosidad Brookfield de la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 y/o la suspensión acuosa SM es menor que 5.000 mPa·s a 25 °C, preferiblemente menor que 1.000 mPa·s a 25 °C, y más preferiblemente entre 10 y 200 mPa·s a 25 °C.

35 De acuerdo con una realización el al menos un aditivo de floculación A es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en almidón catiónico, poliaminas, polietileniminas, poli(acrilamidas, amina-amida catiónica, resinas de epiclohidrina, cloruro de polidialildimetilamonio, guar catiónico y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el al menos un aditivo de floculación A es almidón catiónico. De acuerdo con otra realización el al menos un aditivo de floculación B es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en carboximetilcelulosa, almidón aniónico, guar aniónico, goma de xantano aniónica y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el al menos un aditivo de floculación B es carboximetilcelulosa aniónica.

45 De acuerdo con una realización la suspensión acuosa SM es cizallada durante y/o después de la etapa de proceso b), preferiblemente en al menos dos etapas a diferentes velocidades de cizallamiento, y más preferiblemente en al menos dos etapas a diferentes velocidades de cizallamiento, donde la primera velocidad de cizallamiento es más baja que la segunda velocidad de cizallamiento. De acuerdo con otra realización el al menos un material de carga se selecciona del grupo que consiste en un material que comprende carbonato de calcio como carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado, talco, arcilla, dolomita, mármol, dióxido de titanio, caolín, sílice, alúmina, mica, trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio, pigmentos plásticos, un material híbrido que comprende una carga orgánico y una composición química inorgánica, y mezclas de los mismos, preferiblemente el al menos un material de carga es carbonato de calcio precipitado.

50 De acuerdo con una realización el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y el al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es diferente y el al menos un material de carga se selecciona del grupo que consiste en un material que comprende carbonato de calcio como carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado, talco, arcilla, dolomita, mármol, dióxido de titanio, caolín, sílice, alúmina, mica, trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio, pigmentos plásticos, y mezclas de los mismos, preferiblemente el material de carga en la primera suspensión acuosa S1 es carbonato de calcio molido y el material de carga en la segunda suspensión S2 se selecciona de carbonato de calcio precipitado y/o arcilla.

60 De acuerdo con una realización el contenido del al menos un aditivo de floculación A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso y lo más preferiblemente de 3 a 5 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el contenido del al menos un aditivo de floculación B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2. De acuerdo con otra realización el contenido del al menos un material de carga en la primera suspensión

acuosa S1 es de 1 a 85 % en peso, preferiblemente de 15 a 65 % en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1 y el contenido del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es de 1 a 85 % en peso, preferiblemente de 15 a 65 % en peso y lo más preferiblemente de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.

5 De acuerdo con una realización la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 está entre 99:1 y 1:99, preferiblemente entre 95:5 y 15:85, lo más preferiblemente entre 70:30 y 30:70. De acuerdo con otra realización el contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM obtenida después de la etapa de proceso b) es de 1 a 75 % en peso, preferiblemente de 2 a 60 % en peso y lo más preferiblemente de 5 a 35 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa SM.

10 De acuerdo con una realización, la etapa desecación d) se lleva a cabo en un tamiz, preferiblemente a través de una caja de alimentación de una máquina de fabricación de papel.

15 Se debe entender que para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado:

Una “suspensión” o “suspensión espesa” en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y un disolvente o líquido, preferiblemente agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y habitualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, de este modo, es más viscosa y puede ser de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forma.

20 Un “material de carga” en el significado de la presente invención puede ser un pigmento natural o sintético o un material mineral. Por otra parte, la carga puede ser un material híbrido que comprende una carga orgánica y una composición química inorgánica. Estos compuestos se describen *inter alia* en el documento EP 1 773 950 A2.

25 Para los fines de la presente invención, un “material mineral” es una sustancia sólida que tiene una composición química inorgánica definida y una estructura cristalina y/o amorfa característica. Por ejemplo, un material mineral puede comprender carbonato de calcio tal como calcita, aragonita, mármol, piedra caliza y creta, talco, dolomita, mica, dióxido de titanio, trihidrato de aluminio tal como gibbsita, bayerita, hidróxido de magnesio tal como brucita, hidromagnesita y mezclas de los mismos.

30 Un “material que comprende carbonato de calcio” en el significado de la presente invención puede ser un material mineral o un material sintético que tiene un contenido de carbonato de calcio de al menos 50 % en peso, preferiblemente 75 % en peso, más preferiblemente 90 % en peso y lo más preferiblemente 95 % en peso, basado en el peso total del material que contiene carbonato de calcio.

35 “Carbonato de calcio molido” (GCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol o creta, y procesado a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo por medio de un ciclón o clasificador.

40 “Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación después de una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un ambiente acuoso o por medio de la precipitación de una fuente de calcio y una fuente de carbonato en agua. Adicionalmente, el carbonato de calcio precipitado también puede ser el producto de la introducción de sales de calcio y carbonato, cloruro de calcio y carbonato de sodio por ejemplo en un ambiente acuoso.

45 “Carbonato de calcio modificado” (MCC) en el significado de la presente invención puede significar un carbonato de calcio molido o precipitado natural con una modificación de la estructura interna o un producto de reacción en la superficie, es decir “carbonato de calcio que reacciona en la superficie”. Un “carbonato de calcio que reacciona en la superficie” es un material que comprende carbonato de calcio y sales de calcio insolubles, preferiblemente al menos parcialmente cristalinas, de aniones de ácidos en la superficie. Preferiblemente, la sal de calcio insoluble se extiende desde la superficie de al menos una parte del carbonato de calcio. Los iones de calcio que forman dicha sal al menos parcialmente cristalina de dicho anión proceden en gran medida del material de carbonato de calcio inicial. Los MCC se describen, por ejemplo, en los documentos US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1 o 2 264 108 A1.

50 A lo largo del presente documento, el “tamaño de partícula” de una carga de material u otro material particulado se describe por su distribución de los tamaños de partícula. El valor  $d_x$  representa el diámetro respecto al cual, x % en volumen de las partículas tienen diámetros menores que  $d_x$ . El valor  $d_{50}$  es por lo tanto el tamaño de partícula medio determinado en volumen, es decir 50 % del volumen total de todas las partículas corresponde a partículas más grandes y 50 % del volumen total de todas las partículas corresponde a partículas más pequeñas que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula determinado en volumen  $d_{50}$  a menos que se indique de otra manera. Para determinar el tamaño de partícula medio determinado en volumen  $d_{50}$  se puede utilizar un analizador Mastersizer 2000 o Mastersizer 3000 de la compañía Malvern Instruments Ltd., Gran Bretaña, utilizando el modelo de dispersión de luz de Fraunhofer. La distribución del tamaño de partícula determinada en peso puede corresponder al tamaño de partícula determinado

en volumen si la densidad de todas las partículas es igual.

La expresión “distribución del tamaño de partícula mono-modal” como se utiliza en la presente memoria se refiere a una colección de partículas las cuales tienen un máximo claramente discernible individual en una curva de distribución del tamaño de partícula (frecuencia en la ordenada o eje y, y tamaño de partícula en la abscisa o eje x). En otras palabras, menos de 10 % del área bajo una curva de distribución del tamaño de partícula ocurre fuera de la distribución definida alrededor de un pico individual.

La expresión “polidispersidad del tamaño de partícula definido en volumen” se debe entender como una característica que describe la amplitud de la distribución del tamaño de partícula que se encuentra entre las partículas de pigmento. Para los fines de la presente invención la polidispersidad del tamaño de partícula definido en volumen se expresa como la anchura completa a la mitad de la altura máxima del pico de distribución del tamaño de partícula individual. En caso de que la distribución del tamaño de partícula no sea mono-modal, la anchura completa a la mitad de la altura máxima se refiere al pico de distribución del tamaño de partícula medio, es decir el pico de la distribución del tamaño de partícula que tiene el área más grande bajo la curva. Una “anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM)” es una expresión del alcance de una función, dado por la diferencia entre los dos valores extremos de la variable independiente en la cual la variable dependiente es igual a la mitad de su valor máximo. La expresión técnica anchura completa a la mitad de la altura máxima, o FWHM, se utiliza para aproximar la distribución de diámetro de la mayoría de las partículas, es decir la polidispersidad de los tamaños de partícula.

En el asunto principal de la presente invención un “aditivo de floculación” es un compuesto que puede promover la floculación al provocar que las partículas de carga suspendidas formen agregados llamados flóculos. El aditivo de floculación puede provocar la floculación en combinación con otro aditivo, preferiblemente otro aditivo de floculación, y/o con la carga solo. En caso de que la floculación ocurra con el material de carga solo, esta floculación se puede distinguir de la floculación que ocurre después de la etapa de combinación b) del proceso de la presente invención. Por ejemplo, los flóculos los cuales se forman después de la etapa de proceso b) pueden tener un tamaño de partícula diferente a la de los flóculos generados a partir de un agente de floculación y la carga mineral solo.

Como se utiliza en la presente memoria el término “polímero” incluye en general homopolímeros y copolímeros tales como, por ejemplo, copolímeros de bloque, injerto, aleatorios y alternos, así como también combinaciones y modificaciones de los mismos.

La expresión “polímero aniónico” en el significado de la presente invención se refiere a un polímero que tiene una carga neta negativa. Dicho compuesto se modifica generalmente con grupos aniónicos. El término “aniónico” no excluye la presencia de grupos catiónicos con la condición de que la suma de cargas individuales sea negativa. La expresión “polímero catiónico” en el significado de la presente invención se refiere a un polímero que tiene una carga positiva neta. Dicho compuesto se modifica generalmente con grupos catiónicos. El término “catiónico” no excluye la presencia de grupos aniónicos con la condición de que la suma de cargas individuales sea positiva.

La expresión “cargas positivas” se debe entender en lo sucesivo que significa que las partículas tienen un potencial zeta positivo en su superficie (véase P. Ney “Zeta potentials and floatability of minerals”, Applied Mineralogy 6, Springer Publications, Vienna, N.Y., 1973, especialmente la página 22 y siguientes). Esto se aplica de manera análoga a las “cargas negativas” como ocurre por ejemplo en las suspensiones de fibra de celulosa y estabilizadas aniómicamente. Para las “cargas” neutras, con respecto a las partículas, hacia el exterior las cargas negativas y positivas se contrarrestan entre sí. El punto isoeléctrico no necesita estar a un pH=7. El punto isoeléctrico de las superficies de las partículas y polielectrolitos anfóteros y/o sus sales, sales parciales y/o sales completas se encuentra en un valor de pH al cual las cargas positivas y negativas se neutralizan entre sí mutuamente hacia el exterior.

Dentro del marco de la invención, “unidades de monómeros neutras” significan unidades de monómeros las cuales no contienen ningún grupo disociable (por ejemplo el grupo -COOH), por ejemplo grupos etileno.

Los polímeros cargados externamente, es decir hacia el exterior, y externamente neutros se definen en la presente solicitud por el número de grupos positivos o negativos en el polímero. Por consiguiente, en los polímeros externamente neutros anfóteros, el número de las cargas positivas en las unidades de monómeros catiónicos es igual al número de las cargas negativas en las unidades de monómeros aniónicos. En los polímeros catiónicos anfóteros las unidades de monómeros no neutros llevan cargas predominantemente positivas. En los polímeros aniónicos anfóteros las unidades de monómeros no neutros llevan cargas predominantemente negativas. Esto no significa sin embargo que por ejemplo con un exceso de cargas positivas los polímeros sean eléctricamente positivos de manera automática. Esto es debido a que la “fuerza de los ácidos” y la “fuerza de las bases” puedan ser diferentes. Así, por ejemplo, un polímero anfótero que tiene un número igual de grupos positivos y negativos puede ser eléctricamente positivo o negativo o neutro. Esto también se aplica correspondientemente a los polímeros catiónicos anfóteros y a los polímeros aniónicos anfóteros. Al cambiar el valor del pH, la disociación de los “grupos ácidos o básicos” puede verse influenciada. La neutralización de los grupos negativos con cationes mono- y/o bi- y/o trivalentes también influye en su grado de disociación y de esta manera en el estado de carga hacia el exterior.

La expresión “viscosidad intrínseca” como se utiliza en el contexto de la presente invención es una medida de la capacidad de un polímero en solución para aumentar la viscosidad de la solución y se especifica en ml/g.

5 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 modificada del polisacárido original es carboxilado.

10 Como se utiliza en el contexto de la presente invención, el término “papel soporte” se refiere a un material plano producido al presionar conjuntamente fibras húmedas, y secarlas en hojas flexibles. Las fibras pueden ser fibras sintéticas o naturales. Los ejemplos de un papel soporte son materiales similares al papel tales como papel, cartón o cartón para contenedores.

15 Un “área superficial BET específica” (SSA) en el significado de la presente invención se define como el área superficial de las partículas de material de carga dividida por la masa de dichas partículas. Como se utiliza en la presente memoria el área superficial específica se mide por medio de la adsorción utilizando la isoterma BET (ISO 9277:1995) y se especifica en m<sup>2</sup>/g.

20 Para los fines de la presente invención, el “contenido de sólidos” de una composición líquida es una medida de la cantidad de material que permanece después de que todo el disolvente o agua se ha evaporado.

25 Para los fines de la presente invención, el término “viscosidad” o “viscosidad Brookfield” se refiere a la viscosidad Brookfield. La viscosidad Brookfield se mide para este propósito por medio de un viscosímetro Brookfield (Tipo RVT) a 25 °C ± 1 °C a 100 rpm utilizando un husillo apropiado del conjunto de husillos Brookfield RV y se especifica en mPa·s. Basándose en su conocimiento técnico, el experto seleccionará un husillo del conjunto de husillos Brookfield RV que sea adecuado para el intervalo de viscosidad que se mide. Por ejemplo, para un intervalo de viscosidad entre 200 y 800 mPa·s se puede utilizar el número de husillo 3, para un intervalo de viscosidad entre 400 y 1.600 mPa·s se puede utilizar el número de husillo 4, y para un intervalo de viscosidad entre 800 y 3.200 mPa·s se puede utilizar el número de husillo 5.

30 La expresión “material de carga seco” se entiende que es un material de carga que tiene menos de 0,3 % en peso de agua respecto al peso del material de carga. El % de agua (igual al “contenido de humedad total residual”) se determina de acuerdo con el método de medición coulométrico de Karl Fischer, donde el material de carga se calienta a 220 °C, y el contenido de agua liberado como vapor y aislado utilizando una corriente de gas de nitrógeno (a 100 ml/minuto) se determina en una unidad coulométrica de Karl Fischer.

35 Para los fines de la presente invención, la expresión “velocidad de cizallamiento” se refiere a la velocidad a la cual una deformación de cizallamiento progresiva se aplica a un material. A lo largo de la presente invención, la velocidad de cizallamiento para un fluido entre dos superficies que ocurre por el movimiento relativo entre las dos superficies en la presente invención se define de acuerdo con:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

40 donde

45  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizallamiento en (1/s)  
 $v$  es la velocidad relativa entre las dos superficies en (m/s), y  
 $h$  es la distancia entre las dos superficies en (m). En el caso de un agitador,  $h$  corresponde a la distancia entre la circunferencia más hacia el exterior del agitador y el diámetro interior del recipiente.

50 Como alternativa, la velocidad de cizallamiento para un fluido en un tubo en la presente invención se define como:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3}$$

55 donde

$\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizallamiento en (1/s),  
 $Q$  es el flujo volumétrico del fluido en (m<sup>3</sup>/s), y  
 $r$  es el radio interior del tubo en (m).

60 Por razones de simplificación, el fluido se considera que es Newtoniano en estos cálculos y no se considera el flujo turbulento. Sin embargo, si se necesita un cálculo más exacto de las velocidades de cizallamiento, también se pueden aplicar modelos presentados por ejemplo por Jie Wu et al., AIChE Journal, Julio de 2006, Vol. 52, No. 7,

2323-2332.

Donde se utiliza la expresión “que comprende” en la presente descripción y las reivindicaciones, ésta no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, la expresión “que consiste en” se considera que es una  
 5 realización preferida de la expresión “que comprende”. Si en lo sucesivo se define que un grupo comprende al menos un cierto número de realizaciones, también se debe entender que esto divulga un grupo, el cual consiste preferiblemente solo de estas realizaciones.

Donde se utiliza un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo  
 10 “un”, “una”, “el” o “la”, éste incluye una referencia plural de ese sustantivo a menos que se establezca específicamente algo adicional.

Los términos como “obtenible” o “definible” y “obtenido” o “definido” se utilizan indistintamente. Esto, por ejemplo, significa que, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término “obtenido” no significa que indique  
 15 que, por ejemplo, una realización se debe obtener por medio de, por ejemplo, la secuencia de etapas que sigue al término “obtenido” aun cuando este entendimiento limitado siempre es incluido por los términos “obtenido” o “definido” como una realización preferida.

El proceso inventivo para la preparación de partículas de carga floculadas comprende las etapas de (a) proporcionar  
 20 al menos dos suspensiones acuosas comprendiendo cada una al menos un material de carga, y (b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa (a) juntándolas para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1. Las al menos dos suspensiones  
 25 acuosas proporcionadas en la etapa (a) se caracterizan por que (i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo de floculación A, y (ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo de floculación B el cual es diferente del aditivo de floculación A, y (iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es diferente. La etapa b) se lleva a cabo poniendo en  
 30 contacto simultáneamente entre sí la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2. El valor de pH de ambas suspensiones acuosas S1 y S2 puede ser el mismo o diferente y se puede ajustar por medio de la adición de ácidos o bases de Brønstedt. Además, la carga de las partículas de carga en las suspensiones acuosas S1 y S2 puede ser la misma o diferente.

A continuación, los detalles y las realizaciones preferidas del proceso inventivo se expondrán con mayor detalle. Se  
 35 debe entender que estos detalles técnicos y realizaciones también tienen aplicación para las suspensiones inventivas de partículas de carga floculadas, su uso y productos que contienen las mismas.

#### El material de carga

De acuerdo con la etapa a) del proceso de la presente invención se proporcionan al menos dos suspensiones  
 40 acuosas, comprendiendo cada una al menos un material de carga.

Le expresión “suspensión acuosa” se refiere a un sistema, donde la fase líquida o el disolvente de la suspensión  
 45 comprende, preferiblemente consiste en, agua. Sin embargo, dicho término no excluye que la suspensión acuosa comprenda un disolvente orgánico seleccionado del grupo que comprende alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, disolventes que contienen grupos carbonilo tales como cetonas, por ejemplo, acetona o aldehídos, ésteres tales como acetato de isopropilo, ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, sulfóxidos tales como sulfóxido de dimetilo, y mezclas de los mismos. Si la suspensión acuosa comprende un disolvente orgánico, la suspensión acuosa comprende el disolvente orgánico en una cantidad hasta 40,0 % en peso, preferiblemente de 1,0 a 30,0 % en peso y más preferiblemente de 1,0 a 25,0 % en peso, basado en el peso total de la fase líquida de la  
 50 suspensión acuosa. Por ejemplo, la fase líquida de la suspensión acuosa consiste en agua. Si la fase líquida de la suspensión acuosa consiste en agua, el agua que se utiliza puede ser cualquier agua disponible tal como agua corriente y/o agua desionizada.

La expresión “al menos dos” suspensiones acuosas en el significado de la presente invención significa que dos o  
 55 más suspensiones acuosas se proporcionan en la etapa a).

En una realización de la presente invención, dos suspensiones acuosas se proporcionan en la etapa a). Como  
 60 alternativa, tres o más suspensiones acuosas se proporcionan en la etapa a). Por ejemplo, dos o tres suspensiones acuosas se proporcionan en la etapa a). Preferiblemente, dos suspensiones acuosas se proporcionan en la etapa a).

Por lo tanto, al menos una primera suspensión acuosa S1 y una segunda suspensión acuosa S2 se proporcionan en  
 la etapa a).

De acuerdo con una realización de la presente invención, las suspensiones acuosas se obtienen al mezclar  
 65 partículas del al menos un material de carga con un disolvente, preferiblemente agua. El al menos un material de carga que se mezcla con un disolvente, y preferiblemente agua, se puede proporcionar en cualquier forma, por

ejemplo, como suspensión, suspensión espesa, dispersión, pasta, polvo, una torta de filtro húmeda o en forma prensada o granulada. En una realización preferida el al menos un material de carga se proporciona en forma de un polvo. En otra realización preferida el al menos un material de carga se proporciona en forma de una suspensión espesa, y más preferiblemente en forma de una suspensión espesa acuosa. Dicha suspensión espesa puede tener un contenido de sólidos de 1 a 85 % en peso, aún más preferiblemente de 10 a 75 % en peso, y lo más preferiblemente de 15 a 65 % en peso, basado en el peso total de la suspensión espesa.

De acuerdo con una realización el contenido del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 es de 1 a 85 % en peso, preferiblemente de 15 a 65 % en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y el contenido del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es de 1 a 85 % en peso, preferiblemente de 15 a 65 % en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.

El contenido de sólidos de las suspensiones acuosas se puede ajustar por medio de los métodos conocidos por el experto. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión acuosa, la suspensión acuosa puede ser desecada parcialmente por medio de un proceso de sedimentación, filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, la primera suspensión acuosa S1 de las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) se obtiene desecando parcialmente una suspensión acuosa por centrifugación hasta obtener el contenido de sólidos deseado y/o la segunda suspensión acuosa S2 de las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) se obtiene desecando parcialmente el sobrenadante separado de la primera suspensión acuosa mediante la sedimentación hasta obtener el contenido de sólidos deseado. La desecación parcial mediante centrifugación y/o sedimentación se puede llevar a cabo usando métodos bien conocidos para el experto.

Un requisito del proceso de la presente invención es que la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 sea de 1:100 a 100:1.

De acuerdo con una realización, la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 está entre 99:1 y 1:99, preferiblemente entre 95:5 y 5:85, lo más preferiblemente entre 70:30 y 30:70. De acuerdo con otra realización, la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:75 a 75:1, preferiblemente de 1:50 a 50:1, más preferiblemente de 1:25 a 25:1, aún más preferiblemente de 1:10 a 10:1 y lo más preferiblemente de 1:5 a 5:1. La relación de masa se basa en el peso en seco del al menos un material de carga.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de carga es un pigmento natural o sintético o un material mineral. De acuerdo con otra realización, la carga puede ser un material híbrido que comprenda una carga orgánica, por ejemplo, almidón, y una composición química inorgánica, por ejemplo, un material mineral. Los materiales híbridos se describen *inter alia* en el documento EP 1 773 950 A2.

El al menos un material de carga se puede seleccionar del grupo que consiste en un material que comprende carbonato de calcio, una carga basada en carbonato mezclado, talco, arcilla, dolomita, mármol, dióxido de titanio, caolín, sílice, alúmina, mica, trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio, pigmentos plásticos, y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización, el al menos un material de carga es un material que comprende carbonato de calcio, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado, y mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización preferida del al menos un material de carga es carbonato de calcio precipitado.

Se entiende que el carbonato de calcio molido (GCC) (o natural) se fabrica a partir de una forma de origen natural de carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias tales como piedra caliza o creta, o de rocas de mármol metamórficas, cáscaras de huevo o conchas marinas. Se sabe que el carbonato de calcio existe en forma de tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera que es la forma de cristal más estable de carbonato de calcio. Es menos común la aragonita, la cual tiene una estructura de cristal ortorrómbica en forma de agujas discreta o agrupada. La vaterita es el polimorfo más raro de carbonato de calcio y generalmente es inestable. El carbonato de calcio molido es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, el cual se dice que es triangular-romboédrico y representa el más estable de los polimorfos de carbonato de calcio. El término "fuente" del carbonato de calcio en el significado de la presente solicitud se refiere al material mineral de origen natural del cual se obtiene el carbonato de calcio. La fuente de carbonato de calcio puede comprender además componentes de origen natural tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

De acuerdo con una realización de la presente invención la fuente de carbonato de calcio molido (GCC) se selecciona de mármol, creta, dolomita, piedra caliza, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la fuente de carbonato de calcio molido se selecciona de mármol. 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 mediante la molienda en húmedo y el posterior secado.

“Dolomita” en el significado de la presente invención es un mineral de calcio-magnesio carbónico que tiene la composición química de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (“ $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgO}_3$ ”). Un mineral de dolomita puede contener al menos 30,0 % en peso de  $\text{MgCO}_3$ , basado en el peso total de dolomita, preferiblemente más de 35,0 % en peso, y más preferiblemente más de 40,0 % en peso de  $\text{MgCO}_3$ .

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que comprende carbonato de calcio comprende un carbonato de calcio molido. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que comprende carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio molidos seleccionados de diferentes fuentes.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente por medio de precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un ambiente acuoso o por medio de precipitación de una fuente de iones de calcio y carbonato en agua o por precipitación combinando iones de calcio y carbonato, por ejemplo,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{C}_3$ , y precipitando de la solución. Las posibles maneras adicionales de producción de PCC son el proceso de cal sodada o el proceso Solvay en el cual el PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas principales: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como escalenoédricos (S-PCC), romboédricos (R-PCC), prismáticos hexagonales, pinacoidales, coloidales (C-PCC), cúbicos y prismáticos (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales duplicados, así como también una diversa variedad de cristales prismáticos alargados delgados, afilados curvados, piramidales protuberantes, en forma de cincel, árbol ramificante, y en forma similar a un coral o gusano. La vaterita pertenece al sistema de cristales hexagonales. La suspensión espesa de PCC obtenida se puede desecar mecánicamente y secar.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que comprende carbonato de calcio comprende un carbonato de calcio precipitado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que comprende carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio precipitados seleccionados de diferentes formas cristalinas y diferentes polimorfos, de carbonato de calcio precipitado. Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio precipitado puede comprender un PCC seleccionado de S-PCC y un PCC seleccionado de R-PCC.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que comprende carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que comprende carbonato de calcio es carbonato de calcio precipitado. De acuerdo con otra realización más de la presente invención, el material que comprende carbonato de calcio es una mezcla de carbonato de calcio molido y carbonato de calcio precipitado.

Un carbonato de calcio modificado (MCC) puede presentar un GCC o PCC con una modificación de la superficie y/o estructura interna. Un carbonato de calcio que reacciona en la superficie se puede preparar, por ejemplo, proporcionando un GCC o PCC en forma de una suspensión acuosa, y añadiendo un ácido a la suspensión. Los ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, o una mezcla de los mismos. En una siguiente etapa, el carbonato de calcio se trata con dióxido de carbono gaseoso. Si un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico se utiliza para la etapa de tratamiento con ácido, se formará automáticamente dióxido de carbono *in situ*. Alternativa o adicionalmente, el dióxido de carbono se puede suministrar desde una fuente externa. Los carbonatos de calcio que reaccionan en la superficie se describen, por ejemplo, en los documentos US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1, o EP 2 264 108 A1. De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio que reacciona en la superficie, obtenido preferiblemente a partir de la reacción con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, o una mezcla de los mismos, y dióxido de carbono.

De acuerdo con una realización, las cargas basadas en carbonato mezcladas se seleccionan de calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, varias materias tales como arcilla o talco o análogos o derivados, y mezclas de estas cargas, tales como, por ejemplo, mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio o carbonato de calcio-dióxido de titanio.

Los ejemplos de trihidrato de aluminio son gibbsita o bayerita, y los ejemplos de hidróxido de magnesio son brucita o hidromagnesita. Los ejemplos de pigmentos plásticos incluyen pigmentos de estireno y Ropaque™ (The Dow Chemical Company, EE.UU.).

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un material de carga se proporciona en forma de partículas que tienen un diámetro de partícula medio determinado en volumen  $d_{50}$  menor que o igual a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ , aún más preferiblemente de 0,5 a 25  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 1,0 a 10  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un

material de carga se proporciona en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula medio determinado en volumen  $d_{50}$  de 0,3 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 1,0 a 5,0  $\mu\text{m}$ .

5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un material de carga se proporciona en forma de partículas que tienen un área superficial específica de 0,1 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 0,5 a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente de 1,0 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente de 2,0 a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , medido utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con la norma ISO 9277:2010.

10 Un requisito de la presente invención es que el al menos un material de carga sea diferente en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2. Así, la primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un primer material de carga y la segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un segundo material de carga. Opcionalmente, puede estar presente otra suspensión adicional (S3 a SN), la cual puede comprender el mismo material de carga que la primera suspensión acuosa S1 o la segunda suspensión acuosa S2 o puede comprender al menos una carga diferente.

15 El al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y el al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 pueden diferir en el tipo de material de carga y/o el diámetro de partícula medio determinado en volumen  $d_{50}$  de las partículas del material de carga y/o el área superficial específica de las partículas del material de carga y/o la morfología del cristal del material de carga y/o la carga del material de carga.

20 Adicionalmente, la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 pueden diferir en su valor de pH. Por ejemplo, la primera suspensión acuosa S1 puede tener un valor de pH superior a 7 y la segunda suspensión acuosa S2 puede tener un valor de pH inferior a 7, o viceversa. El experto sabe que el valor de pH de las suspensiones se puede ajustar por medio de la adición de ácidos o bases de Brønstedt. Los ejemplos de ácidos adecuados son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido cítrico. Los ejemplos de bases adecuadas son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un material de carga en la primera suspensión S1 es carbonato de calcio molido y el al menos un material de carga en la segunda suspensión S2 se selecciona de carbonato de calcio precipitado y/o arcilla. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un material de carga en la primera suspensión S1 es carbonato de calcio precipitado que tiene una morfología de cristal aragonítica y el al menos un material de carga en la segunda suspensión S2 es carbonato de calcio precipitado que tiene una morfología de cristal escalenoédrica.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un material de carga en la primera suspensión S1 tiene un diámetro de partícula medio determinado en volumen  $d_{50}$  menor que o igual a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ , y el material de carga en la segunda suspensión S2 tiene un diámetro de partícula medio determinado en volumen  $d_{50}$  menor que o igual a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un material de carga en la primera suspensión S1 tiene un área superficial específica de 0,1 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 0,5  $\mu\text{m}$  a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente de 1 a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , y el material de carga en la segunda suspensión S2 tiene un área superficial específica de 0,1 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 0,5  $\mu\text{m}$  a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente de 1 a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , medido utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con la norma ISO 9277:2010.

#### 45 Aditivo de floculación A

50 De acuerdo con la etapa i) del proceso de acuerdo con la presente invención, una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo de floculación A.

55 El al menos un aditivo de floculación A se puede seleccionar de cualquier aditivo de floculación conocido en la técnica, el cual promueve la floculación provocando que las partículas de carga suspendidas formen agregados llamados flóculos, en combinación con otro aditivo, preferiblemente otro aditivo de floculación, y/o con el material de carga solo. El al menos un aditivo de floculación A se puede seleccionar de polímeros aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos, anfóteros o catiónicos, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un aditivo de floculación A es un polímero catiónico.

60 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación A es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en almidón catiónico, poliaminas, polietileniminas, poli(acrilamidas, amina-amida catiónica, resinas de epíclorohidrina, cloruro de polidialildimetilamonio, guar catiónico y/o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el polímero catiónico es un almidón catiónico.

65 El almidón catiónico está preferiblemente modificado químicamente con grupos catiónicos seleccionados del grupo que comprende grupos amino, grupos imonio, grupos amonio, grupos sulfonio, grupos fosfonio, y mezclas de los

5 mismos. El almidón catiónico se puede seleccionar de entre los almidones químicamente modificados que proceden virtualmente de cualquier fuente natural que proporcione almidón en cantidades razonables. Por ejemplo, el almidón catiónico se puede seleccionar de entre los almidones químicamente modificados procedentes de almidones seleccionados del grupo que comprende almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de maranta, almidón de sorgo y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el almidón catiónico se selecciona de aquellos enriquecidos en amilopectina, es decir el almidón químicamente modificado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata y mezclas de los mismos. El almidón catiónico también se puede obtener de fuentes modificadas genéticamente que comprenden almidones enriquecidos con amilopectina. Los métodos para preparar estos almidones catiónicos son conocidos por el experto. El peso molecular del almidón catiónico puede variar de 1.000 a 1.000.000 g/mol y es en general aproximadamente 220.000 g/mol. El peso molecular del almidón catiónico se puede ajustar mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el polímero catiónico es una poliamina, preferiblemente una polietilenimina (PEI) que se selecciona del grupo que comprende polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y mezclas de las anteriores. Preferiblemente, la relación entre funciones de amina primaria, secundaria y terciaria en las polietileniminas ramificadas está en el intervalo de 1:0,86:0,42 a 1:1,20:0,76, antes de una posible modificación de las polietileniminas ramificadas.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas modificadas y no modificadas. Los ejemplos para polietileniminas adecuadas son homopolímeros de etilenimina (aziridina) o sus homólogos superiores y también los polímeros de injerto de poliamidoaminas o polivinilaminas con etilenimina o sus homólogos superiores. Las polietileniminas pueden ser reticuladas o no reticuladas, cuaternizadas y/o modificadas por medio de la reacción con óxidos de alquileo, carbonatos de dialquilo o alquileo o ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Las polietileniminas se pueden modificar por medio de la reacción con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, carbonatos de alquileo tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno, o ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Las PEI modificadas pueden incluir polietileniminas alcoxiladas tales como polietileniminas propoxiladas (PPEI) y polietileniminas etoxiladas (EPEI). Las polietileniminas modificadas preferidas adicionales se pueden obtener haciendo reaccionar las PEI no modificadas con uno o más ácidos grasos de C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, preferiblemente con uno o más ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y de manera especialmente preferida con ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, como, por ejemplo, ácido graso de coco.

35 La polietilenimina puede tener un peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> en el intervalo de 1.000 g/mol y 1.000.000 g/mol. En otra realización preferida de la presente invención la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> de 100 a 700 g/mol, y preferiblemente de 146 a 232 g/mol, y se selecciona preferiblemente de trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina. De acuerdo con otra realización preferida la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> de 500 a 8.000 g/mol y preferiblemente de 800 a 1.200 g/mol.

Los ejemplos adicionales de polímeros catiónicos que son adecuados para el proceso de la presente invención son poliacrilamidas, o resinas de epíclorohidrina catiónicas.

45 De acuerdo con un ejemplo de realización, las poliacrilamidas incluyen monómeros de (met)acrilatos de dialquilaminoetilo, (met)acrilamidas de dialquilaminoetilo, (met)acrilamidas de dialquilaminometilo y (met)acrilamidas de dialquilamino-1,3-propilo, copolimerizadas preferiblemente con monómeros no iónicos, preferiblemente arilamida.

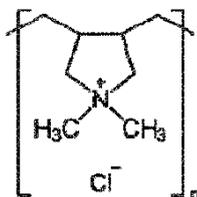
50 De acuerdo con otra realización, las resinas de epíclorohidrina catiónicas son copolímeros que comprenden como el monómero uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epíclorohidrina.

55 Preferiblemente los ácidos dicarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ramificados o no ramificados, saturados o no saturados, preferiblemente ácidos dicarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>, ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, ácidos dicarboxílicos C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, en particular el ácido adípico se utilizan como los monómeros de ácido dicarboxílico. Especialmente adecuados como el segundo monómero del aditivo de floculación A son las diaminas y triaminas sustituidas y no sustituidas, lineales y ramificadas, en particular la N-(2-aminoetil)-1,2- etanodiamina. Las dialcanolaminas y las trialcanolaminas utilizadas preferiblemente incluyen, por ejemplo, dietanolamina, N-alquil-dialcanolaminas tales como N-metil y N-etildietanolamina y trietanolamina. Para la supervisión y el control del peso molecular y/o la longitud de cadena, se puede usar durante la policondensación una o más aminas monovalentes tales como monoalcanolaminas. El monoetanol se utiliza preferiblemente. El producto intermedio resultante se hace reaccionar adicionalmente con epíclorohidrina.

65 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la resina de epíclorohidrina catiónica es un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorohidrina.

De acuerdo con otra realización más de la presente invención, el polímero catiónico es cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC).

5 El poliDADMAC (cloruro de polidialildimetilamonio) es un homopolímero lineal de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) que tiene la siguiente estructura:



10 El homopolímero lineal formado a partir de un monómero que tiene una funcionalidad de amonio cuaternario y dos funcionalidades de  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  insaturado se polimeriza por medio de la polimerización de radicales libres del DADMAC. En la estructura de poliDADMAC los grupos de amonio cuaternario están en anillos que están incluidos en la estructura principal de la cadena del polímero. Esta composición significa que las macromoléculas de poliDADMAC tienden a ser muy rígidas, que tienen una longitud de persistencia más prolongada que, por ejemplo, las poliaminas. Por esta razón, se espera que el poliDADMAC tenga una conformación más extendida en solución.

15 El poliDADMAC puede tener un peso molecular promedio en peso  $M_w$  en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 g/mol y preferiblemente en el intervalo de 100.000 a 500.000 g/mol.

De acuerdo con otra realización más de la presente invención, el polímero catiónico es un guar catiónico.

20 El guar comprende un heteropolisacárido natural (guarano) que consiste en unidades de galactosa y unidades de manosa habitualmente en la relación de 1:2 y es el componente del endosperma de las semillas de guar. En general, el guar comprende una cadena lineal de unidades  $\beta$ -D-manopiranosilo con enlaces 1,4 con unidades de  $\alpha$ -D-galactopiranosilo con enlaces 1,6. Las semillas de guar que contienen de aproximadamente 14 a 17 % en peso de cascarilla, de 35 a 42 % en peso de endosperma y de 43 a 47 % en peso de embrión, son habitualmente molidas en seco y tamizadas habitualmente para separar el endosperma, que es el guar industrial comercializado. Un derivado de guar se puede obtener, por ejemplo, modificando el heteropolisacárido mediante el uso de enzimas, ácidos, medios de oxidación, temperatura, radiación, etc. Los métodos para preparar estos derivados de guar son conocidos por el experto. Por ejemplo, una modificación se puede obtener por medio del uso de una enzima  $\alpha$ -D-galactosidasa comercializada la cual es útil para eliminar unidades de  $\alpha$ -D-galactopiranosilo. Mediante el control de la duración de tiempo que el guarano se expone a la enzima  $\alpha$ -D-galactosidasa, se puede controlar el grado eliminación de las unidades de  $\alpha$ -D-galactopiranosilo de la cadena lineal de unidades de manosa. Un guar catiónico se puede obtener haciendo reaccionar el guar con derivados de sales de amonio cuaternario.

25

30

35 El al menos un aditivo de floculación A puede comprender uno o más de los polímeros catiónicos mencionados anteriormente y uno o más aditivos de floculación adicionales conocidos en la técnica. De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación A es una mezcla de dos o más de los polímeros catiónicos mencionados anteriormente. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación A consiste en uno de los polímeros catiónicos mencionados anteriormente. De acuerdo con una realización preferida, el al menos un aditivo de floculación A es almidón catiónico.

40

El al menos un aditivo de floculación A se puede proporcionar en forma acuosa, por ejemplo, en forma de una solución a base de agua, o en forma de una solución orgánica, por ejemplo, en un disolvente orgánico seleccionado del grupo que comprende metanol, etanol, acetona y mezclas de los mismos. Sin embargo, el al menos un aditivo de floculación A también se puede proporcionar en forma de una emulsión o una dispersión de agua y/o disolventes orgánicos, o en forma de una mezcla de una solución y/o una emulsión y/o una dispersión de agua y/o disolventes orgánicos.

45

Si el al menos un aditivo de floculación A se proporciona en forma de una solución, la solución se prepara preferiblemente de tal manera que el al menos un aditivo de floculación A se añade a un disolvente, preferiblemente agua, que tiene una temperatura de al menos 50 °C, preferiblemente de 50 °C a 100 °C, más preferiblemente de 60 °C a 98 °C y lo más preferiblemente de 70 °C a 96 °C. Por ejemplo, la solución se prepara de tal manera que al menos un polímero catiónico se añade al agua que tiene una temperatura de 80 °C a 96 °C, como de 90 °C a 96 °C. Como alternativa, la solución se prepara de tal manera que el al menos un aditivo de floculación A se añade a un disolvente, preferiblemente agua, que tiene una temperatura inferior a 50 °C, preferiblemente de 5 °C a 49 °C, más preferiblemente de 10 °C a 40 °C y lo más preferiblemente de 15 °C a 30 °C.

50

55

En una realización preferida, una solución del al menos un aditivo de floculación A se prepara de tal manera que el al menos un aditivo de floculación A se añade a agua a aproximadamente la temperatura ambiente, es decir a 20 °C  $\pm$  2 °C.

60

De acuerdo con una realización alternativa, el al menos un aditivo de floculación A se proporciona en forma seca, por ejemplo, en forma de un polvo seco.

5 En caso de que el al menos un aditivo de floculación A se proporcione en la forma de una dispersión, el tamaño de partícula del aditivo de floculación A puede tener un valor  $d_{50}$  de 10 a 500 nm, preferiblemente de 20 a 100 nm, y más preferiblemente de 25 a 80 nm.

10 El aditivo de floculación A se puede proporcionar en forma de una solución o material seco, preferiblemente en forma de una solución que tiene una concentración de 0,5 a 70 % en peso, preferiblemente de 1 a 25 % en peso, más preferiblemente de 1,5 a 20 % en peso, y lo más preferiblemente de 2 a 10 % en peso, basado en el peso total de la solución.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de el al menos un aditivo de floculación A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo de floculación A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5 % en peso, basado en el peso en seco total de el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1. De acuerdo con otra realización más de la presente invención, el contenido de el al menos un aditivo de floculación A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5 % en peso, basado en el peso en seco total de el al menos un material de carga en la suspensión acuosa SM.

#### 25 Agente de floculación B

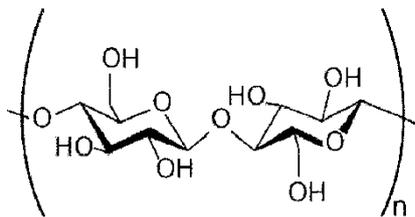
De acuerdo con la etapa ii) del proceso de acuerdo con la presente invención, una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo de floculación B el cual es diferente del aditivo de floculación A.

30 El al menos un aditivo de floculación B se puede seleccionar de cualquier aditivo de floculación conocido la técnica, el cual es diferente del aditivo de floculación A y promueve la floculación provocando que las partículas de carga suspendidas formen agregados llamados flóculos, en combinación con otro aditivo, preferiblemente otro aditivo de floculación y/o con el material de carga solo. El al menos un aditivo de floculación B se puede seleccionar de polímeros aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos, anfóteros, o catiónicos, o mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización, el al menos un aditivo de floculación A y el al menos un aditivo de floculación B tienen carga opuesta.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B es un polímero aniónico, y más preferiblemente un polisacárido modificado.

40 Los "polisacáridos modificados" en el significado de la presente invención son polisacáridos, donde al menos una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada. Adicionalmente, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehído.

45 Los polisacáridos modificados de acuerdo con la presente invención pueden comprender la siguiente estructura:



50 donde una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada y "n" está representado indirectamente por la viscosidad intrínseca.

Los polisacáridos son estructuras de carbohidrato poliméricas, formadas por unidades repetitivas (al menos 10) unidas conjuntamente por enlaces glicosídicos. Dependiendo de la ordenación espacial de los enlaces glicosídicos, se puede distinguir entre enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ - glicosídicos. Estas estructuras pueden ser lineales, pero también pueden contener varios grados de ramificación. Los polisacáridos también pueden contener ligeras modificaciones de la unidad repetitiva. Los ejemplos de polisacáridos son almidón, celulosa o glicógeno, pero también polisacáridos estructurales tales como celulosa y quitina.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el intervalo de 0,4 a 2,0, preferiblemente de 0,5 a 1,8, más preferiblemente de

0,6 a 1,6, y lo más preferiblemente de 0,7 a 1,5.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o un derivado de carboximetil-hidroxipropilo y/o un derivado de carboximetil-hidroxietilo de un polisacárido. Por ejemplo, el polisacárido modificado puede ser una carboximetilcelulosa (CMC), un almidón aniónico, un guar aniónico, goma de xantano aniónica, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en carboximetil-celulosa, almidón aniónico, guar aniónico, goma de xantano aniónica y/o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B es carboximetilcelulosa (CMC).

La carboximetilcelulosa (CMC) se puede preparar a partir de celulosa por reacción con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica para formar la sal sódica de carboximetilcelulosa. Cada unidad repetitiva de D-glicosa contiene tres grupos hidroxilo capaces de eterificación, para proporcionar una densidad de carga máxima de tres grupos carboxílicos por unidad de monómero (es decir un grado de sustitución de tres).

El peso molecular y la viscosidad intrínseca del polímero a base de carboximetilcelulosa se pueden ajustar por cualquier método que sea conocido para el experto en la materia, por ejemplo, por medio de la adición de peróxidos. 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 por medio de la degradación oxidante con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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, temperatura y duración del tratamiento.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la carboximetilcelulosa tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 500 ml/g, preferiblemente de 10 a 450 ml/g, más preferiblemente de 50 a 350 ml/g y lo más preferiblemente de 100 a 200 ml/g.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B es un almidón aniónico.

El almidón aniónico preferiblemente se modifica químicamente con grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetil-hidroxipropilo, grupos carboximetilhidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y mezclas de los mismos. El almidón aniónico se puede seleccionar de entre los almidones modificados químicamente procedentes de almidones seleccionados del grupo que comprende almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de maranta, almidón de sorgo y mezclas de los mismos. El almidón aniónico también se puede obtener de fuentes modificadas genéticamente que comprenden almidones enriquecidos con amilopectina. En una realización preferida, el almidón aniónico se selecciona de aquellos enriquecidos en amilopectina, es decir el almidón modificado químicamente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata, y mezclas de los mismos. Los métodos para preparar estos almidones aniónicos son conocidos por el experto. El peso molecular del almidón aniónico puede variar de 1.000 a 1.000.000 g/mol y es en general de aproximadamente 220.000 g/mol. El peso molecular del almidón aniónico se puede ajustar por medio del tratamiento con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

De acuerdo con otra realización más preferida de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B es un guar aniónico.

El guar comprende un heteropolisacárido natural (guarano) que consiste en unidades de galactosa y unidades de manosa habitualmente en la relación de 1:2 y es el componente de endosperma de semillas de guar. En general, el guar comprende una cadena lineal de unidades de β-D-manopiranosilo con enlaces 1,4 con unidades de α-D-galactopiranosilo con enlaces 1,6. Las semillas de guar que contienen aproximadamente de 14 a 17 % en peso de cáscara, de 35 a 42 % en peso de endosperma y de 43 a 47 % en peso de embrión, se muelen habitualmente en seco y se tamizan para separar el endosperma que es el guar industrial comercializado. Un derivado de guar se puede obtener, por ejemplo, modificando el heteropolisacárido mediante el uso de enzimas, ácidos, medios de oxidación, temperatura, radiación, etc. Los métodos para preparar estos derivados de guar son conocidos por el experto. Por ejemplo, una modificación se puede obtener por medio del uso de una enzima α-D-galactosidasa comercializada la cual es útil para eliminar unidades de α-D-galactopiranosilo. Mediante el control de la duración de tiempo que el guarano se expone a la enzima α-D-galactosidasa, se puede controlar el grado de eliminación de las unidades de α-D-galactopiranosilo de la cadena lineal de unidades de manosa. Adicional o en otra alternativa, una modificación de guar se puede obtener por medio de la eterificación de guar con óxido de propileno u óxido de etileno, lo que da por resultado un hidroxipropil-guar o hidroxietil-guar.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el guar aniónico es un carboximetil-guar (CMG) y/o un

carboximetil-hidroxipropil-guar (CMHPG) y/o un carboximetil-hidroxietil-guar (CMHEG). Por ejemplo, el carboximetil-guar se obtiene al hacer reaccionar un guar con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica.

5 La goma de xantano es un polisacárido secretado por la bacteria *Xanthomonas campestris* y está compuesta generalmente por unidades de repetición de pentasacáridos, que comprenden glucosa, manosa y ácido glucurónico. Se puede producir mediante la fermentación de glucosa, sacarosa o lactosa.

10 El al menos un aditivo de floculación B puede comprender uno o más de los polímeros aniónicos mencionados anteriormente y uno o más aditivos de floculación adicionales conocidos en la técnica. De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B es una mezcla de dos o más de los polímeros aniónicos mencionados anteriormente. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B consiste en uno de los polímeros aniónicos mencionados anteriormente. De acuerdo con una realización preferida, el al menos un aditivo de floculación B es carboximetilcelulosa aniónica.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B empleado en el proceso de acuerdo con la presente invención tiene un pH de 4,5 a 12, preferiblemente de 7 a 11, y más preferiblemente de 8,0 a 10,5.

20 El al menos un aditivo de floculación B se puede proporcionar como una solución o un material seco. De acuerdo con una realización preferida, el al menos un aditivo de floculación B está en forma de una solución acuosa.

25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B está en forma de una solución acuosa que tiene una concentración de 1 a 70 % en peso, preferiblemente de 2 a 55 % en peso, más preferiblemente de 5 a 50 % en peso y lo más preferiblemente de 30 a 50 % en peso, basado en el peso total de la solución.

30 Si se desea, la solución del al menos un aditivo de floculación B se puede concentrar, por ejemplo, por medio de la ultrafiltración o el secado térmico. El aditivo de floculación seco B se puede producir por medio del secado térmico, preferiblemente por medio del secado por atomización y puede tener un contenido de sólidos mayor que 90 % en peso, preferiblemente de 95 a 99,9 % en peso, basado en el peso total del aditivo de floculación B.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo de floculación B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo de floculación B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8 % en peso, basado en el peso en seco total del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2. De acuerdo con otra realización más de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo de floculación B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8 % en peso, basado en el peso en seco total del al menos un material de carga en la suspensión acuosa SM.

#### Proceso para la preparación de partículas de carga floculadas

45 De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de partículas de carga floculadas, que comprende las etapas de

50 a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas comprendiendo cada una de ellas al menos un material de carga, caracterizado por que

i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo de floculación A, y

ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo de floculación B el cual es diferente del aditivo de floculación A, y

55 iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es diferente, y

b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) juntándolas para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1,

60 caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo juntando la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 simultáneamente.

65 De acuerdo con la presente invención, el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y el al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 son diferentes. Por lo tanto, se proporciona una primera suspensión acuosa S1 que comprende al menos un aditivo de floculación A y al menos un primer material

de carga, y se proporciona una segunda suspensión acuosa S2 que comprende al menos un aditivo de floculación B el cual es diferente del aditivo de floculación A, y al menos un segundo material de carga.

5 De acuerdo con una realización, una primera suspensión acuosa S1 que comprende al menos un aditivo de floculación A se prepara

A1) proporcionando una primera suspensión acuosa del al menos un material de carga, y  
A2) añadiendo el al menos un aditivo de floculación A a la primera suspensión acuosa de la etapa A1).

10 De acuerdo con otra realización, una primera suspensión acuosa S1 que comprende al menos un aditivo de floculación A se prepara

A1') mezclando, el al menos un aditivo de floculación A con agua, y  
A2') añadiendo el al menos un material de carga a la primera suspensión acuosa de la etapa A1').

15 De acuerdo con otra realización más, una primera suspensión acuosa S1 que comprende al menos un aditivo de floculación A se prepara mezclando el al menos un material de carga, el al menos un aditivo de floculación A y agua simultáneamente.

20 De acuerdo con una realización, una segunda suspensión acuosa S2 que comprende al menos un aditivo de floculación B se prepara

B1) proporcionando una segunda suspensión acuosa del al menos un material de carga, y  
B2) añadiendo el al menos un aditivo de floculación B a la segunda suspensión acuosa de la etapa B1).

25 De acuerdo con otra realización, una segunda suspensión acuosa S2 que comprende al menos un aditivo de floculación B se prepara

B1') mezclando el al menos un aditivo de floculación B con agua, y  
B2') añadiendo el al menos un material de carga a la segunda suspensión acuosa de la etapa B1').

30 De acuerdo con otra realización más, una segunda suspensión acuosa S2 que comprende el al menos un aditivo de floculación B se prepara al mezclar el al menos un material de carga, el al menos un aditivo de floculación B y agua simultáneamente.

35 La primera suspensión acuosa S1 de la etapa i) y/o la segunda suspensión acuosa S2 de la etapa ii) se pueden mezclar con el propósito de distribuir de manera más homogénea el aditivo de floculación por toda la suspensión acuosa. El equipo de proceso adecuado para la mezcla es conocido por el experto y también se describe posteriormente.

40 El al menos un material de carga, el al menos un aditivo de floculación A y el al menos un aditivo de floculación B se pueden proporcionar en cualquiera de las formas descritas anteriormente. En otras palabras, el al menos un material de carga se puede proporcionar en forma de una suspensión, suspensión espesa, dispersión, pasta, polvo, una torta de filtro húmeda o en forma prensada o granulada, y los aditivos de floculación se pueden proporcionar en forma de una solución o en forma seca.

45 El experto proporcionará el al menos un aditivo de floculación A y el al menos un aditivo de floculación B en una cantidad, la cual conduce a una floculación de las partículas del material de carga cuando la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 se combinan. Se aprecia que la floculación de las partículas del material carga puede tener lugar ya de por sí en la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2, antes de que estas suspensiones se combinen. En caso de que la floculación ocurra con el material de carga solo, esta floculación se puede distinguir de la floculación que ocurre después de la etapa de combinación b) del proceso de la presente invención. Por ejemplo, los flóculos los cuales se forman después de la etapa de proceso b) pueden tener un tamaño de partícula diferente de los flóculos generados a partir de un agente de floculación y la carga mineral solo. Los flóculos los cuales se forman después de la etapa de proceso b) pueden ser más grandes que los flóculos generados a partir de un agente de floculación y la carga mineral solo o, en un caso, cuando la etapa de proceso b) se lleva a cabo con cizallamiento, los flóculos generados pueden ser más pequeños que los flóculos generados a partir de un agente de floculación y la carga mineral solo.

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de floculación B se proporciona en una cantidad tal que el contenido del al menos un aditivo de floculación A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el al menos un aditivo de floculación B se proporciona en una cantidad tal que el contenido del al menos un aditivo de floculación B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la relación de masa del al menos un aditivo de floculación A y el al menos un aditivo de floculación B es de 1:50 a 50:1, preferiblemente de 1:30 a 30:1, más preferiblemente de 1:20 a 20:1, aún más preferiblemente de 1:10 a 10:1, y lo más preferiblemente de 1:8 a 8:1. Las relaciones de masa se basan en el peso en seco del al menos un aditivo de floculación A y el al menos un aditivo de floculación B.

5 De acuerdo con la etapa paso b) del proceso de acuerdo con la presente invención, las al menos dos suspensiones proporcionadas en la etapa a) se combinan juntándolas simultáneamente.

10 Las al menos dos suspensiones se pueden combinar por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, por vertido, inyección o descarga. Por ejemplo, las al menos dos suspensiones proporcionadas en la etapa a) se pueden combinar por vertido, inyección o descarga de las mismas conjuntamente en otro depósito, recipiente o tubo. De acuerdo con otro ejemplo, las al menos dos suspensiones proporcionadas en la etapa a) se pueden combinar por medio de vertido, inyección o descarga de una de al menos las dos suspensiones en la o las suspensiones restantes y/o adicionales.

15 La etapa de proceso b) se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} + 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o a otras temperaturas. De acuerdo con una realización la etapa de proceso b) se lleva a cabo a una temperatura de 5 a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de 10 a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y lo más preferiblemente de 20 a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se puede introducir calor por medio del cizallamiento interno o por medio de una fuente externa o una combinación de los mismos.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso de proceso b) se lleva a cabo durante al menos 1 s, preferiblemente durante al menos 1 minuto, por ejemplo, durante al menos 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas o 16 horas.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión acuosa SM es cizallada durante y/o después de la etapa de proceso b). "Cizallamiento" en el significado de la presente invención se refiere a la inducción de un esfuerzo cortante dentro de un material, por ejemplo, la suspensión acuosa SM. Mediante el cizallamiento el tamaño de los flóculos de las partículas de carga floculadas se puede reducir y se puede obtener una distribución más homogénea del tamaño de partícula de las partículas de carga floculadas. La Figura 3 ilustra un proceso de cizallamiento, donde las partículas de carga floculadas más grandes (círculos grises) son desagregadas bajo cizallamiento inducido por una mezcladora estática en flóculos más pequeños.

30 Las suspensiones acuosas SM pueden ser cizalladas por cualquier método conocido por el experto. Los ejemplos de métodos de cizallamiento adecuados son vibrar, mezclar, remover, agitar, molturar, ultrasonicar o inducir un flujo turbulento o laminar mediante medios tales como deflectores o laminillas.

35 El equipo de cizallamiento adecuado es conocido por el experto, y se puede seleccionar, por ejemplo, de agitadores, tales como sistemas de rotor-estator, agitadores de cuchillas, agitadores de hélices, agitadores de turbina o agitadores de anclas, mezcladoras estáticas tales como tubos que incluyen deflectores o laminillas, molinos tales como molinos de bolas o trituradores por percusión. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se utiliza un sistema agitador de rotor-estator.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión acuosa SM es cizallada durante y/o después de la etapa de proceso b) mezclando la suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas. La mezcla se puede realizar, por ejemplo, removiendo o agitando a alta velocidad. El proceso de agitar o remover se puede llevar a cabo de manera continua o discontinua. La persona experta adaptará las condiciones de mezcla tales como la velocidad y temperatura de mezcla de acuerdo con su equipo de proceso. Por ejemplo, la mezcla puede tener lugar por medio de una mezcladora de reja. Las mezcladoras de reja funcionan por el principio de un lecho fluidizado que se produce mecánicamente. Las cuchillas de reja giran cerca de la pared interior de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla fuera del lecho del producto y dentro del espacio de mezcla abierto. El lecho fluidizado que se produce mecánicamente asegura una mezcla intensa de incluso lotes grandes en un tiempo muy corto. Las picadoras y/o los dispersadores se utilizan para dispersar conglomerados en una operación en seco. El equipo que se puede utilizar en el proceso inventivo está disponible, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania o de Silverson (EE.UU.). Adicionalmente, se puede utilizar un aparato de mezcla tubular, por ejemplo, de Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania. Otro tipo de equipo que se puede utilizar en el proceso inventivo es un homogeneizador en línea MEGATRON® de Kinematika AG, Suiza.

45 De acuerdo con una realización el proceso se lleva a cabo con cizallamiento en al menos dos etapas a diferentes velocidades de cizallamiento, preferiblemente la primera velocidad de cizallamiento es más baja que la segunda velocidad de cizallamiento. Preferiblemente la primera etapa de cizallamiento se lleva a cabo durante la etapa b) con una velocidad de cizallamiento  $< 1.000\text{ s}^{-1}$ . La segunda etapa de cizallamiento se lleva a cabo preferiblemente después de la etapa de proceso b). La segunda velocidad de cizallamiento puede ser de 1.000 a  $1.000.000\text{ s}^{-1}$ , preferiblemente de  $3.000\text{ a }600.000\text{ s}^{-1}$ , más preferiblemente de  $6.000\text{ a }300.000\text{ s}^{-1}$  y lo más preferiblemente de  $10.000\text{ a }100.000\text{ s}^{-1}$ .

60 De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión acuosa SM es cizallada durante la etapa de proceso b). De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión acuosa SM es cizallada

después de la etapa de proceso b). De acuerdo con otra realización más de la presente invención, la suspensión acuosa SM es cizallada durante y después de la etapa de proceso b).

5 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 proporcionadas en la etapa a) del proceso inventivo son cizalladas antes de la etapa de proceso b). Las suspensiones acuosas pueden ser cizalladas por cualquier método conocido por el experto, y en particular por los métodos descritos anteriormente.

10 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, las suspensiones acuosas adicionales que comprenden al menos un material de carga se proporcionan en la etapa de proceso a). Las suspensiones acuosas adicionales pueden comprender el mismo material de carga que la primera suspensión acuosa S1 o la segunda suspensión acuosa S2 o pueden comprender al menos una carga diferente. Opcionalmente, las suspensiones acuosas adicionales pueden comprender al menos un aditivo de floculación, el cual se puede seleccionar del al menos un aditivo de floculación A y/o el al menos un aditivo de floculación B descritos anteriormente. Por ejemplo, una tercera suspensión acuosa S3 que comprende al menos un material de carga se puede proporcionar en la etapa de proceso a), el cual comprende el mismo material que la primera suspensión acuosa S1 o la segunda suspensión acuosa S2 o puede comprender una carga diferente. Adicionalmente, la tercera suspensión acuosa S3 puede comprender el al menos un aditivo de floculación el cual se puede seleccionar del al menos un aditivo de floculación A y/o el al menos un aditivo de floculación B descritos anteriormente.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, la viscosidad Brookfield de la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 y/o la suspensión acuosa SM es menor que 5.000 mPa·s a 25 °C, preferiblemente menor que 1.000 mPa·s a 25 °C, y más preferiblemente entre 10 y 200 mPa·s a 25 °C. De acuerdo con una realización preferida, la viscosidad Brookfield de la primera suspensión acuosa S1, la segunda suspensión acuosa S2, y la suspensión acuosa SM es menor que 5.000 mPa·s a 25 °C, preferiblemente menor que 1.000 mPa·s a 25 °C, y más preferiblemente entre 10 y 200 mPa·s a 25 °C. De acuerdo con una realización, la suspensión acuosa SM de materiales de carga floculados tiene una viscosidad Brookfield de 1 a 1.000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente de 5 y 800 mPa·s a 25 °C, y lo más preferiblemente de 10 y 600 mPa·s a 25 °C. De acuerdo con una realización, la viscosidad Brookfield se mide a 100 rpm. La viscosidad de la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 y/o la suspensión acuosa SM se puede ajustar por medio de la adición de un disolvente, preferiblemente agua.

35 El contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM se puede ajustar por medio de los métodos conocidos por el experto. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión acuosa, la suspensión puede ser desecada parcial o completamente por medio de un proceso de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, las suspensiones pueden ser desecadas parcial o completamente por medio de un proceso de filtración tal como nanofiltración o un proceso de separación térmica tal como un proceso de evaporación. Como alternativa, se puede añadir agua al material sólido (por ejemplo, resultante de la filtración) hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. Adicional o alternativamente, se puede añadir una suspensión de partículas de carga floculadas u otra suspensión de partículas de carga que tenga un contenido más bajo apropiado de partículas sólidas a la suspensión acuosa SM hasta que se obtenga el contenido de sólidos deseado. La suspensión de partículas de carga floculadas u otras suspensiones de partículas de carga añadidas adicionalmente pueden estar dispersadas o no dispersadas.

45 De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM obtenida después de la etapa de proceso b) es de 1 a 75 % en peso, preferiblemente de 2 a 60 % en peso, y lo más preferiblemente de 5 a 35 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa SM.

50 El paso de proceso b) se puede llevar a cabo en forma de un proceso por lotes, un proceso semi-continuo o un proceso continuo.

Como se muestra en la Figura 1, un proceso por lotes puede comprender un primer recipiente (1), un segundo recipiente (2), y un recipiente de mezcla (3). El primer recipiente (1) puede contener una primera suspensión acuosa (4) que contiene al menos un primer material de carga. El segundo recipiente (2) puede contener una segunda suspensión acuosa (5) que contiene al menos un segundo material de carga, el cual es diferente al incluido en el primer recipiente (1). Al menos un aditivo de floculación A (6) se puede añadir al primer recipiente (1) y se puede mezclar con la primera suspensión acuosa (4) que contiene al menos un primer material de carga. Al menos un aditivo de floculación B (7) se puede añadir al segundo recipiente (2) y se puede mezclar con la segunda suspensión acuosa (5) que contiene al menos un segundo material de carga. Las mezclas obtenidas se pueden combinar a continuación descargándolas simultáneamente en el recipiente de mezcla (3).

60 En un proceso continuo la cantidad deseada del primer aditivo de floculación A se puede inyectar en un primer tubo que contiene una primera suspensión acuosa que contiene al menos un primer material de carga, y la cantidad deseada del segundo aditivo de floculación B se puede inyectar en un segundo tubo que contiene una segunda suspensión acuosa que contiene al menos un segundo material de carga el cual es diferente del incluido en el primer tubo. El primer tubo y el segundo tubo pueden ser de una longitud suficiente para permitir la mezcla adecuada del al menos un material de carga y los aditivos de floculación y/o pueden comprender una mezcladora estática en línea.

La primera suspensión y la segunda suspensión pueden ser bombeadas e inyectadas simultáneamente a un tercer tubo, donde la primera suspensión y la segunda suspensión se combinan.

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas de carga floculadas que se obtienen por medio de la etapa de proceso b) se caracterizan porque tienen un diámetro de partícula medio determinado en volumen  $d_{50}$  de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,5 a 150  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 1,0 a 100  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con otra realización de la presente invención, las partículas de carga floculadas que se obtienen por medio de la etapa de proceso b) se caracterizan por que tienen un diámetro de partícula medio determinado en volumen  $d_{50}$  de 0,1 a 70  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 1,0 a 15  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de partículas de carga floculadas, que comprende las etapas de

15 a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas comprendiendo cada una de ellas al menos un material de carga, caracterizado por que

20 i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo de floculación A, y  
 ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo de floculación B el cual es diferente del aditivo de floculación A, y  
 iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es diferente, y

25 b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) juntándolas simultáneamente para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1,

30 donde el al menos un material de carga se selecciona de un material que comprende carbonato de calcio, preferiblemente carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado, y/o arcilla, el al menos un aditivo de floculación A es un almidón catiónico, y el al menos un aditivo de floculación B es una carboximetilcelulosa, caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo juntando la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 simultáneamente.

35 Preferiblemente, el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 se selecciona de un material que comprende carbonato de calcio, preferiblemente carbonato de calcio molido, y el al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 se selecciona de carbonato de calcio precipitado y/o arcilla, el al menos un aditivo de floculación A es un almidón catiónico y el al menos un aditivo de floculación B es una carboximetilcelulosa.

40 De acuerdo con una realización preferida, en la etapa de proceso a) se proporcionan dos suspensiones acuosas comprendiendo cada una al menos una carga. Además o alternativamente, el contenido del al menos un aditivo de floculación A en la primera suspensión acuosa S1 es preferiblemente de 0,0001 a 20 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el contenido del al menos un aditivo de floculación B en la segunda suspensión acuosa S2 es preferiblemente de 0,0001 a 20 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2. Además o alternativamente, el contenido del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 es preferiblemente de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el contenido del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es preferiblemente de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2. Además o alternativamente, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM obtenida después de la etapa de proceso b) es preferiblemente de 5 a 35 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa SM.

Las partículas de carga floculadas

55 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una suspensión de partículas de carga floculadas caracterizada por que las partículas de carga tienen una distribución del tamaño de partícula mono-modal y/o una polidispersidad de tamaño de partícula definida en volumen expresada como anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM) menor que 45  $\mu\text{m}$  y/o un tamaño de partícula medio determinado en volumen ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ .

60 De acuerdo con una realización el tamaño de partícula medio determinado en volumen ( $d_{50}$ ) es de 10 a 30  $\mu\text{m}$  y preferiblemente de 15 a 25  $\mu\text{m}$ .

65 De acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas de carga floculadas tienen una polidispersidad de tamaño de partícula definida en volumen expresada como anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM) menor que 35  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que 30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que 20  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente menor que 10  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con otra realización de la presente invención, las

partículas de carga floculadas tienen una polidispersidad de tamaño de partícula definida en volumen expresada como anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM) de 0,01 a 35  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Como ya se definió anteriormente, en caso de que la distribución del tamaño de partícula no sea mono-modal, la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM) se refiere al pico principal de la distribución del tamaño de partícula, es decir el pico de la distribución del tamaño de partícula que tiene el área más grande bajo la curva.

Los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que, al mezclar el al menos un material de carga con cada aditivo de floculación por separado, y combinar las mezclas de material de carga/aditivo de floculación después, se puede lograr una mezcla más homogénea o unitaria de material de carga y aditivos de floculación. Esto a su vez puede dar como resultado una distribución del tamaño de partícula más homogénea de las partículas de carga floculadas, lo cual se puede reflejar por una distribución mono-modal estrecha del tamaño de partícula o, en caso de que la distribución del tamaño de partícula no sea mono-modal, se puede reflejar por la ausencia de poblaciones de partículas que tienen un tamaño de partícula medio determinado en volumen ( $d_{50}$ ) más pequeño que el pico principal de la distribución del tamaño de partícula, es decir el pico que tiene el área más grande bajo la curva.

Además, los inventores descubrieron sorprendentemente que los productos de papel preparados a partir de la suspensión de partículas de carga floculadas de la presente invención muestran una resistencia mejorada, y también permiten la producción de papeles con un alto contenido de carga. Otra ventaja es que las propiedades físicas y ópticas de los papeles preparados a partir de la suspensión de la invención no se deterioran sustancialmente en comparación con papeles producidos por medio de procesos convencionales.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un papel soporte que comprende las etapas a) y b) del proceso de acuerdo con la presente invención, caracterizado por que la suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas obtenidas después de la etapa de proceso b) se combina en una etapa adicional c) con fibras sintéticas y/o naturales, y la suspensión resultante SMF se somete a una etapa de desecación d) para obtener un papel soporte. La suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas se puede combinar con fibras sintéticas y/o naturales secas o con una suspensión acuosa de esas fibras, preferiblemente con una suspensión acuosa y lo más preferiblemente con una suspensión acuosa de fibras naturales. El contenido de partículas de carga floculadas y fibras sintéticas o naturales en la suspensión acuosa durante la etapa c) puede ser entre 0,1 y 5 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 3 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa. De acuerdo con una realización, la relación de masa de las partículas de carga floculadas y las fibras sintéticas y/o naturales es entre 1:4 y 1:1, preferiblemente entre 1:2 y 1:1. Preferiblemente, la etapa de proceso c) se lleva a cabo en la caja de alimentación de una máquina de fabricación de papel.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el papel soporte es un papel, cartón o cartón para envases y preferiblemente una hoja de papel.

Las fibras sintéticas y/o naturales se pueden seleccionar de cualquier fibra adecuada para la fabricación de papel conocida en la técnica. Los ejemplos de fibras sintéticas son nylon, poliéster o fibras acrílicas. Los ejemplos de fibras naturales son pulpa de celulosa derivada de madera, trapos, céspedes o desechos agrícolas.

El experto puede llevar a cabo la etapa de desecación por cualquier medio conocido en la técnica. De acuerdo con una realización la etapa de desecación d) se lleva a cabo en un tamiz, preferiblemente a través de una caja de alimentación de una máquina de fabricación de papel.

De acuerdo con una realización el papel soporte es una hoja de papel que tiene un peso de papel de 30 a 500  $\text{g/m}^2$ , preferiblemente de 50 a 200  $\text{g/m}^2$ , y más preferiblemente de 80 a 150  $\text{g/m}^2$ . De acuerdo con un ejemplo de realización, la hoja de papel es un papel de copia.

El papel soporte obtenido puede tener un contenido de carga de 0,1 a 80 % en peso, basado en el peso total del papel soporte, preferiblemente de 1 a 60 % en peso, más preferiblemente de 5 a 40 % en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 30 % en peso.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un uso de una suspensión de partículas de carga floculadas de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de revestimiento de papel y/o de extremo húmedo del papel, preferiblemente en aplicaciones de extremo húmedo de papel con un alto contenido de carga, o para papel para cigarrillos.

El alcance y el interés de la invención serán entendidos mejor basándose en las siguientes figuras y ejemplos los cuales se proponen para ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitantes.

**Descripción de las figuras:**

La Figura 1 muestra un ejemplo de un proceso por lotes de la presente invención.

5 La Figura 2 muestra la distribución del tamaño de partícula de partículas de carga de acuerdo con el ejemplo 2 (muestra 6).

La Figura 3 ilustra la desagregación de flóculos con cizallamiento utilizando una mezcladora estática.

10 **Experimentos**

**1. Métodos de medición**

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

15 Distribución del tamaño de partícula (PSD) de los materiales de carga empleados antes de la etapa a)

La distribución del tamaño de partícula de los productos se midió utilizando un Sistema de Difracción de Rayos Láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Plc, Gran Bretaña) utilizando la aproximación de dispersión de luz de Fraunhofer. El método y el instrumento son conocidos por el experto y se utilizan frecuentemente para determinar los tamaños de partícula de materiales de carga y otros materiales particulados.

La medición se llevó a cabo en una solución acuosa que comprendía 0,1 % en peso de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador a alta velocidad y en presencia de ultrasonido.

25 Distribución del tamaño de partícula (PSD) de partículas de carga en las suspensiones S1, S2 y SM

La distribución del tamaño de partícula de los productos se midió utilizando un Sistema de Difracción de Rayos Láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Plc., Gran Bretaña) utilizando la aproximación de dispersión de luz de Fraunhofer. El método y el instrumento los cuales son conocidos por el experto se utilizan frecuentemente para determinar los tamaños de partícula de los materiales de carga y otros materiales particulados.

La medición se llevó a cabo en una solución acuosa que comprendía 0,1 % en peso de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador a alta velocidad y en ausencia de ultrasonido.

35 Anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM)

Los datos de la distribución del tamaño de partícula se mostraron en un diagrama de dispersión xy y los datos se dispusieron por consiguiente en las columnas x e y mientras que los datos del tamaño se colocaron en la columna x y los datos de frecuencia se dispusieron en la columna y. La altura máxima (y<sub>m</sub>) se determinó ordenando la curva de distribución del tamaño de partícula por los puntos de datos de frecuencia. El valor x respectivo se definió a continuación como la posición pico a la altura máxima (x<sub>m</sub>). Dividiendo la altura pico máxima por 2, se obtuvo la mitad de la altura máxima (y<sub>m0,5</sub>)

45 Los cuatro puntos de datos que tienen el valor y más cercano en comparación con el valor de la mitad de la altura máxima se definieron, mientras que, en comparación con el punto de datos de la mitad de la altura máxima en la posición de la altura máxima P<sub>HM2</sub> (x<sub>m</sub>/y<sub>m0,5</sub>):

- 50 P<sub>1L</sub> fue el punto de datos que tenía el valor x más bajo más cercano y el valor y más bajo más cercano (x<sub>1L</sub>/y<sub>1L</sub>).
- P<sub>1H</sub> fue el punto de datos que tenía el valor x más bajo más cercano y el valor y más alto más cercano (x<sub>1H</sub>/y<sub>1H</sub>).
- P<sub>2L</sub> fue el punto de datos que tenía el valor x más alto más cercano y el valor y más bajo más cercano (x<sub>2L</sub>/y<sub>2L</sub>).
- P<sub>2H</sub> fue el punto de datos que tenía el valor x más alto más cercano y el valor y más alto más cercano (x<sub>2H</sub>/y<sub>2H</sub>).

Las posiciones x interpoladas linealmente (x<sub>11</sub> and x<sub>21</sub>) de los puntos de datos que tenían el valor y de la mitad del valor de la altura máxima (y<sub>m2</sub>) se interpolaron linealmente de la siguiente manera:

$$x_{11} = x_{1L} + \left( \frac{y_{m0,5} - y_{1L}}{y_{1H} - y_{1L}} \right) (x_{1H} - x_{1L})$$

$$x_{21} = x_{2H} + \left( \frac{y_{2H} - y_{m0,5}}{y_{2L} - y_{2H}} \right) (x_{2L} - x_{2H})$$

60 y

$$FMMW = x_{2f} - x_{1f}$$

## 2. Materiales

5 Material de carga 1 (P1): Carbonato de calcio precipitado escalenoédrico, no dispersado ( $d_{50} = 4,3 \mu\text{m}$ , medido con el analizador Malvern Mastersizer 2000), comercializado por Omya AG, Suiza.

Material de carga 2 (P2): Carbonato de calcio precipitado aragonítico, no dispersado ( $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ , medido con el dispositivo Malvern Mastersizer 2000), comercializado por Omya AG, Suiza.

10 Material de carga 3 (P3): Carbonato de calcio molido natural seleccionado (mármol), producto dispersado (Hydrocarb 60 ME), comercializado por Omya AG, Suiza. El P3 es microcristalino, tiene una forma de partícula romboédrica de alta fineza, y se utilizó como suspensión espesa pre-dispersada que tenía un contenido de sólidos de 78 % en peso.

15 Material de carga 4 (P4): Carbonato de calcio molido natural seleccionado (mármol), producto dispersado (Hydrocarb 90 ME), comercializado por Omya AG, Suiza. El P4 es microcristalino, tiene una forma de partícula romboédrica de alta fineza, y se utilizó como suspensión espesa pre-dispersada que tenía un contenido de sólidos de 78 % en peso.

20 Material de carga 5 (P5): Arcilla (Intramax 50,  $d_{50} = 7 \mu\text{m}$ , medida por medio del analizador Mastersizer 2000), forma de polvo, comercializado por Imerys International Ltd, UK.

25 Aditivo de floculación 1 (FA1): Carboximetilcelulosa (Finnfix 10, Mw = 60.000 g/mol, grado de sustitución = 0,8), comercializado por CP Kelco, EE.UU.

Aditivo de floculación 2 (FA2): Polvo de almidón (C\*Bond HR 35845), comercializado por Cargill, EE.UU.

## 3. Ejemplos

### 30 Ejemplo 1 - Preparación de soluciones madre de aditivos de floculación

Una solución madre de FA1 se preparó añadiendo FA1 en agua corriente a una temperatura de 23 °C bajo agitación. La agitación se continuó durante 60 minutos hasta que el FA1 se había disuelto completamente. El FA1 se añadió en tal cantidad que se obtuvo una solución con un contenido de FA1 de 4 % en peso, basado en el peso total de la solución de FA1.

40 Una solución madre de FA2 se preparó añadiendo FA2 en agua desionizada y calentando la mezcla durante 30 minutos a 100 °C. El FA2 se añadió en tal cantidad que se obtuvo una solución con un contenido de FA2 de 1 % en peso, basado en el peso total de la solución de FA2. La solución de FA2 se enfrió a temperatura ambiente utilizando un baño de agua y la cantidad de agua perdida por la evaporación se añadió para reajustar la solución hasta un contenido de FA2 de 1 % en peso, basado en el peso total de la solución de FA2.

### 45 Ejemplo 2 - Preparación de partículas de carga floculadas (ejemplo inventivo)

Una primera suspensión acuosa S1 se preparó añadiendo la cantidad de la solución madre de FA1 indicada en la Tabla 1 siguiente a una solución de un primer material de carga con agitación a temperatura ambiente. La cantidad de FA1 se seleccionó para obtener un contenido total de FA1 de 0,5 pph (partes por ciento en pigmento seco) en la suspensión acuosa final SM de partículas de carga floculadas.

50 Una segunda suspensión acuosa S2 se preparó añadiendo la cantidad de la solución madre de FA2 indicada en la Tabla 1 siguiente a una solución de un segundo material de carga con agitación a temperatura ambiente. La cantidad de FA2 se seleccionó para obtener un contenido total de FA2 de 4,0 pph (partes por ciento en pigmento seco) en la suspensión acuosa final SM de partículas de carga floculadas. Durante la adición de la solución de FA2 se formaron partículas de carga floculadas.

60 La primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 se combinaron a temperatura ambiente en un recipiente separado vertiendo ambas suspensiones simultáneamente en el recipiente con agitación, con lo cual se formaron partículas de carga floculadas en la suspensión. Después de la adición completa la mezcla resultante se agitó durante 15 minutos adicionales a una velocidad de cizallamiento de  $50 \text{ s}^{-1}$ . A continuación, la suspensión espesa se sometió durante 15 minutos a un tratamiento con un analizador Megatron para determinar la desagregación de los flóculos a una velocidad de cizallamiento de  $40.000 \text{ s}^{-1}$  (Megatron MT 5000 con cámara de trabajo MTO 5000 Q, Kinematica AG, Lucerna CH, modo de circulación, 14.000 rpm).

Las cantidades y tipos empleados de los materiales de carga y las cantidades de los aditivos de floculación empleados se recogen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1: Composición de suspensiones acuosas de partículas de carga floculadas preparadas

Muestra	Primer material de carga	Segundo material de carga	Relación primer material de carga/segundo material de carga seco/seco [% en peso]	Cantidad de FA1 en S1 [pph <sup>a</sup> ]	Cantidad de FA2 en S2 [pph <sup>a</sup> ]
1	P3	P1	90/10	0,56	40
2	P3	P1	10/90	5	4,4
3	P3	P1	50/50	1	8
4	P1	P3	50/50	1	8
5	P5	P3	50/50	1	8
6	P5	P1	50/50	1	8
7	P2	P1	10/90	5	4,4

a: Partes por ciento basado en el material de carga seco

5 Para cada muestra se midieron los valores del tamaño de partícula medio determinado en volumen ( $d_{50}$ ) de las partículas de carga floculadas, la distribución del tamaño de partícula de las mismas así como también la posición del pico principal de la distribución del tamaño de partícula, porción del pico principal, es decir, el contenido del área bajo el pico principal en relación con el contenido de la suma del área de todos los picos existentes, la altura del pico principal, la altura media del pico principal y FWHM. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2: Propiedades de las partículas de carga floculadas

Muestra	$d_{50}$ [μm]	Posición del pico principal [μm]	Porción del pico principal [%]	Altura del pico principal [%]	Altura media del pico principal [%]	FWHM [μm]
1	21,8	22,9	96,4	8,0	4,0	40,7
2	8,3	10,0	91,7	10,0	5,0	12,8
3	13,5	15,1	93,9	9,2	4,6	22,9
4	11,9	13,2	93,6	9,7	4,8	19,4
5	14,7	17,4	100,0	8,1	4,1	28,6
6	11,2	13,2	100,0	8,7	4,3	19,8
7	7,8	8,7	90,5	9,8	4,9	12,2

15 La Figura 2 muestra las distribuciones de tamaño de partícula de una primera suspensión acuosa S1 que incluye el material de carga P1 y una segunda suspensión acuosa S2 que incluye la carga P5 (véase la muestra 6, Tabla 1). Se puede deducir a partir de dicha figura que la floculación que ocurrió en la segunda suspensión acuosa S2 durante la adición del aditivo de floculación FA2 dio por resultado un aumento del tamaño de las partículas de carga. El tamaño de partícula de P5 en la primera suspensión acuosa S1 no cambió del todo después de la adición del aditivo de floculación FA1. Después de la combinación de la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa, la suspensión de partículas de material de carga floculado obtenida de acuerdo con el Ejemplo 2 (muestra 6) tuvo una FWHM de <20 μm, lo cual significa que se obtiene una distribución del tamaño de partícula muy homogénea del primer y segundo material de carga. Por lo tanto, el Ejemplo 2 (muestra 6) confirma que el proceso de la presente invención permite la fabricación de materiales de carga floculados que tienen una distribución del tamaño de partícula homogénea y mono-modal en el significado de la presente invención.

25

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de partículas de carga floculadas, que comprende las etapas de

5 a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas comprendiendo cada una de ellas al menos un material de carga, **caracterizado por que**

i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo de floculación A, y

10 ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo de floculación B el cual es diferente del aditivo de floculación A, y

iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es diferente, y

15 b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) juntándolas para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1,

**caracterizado por que** la etapa b) se lleva a cabo juntando la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 simultáneamente.

20 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la viscosidad Brookfield de la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 y/o la suspensión acuosa SM es menor que 5.000 mPa·s a 25 °C, preferiblemente menor que 1.000 mPa·s a 25 °C, y más preferiblemente entre 10 y 200 mPa·s a 25 °C.

25 3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un aditivo de floculación A es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en almidón catiónico, poliaminas, polietileniminas, poli(acrilamidas, amina-amida catiónica, resinas de epíclorohidrina, cloruro de polidialildimetilamonio, guar catiónico y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el al menos un aditivo de floculación A es almidón catiónico.

30 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un aditivo de floculación B es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en carboximetilcelulosa, almidón aniónico, guar aniónico, goma de xantano aniónico y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el al menos un aditivo de floculación B es carboximetilcelulosa aniónica.

35 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la suspensión acuosa SM es cizallada durante y/o después de la etapa de proceso b), preferiblemente en al menos dos etapas a diferentes velocidades de cizallamiento, y más preferiblemente en al menos dos etapas a diferentes velocidades de cizallamiento, donde la primera velocidad de cizallamiento es más baja que la segunda velocidad de cizallamiento.

40 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un material de carga se selecciona del grupo que consiste en un material que comprende carbonato de calcio como carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado, talco, arcilla, dolomita, mármol, dióxido de titanio, caolín, sílice, alúmina, mica, trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio, pigmentos plásticos, un material híbrido que comprende una carga orgánica y una composición química inorgánica y mezclas de los mismos, preferiblemente el al menos un material de carga es carbonato de calcio precipitado.

45 7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y el al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es diferente y el al menos un material de carga se selecciona del grupo que consiste en un material que comprende carbonato de calcio como carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado, talco, arcilla, dolomita, mármol, dióxido de titanio, caolín, sílice, alúmina, mica, trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio, pigmentos plásticos, y mezclas de los mismos, preferiblemente el material de carga en la primera suspensión S1 es carbonato de calcio molido y el material de carga en la segunda suspensión S2 se selecciona de carbonato de calcio precipitado y/o arcilla.

50 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido del al menos un aditivo de floculación A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso y lo más preferiblemente de 3 a 5 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el contenido del al menos un aditivo de floculación B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.

55 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido

- 5 del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 es de 1 a 85 % en peso, preferiblemente de 15 a 65 % en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y el contenido del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es de 1 a 85 % en peso, preferiblemente de 15 a 65 % en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.
- 10 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es entre 99:1 y 1:99, preferiblemente entre 95:15 y 5:85, lo más preferiblemente entre 70:30 y 30:70.
- 15 11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM obtenida después de la etapa de proceso b) es de 1 a 75 % en peso, preferiblemente de 2 a 60 % en peso, y lo más preferiblemente de 5 a 35 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa SM.
- 20 12. Un proceso para la preparación de un papel soporte que comprende las etapas a) y b) del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** la suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas obtenidas después de la etapa de proceso b) se combina en una etapa adicional c) con fibras sintéticas y/o naturales, y la suspensión resultante SMF se somete a una etapa de desecación d) para obtener un papel soporte.
- 25 13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la etapa de desecación d) se lleva a cabo en un tamiz, preferiblemente a través de una caja de alimentación de una máquina de fabricación de papel.
- 30 14. La suspensión de partículas de carga floculadas **caracterizada por que** las partículas de carga tienen una distribución del tamaño de partícula mono-modal y una polidispersidad del tamaño de partícula definida en volumen expresada como anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM) menor que 45  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula medio determinado en volumen ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ .
15. Uso de una suspensión de partículas de carga floculadas de acuerdo con la reivindicación 14 en aplicaciones de revestimiento de papel y/o de extremo húmedo del papel, preferiblemente en aplicaciones de extremo húmedo del papel con un alto contenido de carga, o para papel para cigarrillos.

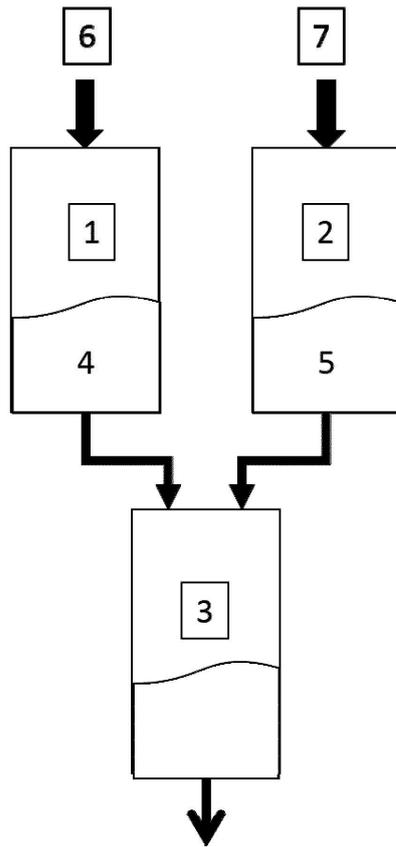


Fig. 1

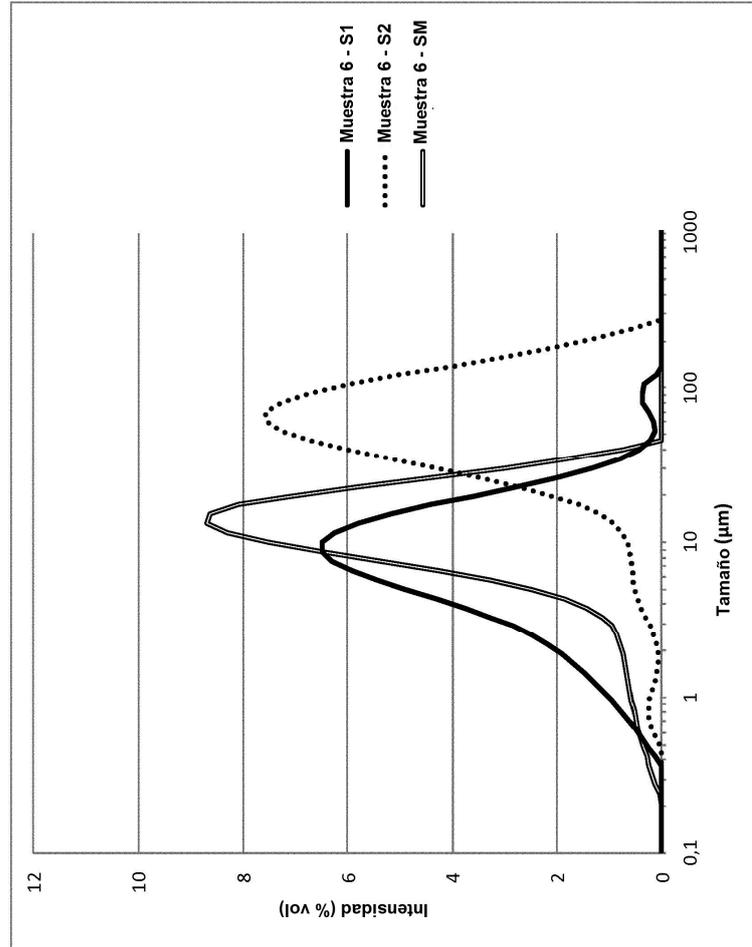


Fig.2

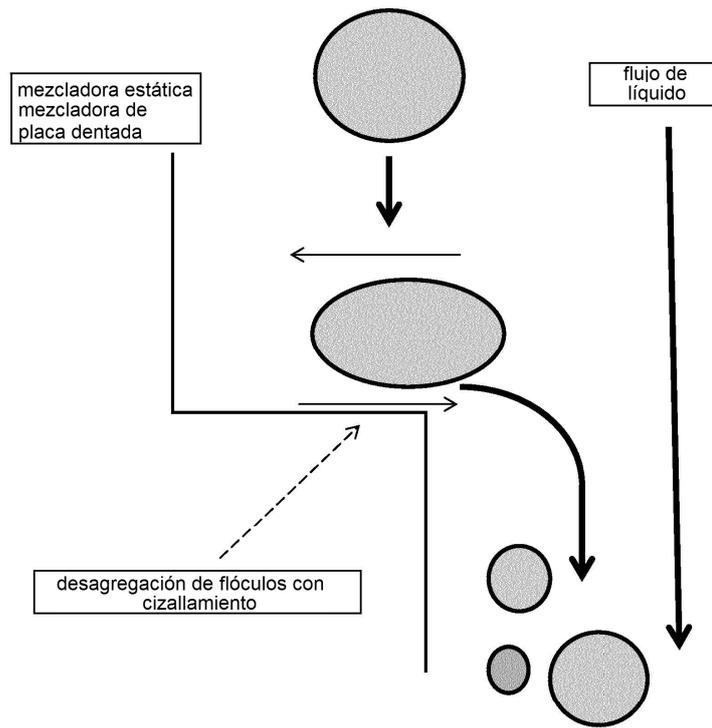


Fig. 3