

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 195**

51 Int. Cl.:

C08K 3/26 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

D21H 21/52 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2008 PCT/EP2008/057362**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2008 WO09000659**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2008 E 08774072 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2160497**

54 Título: **Preparación de dispersiones de estuco de color**

30 Prioridad:

22.06.2007 EP 07110917

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

09.05.2019

73 Titular/es:

**ALPHA CALCIT FÜLLSTOFF GESELLSCHAFT
MBH (100.0%)**

**Otto-Hahn-Strasse 9-11
50997 Köln, DE**

72 Inventor/es:

MÜNCHOW, DIETER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 712 195 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

Preparación de dispersiones de estuco de color

5 Es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de dispersiones de estuco para emplear en la industria de papel mediante molienda conjunta de carbonato de calcio natural (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC), a las dispersiones de estuco obtenidas de esta manera, así como al uso de las dispersiones de estuco para la preparación de estuco.

10 La publicación WO 98/01621 describe un procedimiento para la volver a usar materiales de relleno y pigmentos de estuco de la fabricación de papel, cartulina y cartón. El objeto de la publicación es un procedimiento para volver a usar materiales de relleno y pigmentos de estuco de la fabricación de papel, cartulina y cartón a partir de lodos de aguas residuales de las aguas servidas de plantas de estucos, plantas para destintado, plantas purificadoras de servicio interno o equipos de separación, así como el uso de una lechada de pigmento que se obtiene de esta manera para la preparación de un estuco para la industria de papel y/o para el empleo masivo en la fabricación de papel. Un elemento esencial consiste en un procedimiento para volver a usar materiales de relleno y pigmentos de estuco de la fabricación de papel, cartulina y cartón a partir de lodos de aguas residuales de las aguas servidas de plantas de estucos, plantas de destintado, plantas clarificadoras de servicio interno o equipos de separación, que se caracteriza porque los lodos que contienen material de relleno y estuco de pigmento se someten a mezcla y posteriormente a molienda con pigmento recién hecho y/o material de relleno recién hecho en forma de polvo para obtener una lechada que contiene pigmento recién hecho y/o material de relleno recién hecho.

20 En la publicación WO 02/090651 A1 se describe un procedimiento para volver a usar materiales de desecho de la fabricación de papel, cartulina y cartón, así como su uso para la fabricación de papel en una pasta de papel o como estuco para la industria de papel.

25 En la publicación WO 2005/111153 A1 se describen pigmentos y materiales de relleno inorgánicos con superficie modificada. El objeto de la publicación es un procedimiento de pigmentos y materiales de relleno inorgánicos con superficie modificada de tamaño de grano deseado el cual se caracteriza porque se muelen al tamaño deseado empleando dispersiones poliméricas, en cuyo caso los materiales de relleno y/o los pigmentos se ponen en contacto con adyuvantes de molienda y/o agentes de dispersión (sustancia activa) conocidos per se en una cantidad de 0,1 a 2,0 % en peso, con respecto a los materiales de relleno o a los pigmentos; los materiales de relleno y los pigmentos obtenidos de esta manera y su uso para la fabricación de pinturas de dispersión, adhesivos, recubrimientos o estucos para la industria de papel, principalmente de estucos para diferentes segmentos tales como impresión en prensa plana, impresión en rotativa, impresión en huecograbado, cartón y papeles especiales.

30 En las publicaciones EP 1 764 345 A1, EP 1 764 346 A1 y EP1 764 347 A1 se describe un procedimiento para la molienda conjunta de carbonato de calcio natural (GCC) y carbonato precipitado (PCC), así como los productos que se obtienen de esta manera y su uso. Los productos que se obtienen se caracterizan por diferentes parámetros tales como la superficie ET, la definición de las esferas de molienda usadas y el llamado factor de pendiente.

35 En la industria de papel es conocido el empleo de carbonato de calcio como componente para la pasta de papel, así como el estuco para mejorar tanto las propiedades de capacidad de impresión, como también las propiedades ópticas del producto final como brillo, opacidad y claridad. Como se sabe, el carbonato de calcio existe en dos tipos diferentes, o sea en forma de carbonato de calcio molido o natural, que habitualmente se denomina GCC, y como carbonato de calcio sintético o precipitado, que habitualmente se denomina PCC.

40 GCC es un carbonato de calcio que se obtiene de fuentes naturales. Particularmente, aquí pueden mencionarse piedra caliza, mármol o creta. Este GCC se lleva al tamaño de partícula deseado de manera habitual mediante molienda. Por el contrario, PCC es un material sintético que habitualmente se obtiene en suspensión acuosa a partir de hidróxido de calcio mediante una reacción de precipitación en presencia de dióxido de carbono. Las propiedades de cristallita de GCC y PCC se diferencian ostensiblemente, tal como se conoce de la publicación EP 1 764 345 A1. Aquí también se hace referencia a otro estado de la técnica que examina las diferencias entre GCC y PCC.

45 El núcleo esencial de las tres publicaciones EP mencionadas y del estado de la técnica allí mencionado, principalmente de la publicación EP 0894836 A1, es la molienda conjunta de GCC y PCC en una lechada acuosa que, aparte de agua y de los dos bicarbonatos de calcio, también contiene opcionalmente agente dispersante. La característica esencial de las publicaciones antes mencionadas es la preparación de un pigmento que contiene carbonato de calcio con una distribución definida de tamaños de partícula.

De esta manera, en la publicación EP 0894836 A1 se indica una distribución de tamaños de partícula y una molienda en la que 80 a 99 % en peso deben ser de menos de 2 μm , 50 a 90 % en peso deben ser de menos de 1 μm y 0 a 10 % en peso deben ser de menos de 0,2 μm .

55 En las publicaciones EP 1 764 345 A1, EP 1 764 346 A1 y EP 1 764 347 A1 la distribución de tamaños de partícula se define en el sentido que esta debe tener una fracción de partículas de menos de 1 μm en más de 80 %,

principalmente más de 85 %, más preferiblemente en más de 90 % y todavía más preferiblemente de 95 %. Debido a este tamaño de partícula muy pequeño de menos de 1 μm , este material es menos adecuado como estuco ya que las partículas pequeñas de material de relleno se difunden a la pasta de papel al aplicarse sobre el papel y de esta manera pueden contribuir sólo en una pequeña parte al mejoramiento de las propiedades ópticas del papel.

- 5 Por el contrario, el objetivo de la presente invención consiste, con ayuda de un nuevo procedimiento, en proporcionar dispersiones de estuco para el uso en la industria papelera mediante molienda conjunta de carbonato de calcio natural (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC) que frente al estado de la técnica presenten un comportamiento mejorado de la marcha en la máquina de estuco y mejores propiedades ópticas del papel.

- 10 El objetivo mencionado se logra en una primera forma de realización mediante un procedimiento para la preparación de dispersiones de estuco para emplear en la industria del papel por medio de molienda conjunta de carbonato de calcio natural (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC) que se caracteriza porque se muele conjuntamente GCC pulverulento con una lechada que contiene 5 a 70 % en peso de PCC para obtener una distribución de tamaños de partícula del carbonato de calcio de al menos 90 % en peso inferiores a 5 μm , de al menos 70 % en peso inferiores a 2 μm y al menos 20 % en peso inferiores a 1 μm con un peso promedio de los tamaños de partículas en el intervalo de 0,7 a 3 μm .

- 15 Con la ayuda de la presente invención, es decir moliendo conjuntamente, fue posible reducir casi arbitrariamente o incluso eliminar completamente los puntos débiles de uno de los componentes (GCC o PCC) gracias a las virtudes del otro componente (PCC o GCC). Esto es válido principalmente para la viscosidad a alto cizallamiento (high-shear), las fugas, la presión de la cuchilla, el desarrollo del brillo, el consumo de tintas de impresión, la opacidad y la aptitud para impresión en huecograbado. El uso de GCC pulverulento durante la fabricación de estuco permite un procedimiento económico en la preparación de PCC puesto que la concentración/el secamiento, que son extremadamente costosos en términos de energía y que habitualmente son requeridos en el caso de emplear PCC, pueden suprimirse más o menos completamente. De manera conocida, las lechadas de PCC habituales se obtienen durante la precipitación en un orden de magnitud de 10 a 20 % en peso de PCC y, por lo tanto, para el empleo en estucos usuales tienen que concentrarse a 60 a 75 % en peso. Con esto se requiere un consumo de energía extremadamente alto. Por otra parte, gracias al empleo de GCC pulverulento según la invención se disminuye drásticamente el consumo de energía, puesto que dependiendo de los requisitos correspondientes puede suprimirse, parcial o completamente, la concentración/el secamiento de lechadas de PCC.

- 20 Según la invención, el comportamiento de marcha en la máquina de estuco se ha investigado por medio de los datos de viscosidad. Se estableció que la presión de compresión de la cuchilla al emplear PCC solo es muy alta, mientras que el GCC solo requiere una presión más baja de compresión. Al emplear molindas conjuntas de PCC y GCC esta presión necesaria de la cuchilla se vuelve un poco más alta, aunque no cambie esencialmente de aquella que se requiere para GCC solo.

- 25 Debido a la estructura cristalina especial de PCC, este se emplea frecuentemente en la pasta de papel, mientras que GCC da como resultado una ocupación excelente de la superficie y, por consiguiente, se emplea de manera preponderante en estucos. Con ayuda de la presente invención fue posible encontrar que las lechadas de PCC y GCC molidos conjuntamente representan un mejoramiento ostensible frente a los materiales de partida.

La viscosidad a alto cizallamiento, que al causarse por el empleo de PCC solo es muy alta, se desplaza mediante combinaciones de PCC y GCC molidos conjuntamente hacia la región de GCC solo.

- 30 De manera conocida, PCC solo da como resultado los valores más altos del desarrollo de brillo, mientras que GCC solo provoca un brillo más bajo. Las combinaciones según la invención de GCC y PCC molidos conjuntamente se encuentran en el desarrollo de brillo en un punto intermedio.

- 35 Al consumir tintas de impresión se sabe que GCC solo representa el consumo más alto, mientras que PCC solo representa el consumo más bajo. Según la invención se ha establecido que el consumo de impresión de lechadas de PCC y GCC conjuntamente molidos es solamente un poco más alto que el de PCC solo.

Por el estado de la técnica se sabe que el GCC solo da los valores más bajos para la opacidad, en tanto que el PCC solo da los valores más altos. Las combinaciones de GCC y PCC molidos en conjuntamente según la invención resultan mejor en relación con la opacidad que el GCC solo.

- 40 En el caso de aptitud para la impresión en huecograbado, se investiga la cantidad de fallos de impresión. El GCC solo habitualmente proporciona la cantidad mayor de fallos, mientras que el PCC solo proporciona la cantidad más baja de fallos. La combinación conjuntamente molida según la invención es ostensiblemente mejor que GCC solo.

Los productos conjuntamente molidos, preparados según la invención, podrían designarse como combicarbonatos. La combinación abre una flexibilidad amplia y la posibilidad de la fabricación de productos hechos a la medida con un perfil de propiedades tan bueno como sea posible, directamente en el sitio.

- 55 El concepto de molienda podría variar, por ejemplo, en cuanto a lo siguiente:

ES 2 712 195 T3

A: PCC tipo X + GCC Callicell® 30,

B: PCC tipo Y + GCC Callicell® 30,

C: PCC tipo X/Y + Callicell® 30 + rechazos de estucos o de limpiadores

5 El perfil de propiedades de PCC-GCC molidos conjuntamente en combinaciones es mejor que las mezclas de PCC-GCC y todavía se puede optimizar más suministrando rechazos de estucos y limpiadores.

En particular fue posible mejorar las siguientes propiedades de estucos y pinturas, tal como sigue:

A) comportamiento de marcha (runnability) con 2 µm

A1) presión de cuchilla/presión de compresión de hoja (calificación respectivamente: alta presión = mal (6), baja presión = bien (1))

10

a) Calidad final: estuco de cubierta, pigmento 90 % < 2 µm

	a 900m/min Velocidad de estuco	Calificación
1	Estándar	1
3	PCC solo	5
2	PCC + GCC (75+25) molidos conjuntamente	1,5
4	PCC + GCC (75+25) mezclados	2,5

Calidad final: estuco preliminar, pigmento 60 % < 2 µm

	a 1400m/min Velocidad de estuco	Calificación
1	Estándar	1
4	PCC solo	3
3	PCC + GCC (75+25) molidos conjuntamente	2
2	PCC + GCC (25+75) molidos conjuntamente	1-2
6	PCC + GCC (75+25) mezclados	1-2

A2) "Bleeding" [o fuga] = formación de estalagmitas (calificación respectivamente: ninguna = calificación 1, muy fuerte = calificación 6)

a) Calidad final: estuco de cubierta, pigmento 90 % < 2 µm

	a 800m/min Velocidad de estuco	Calificación
1	Estándar	1/1,5
3	PCC solo	1,5/1,5
2	PCC + GCC (75+25) molidos conjuntamente	1/1
4	PCC + GCC (75+25) mezclados	1/1

15

b) Calidad final: estuco preliminar, pigmento 60 % < 2 µm

	a 1400m/min Velocidad de estuco	Calificación
1	Estándar	1/1
4	PCC solo	6/6
3	PCC + GCC (75+25) molidos conjuntamente	1/1
2	PCC + GCC (25+75) molidos conjuntamente	1/1
6	PCC + GCC (75+25) mezclados	1,5/2

A3) viscosidad viscosidad a alto cizallamiento [high-shear] -> viscosímetro capilar fuerzas de cizalla 360.000 -> 1.500.000 1/s

a) calidad final: estuco preliminar/mate, pigmento 60 % <2 µm	Intervalo de viscos. mPa*s
Comparación de los estucos	
No.6 100 % Estándar GCC 60	35-25
No.9 100 % PCC tipo X	70-77
No.7 25 %PCC tipo Y + 75 %GCC-> molidos conjunt.	26-31
No.8 75 %PCC tipo Y + 25 %GCC -> molidos conjunt.	34-41
No.10 25 %PCC tipo X + 75 %GCC -> mezclados	30-38
No.11 25 %PCC tipo Y + 75 % GCC -> mezclados	30-38

No. 6 GCC solo: (No. 9) viscosidad muy baja

20 No. 9 PCC solo: viscosidad muy alta

No. 10 y 11: en mezclas de PCC/GCC disminuye la viscosidad

ES 2 712 195 T3

(No No. 7 la viscosidad sigue reduciéndose gracias a la molienda conjunta de PCC/GCC

b) Calidad final para estuco de cubierta, pigmento 90 % < 2 µm
Comparación de los estucos

		Intervalo de visc. mPa•s
No. 2	100 % Estándar GCC 90	26-34
No. 4	100 % PCC tipo Y	52-61
No. 3	75 % PCC tipo X + 25 % GCC, molidos conjuntamente	28-32
No. 5	75 % PCC tipo X + 25 % GCC, mezclados	47-54

Mezclando PCC y GCC la viscosidad se reduce de manera insignificante en comparación con PCC solo.

Moliendo conjuntamente, sólo con una fracción de 25 % de GCC se disminuye ostensiblemente la viscosidad y prácticamente al nivel de GCC solo.

5 B) capacidad de satinado -> desarrollo de brillo medido "on-line" en la calandria, indicaciones en %

Calidad final: estuco de cubierta. Pigmento 90 % < 2 µm
a 12g/m² aplicación de estuco

		Brillo %
1	Estándar	37/40
4	PCC solo	64/65
3	PCC + GCC (75+25) molidos conjuntamente	47/52
2	PCC + GCC (25+75) molidos conjuntamente	40/43
6	PCC + GCC (25+75) mezclados	40/43

C) consumo de tintas de impresión para obtener intensidad de color = en el ejemplo de la 1. imprenta

a) calidad final: estuco preliminar y mate = pigmento 60 % < 2 µm a 15 y a 12 g/m² de aplicación de estuco

		Velocidad del rodillo de pintura %
1	Estándar	18/20
4	PCC solo	12/13
3	PCC + GCC (75+25) molidos conjuntamente	15/18
2	PCC + GCC (25+75) molidos conjuntamente	16/18
6	PCC + GCC (25+75) mezclados	18/18

D) opacidad (intensidad de cubierta en %)

10 Calidad final: estuco preliminar y mate, pigmento 60 % < 2 µm a 12 y 15 g/m² aplicación de estuco

		Opacidad %
1	Estándar	91/91,5
4	PCC solo	92,7/93,3
3	PCC + GCC (75+25) molidos conjuntamente	91,7/92,3
2	PCC + GCC (25+75) molidos conjuntamente	91,6/92,0
6	PCC + GCC (25+75) mezclados	91,0/91,3

E) aptitud de impresión en huecogrado

Fueron contados los llamados "missing dots" (m.d.) [puntos perdidos], es decir sitios de fallo en la impresión sobre una superficie determinada

Calidad final: estuco mate, pigmento 60 % < 2 µm

		Cantidad de m.d.
1	Estándar	43
4	PCC solo	14
3	PCC + GCC (75+25) molidos conjuntamente	32
2	PCC + GCC (25+75) molidos conjuntamente	34
6	PCC + GCC (25+75) mezclados	42

15 Ventajas de la molienda conjunta de lechada de PCC con GCC pulverulento en referencia a la preparación de suspensiones de pigmento altamente concentradas:

en la industria papelera se exigen estucos con contenidos de sólidos tan altos como sean posibles hasta de 68 % en peso para tener que emplear tan poca energía como sea posible para el secado del estuco. Puesto que los aglutinantes y otros aditivos de estuco presentan contenidos secos de máximo 50 % en peso y notablemente menos,

las suspensiones de pigmento tienen que prepararse con concentraciones muy altas de colorante que habitualmente alcanzan 75 a 78 % en peso en el caso de lechadas de carbonato de calcio de GCC.

5 Por esto, en la preparación de mezclas de lechadas de GCC y PCC, ambos componentes tendrían que presentar este alto contenido seco. Las lechadas se obtienen habitualmente sólo con un máximo de 20 % de contenido seco y, por lo tanto, tiene que concentrarse de una manera complicada.

Por el contrario, en la molienda conjunta de polvos de GCC con lechada de PCC, los contenidos secos de las lechadas de PCC pueden ser ostensiblemente más bajos.

10 El contenido de sólidos/secos necesario de las lechadas de PCC en el procedimiento de molienda conjunta depende naturalmente de la proporción de empleo entre GCC pulverulento y lechada de PCC. Cuanto más altas son las fracciones de GCC pulverulento, más bajo puede ser el contenido de sólidos de la lechada de PCC.

15 Si, por otra parte, la proporción entre GCC y las lechadas de PCC se desplaza, entonces se requieren concentraciones de sólidos más altas en las lechadas de PCC. De manera particularmente preferida se emplean una lechada de PCC-GCC que contiene sólo una pequeña cantidad de PCC, puesto que, de esta manera, tal como se ha descrito antes, puede ahorrarse una gran cantidad de energía para la concentración/secamiento de la lechada de PCC. Por consiguiente, en el sentido de la presente invención, de manera particularmente preferida se emplean lechadas de PCC-GCC que contienen 5 a 70 % en peso, principalmente 10 a 40 % en peso, de modo particularmente preferido 10 a 25 % en peso de PCC.

20 Para que las suspensiones de pigmentos puedan tener acceso directo en la industria papelera, el contenido de sólidos de las suspensiones debería moverse en el marco que se ve cubierto también por suspensiones de pigmentos del estado de la técnica. Por lo tanto, en el sentido de la invención particularmente se prefieren moler conjuntamente suspensiones de pigmentos con un contenido de sólidos de al menos 50 % en peso, principalmente de al menos 60 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos 70 % en peso. Si el contenido de sólidos de las suspensiones es demasiado bajo, entonces los tiempos de circulación son por lo general demasiado largos ya que se efectúa demasiado poco rendimiento energético en las partículas individuales.

25 Además de GCC y PCC, adicionalmente pueden emplearse en el estado de la técnica pigmentos recién hechos y/o materiales de relleno recién hechos que sean conocidos. De modo particularmente preferido en el sentido de la presente invención, para la molienda conjunta se toman en consideración caolín, silicatos y oxihidratos de aluminio sintéticos y/o naturales, blanco satén, dolomita, mica, escamas metálicas, principalmente de aluminio, filosilicatos, principalmente bentonita, rutilo, hidróxido de magnesio, yeso, talco, óxido de aluminio, dióxido de titanio, silicato de calcio, así como otras piedras y tierras respectivamente solas o sus mezclas.

30 En otra forma de realización de la presente invención, durante la molienda conjunta, además de los pigmentos, también se emplean dispersiones poliméricas. El empleo de dispersiones poliméricas correspondientes es conocido, por ejemplo, por la publicación WO 2005/111153. En el marco de la presente invención, estas dispersiones poliméricas también muestran la propiedad de que no conducen a una pegadura o aglomeración de las partículas de estuco, sino que también aquí, aparentemente, forman una película fina sobre la superficie de los pigmentos que presenta una adhesión mucho mejor entre sí y con el sustrato, por ejemplo, fibras en la industria papelera. La procedencia de estas dispersiones poliméricas puede ser en este caso de nuevos materiales de aplicación, aunque también de lodos de aguas residuales.

35 Al aplicar las suspensiones de estuco en la fabricación de papel, habitualmente una elevada fracción del aglutinante migra a la superficie del papel. Una gran parte del aglutinante penetra en el papel crudo antes de que se produzca la formación de película. La capa superior de estuco se vuelve deficiente de aglutinante y se producen las llamadas peladuras. Sin embargo, si el aglutinante polimérico se muele conjuntamente con los estucos, no se presenta la migración del aglutinante, o se presenta solamente en menor medida; es decir que la firmeza para la impresión de offset (resistencia contra peladuras) es más alta porque no se pierde nada (o poco) de aglutinante debido a la penetración.

40 Dispersiones poliméricas en el sentido de la presente invención comprende todas las dispersiones (látex) de polímeros naturales y/o sintéticos finamente distribuidos, principalmente con un tamaño de partícula de 0,05 a 6 µm. Habitualmente estas se presentan en forma de dispersiones acuosas, menos frecuentemente no acuosas. Por consiguiente, se incluyen dispersiones de polímeros como (látex de caucho) natural y caucho sintético (látex sintético), así como también de resinas sintéticas (dispersiones de resinas sintéticas) y plásticos (dispersiones de plásticos) como polímeros, policondensados y compuestos de poliadición, principalmente con base en poliuretano, estireno/butadieno, estireno/ácido acrílico o acrilatos, estireno/butadieno/ácido acrílico o acrilato, así como acetato de vinilo/ácido acrílico o acrilatos y dispersiones que contienen acrilonitrilo.

45 Tales dispersiones se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo las denominaciones de producto Basonal®, Acronal® y Styronal® como aglutinantes para la industria de pinturas de dispersión y también para estucado de papel y cartón. Estas dispersiones poliméricas se incorporan en el estado de la técnica sin cizallamiento por agitación a las lechadas de material de relleno o de pigmento que habitualmente se ajustan desde neutras hasta alcalinas, sin que aquí ocurra un cambio del tamaño de grano de las partículas de material de relleno o de las

- partículas de pigmento. Sin embargo, en el sentido de la presente invención éstas se ponen en contacto directo con los pigmentos inorgánicos mediante la acción de fuerzas de presión y cizalla. Por la acción de fuerzas de presión y cizalla al moler, se obtienen pigmentos inorgánicos con superficie modificada que presentan un efecto mejorado de aglutinamiento en comparación con el estado de la técnica. Particularmente se prefiere en el sentido de la presente invención moler en húmedo los pigmentos inorgánicos en presencia de dispersiones poliméricas a los tamaños de grano deseados. De esta manera, en el caso de materiales de relleno o de pigmentos blancos, es posible preparar una gran variación de la distribución de blancura y de tamaño de los pigmentos, en cuyo caso esta variación puede controlarse principalmente mediante el tipo y la duración de la molienda.
- La cantidad de las dispersiones poliméricas que se pone en contacto con los pigmentos inorgánicos tiene una importancia determinada. De esta manera, en el sentido de la presente invención, particularmente se prefiere poner en contacto los pigmentos inorgánicos con una cantidad de 0,1 a 50, principalmente de 5 a 15 % en peso de dispersión polimérica (sólidos), respecto de la cantidad de pigmento. Las dispersiones poliméricas se presentan habitualmente en forma acuosa o no acuosa con un contenido de sólidos de 40 a 60 % en peso, principalmente de 50 % en peso.
- Además de las dispersiones poliméricas, en el sentido de la presente invención, los pigmentos inorgánicos se ponen en contacto además con agentes de dispersión o auxiliares de molienda conocidos per se, principalmente poliacrílatos. Poliacrílatos de este tipo se describen, por ejemplo, en la publicación EP 0 515 928 B1 mencionada al principio, al cual se hace referencia en todo su contenido.
- En el sentido de la presente invención se ponen en contacto los materiales de relleno o los pigmentos con la sustancia activa del agente de dispersión antes mencionado en una cantidad de 0,01 a 3,0, de modo particularmente preferido de 0,2 a 0,4 % en peso, con respecto a la sustancia sólida.
- En los lodos de aguas residuales de las aguas servidas de estucado de las plantas de papel y de destintado, plantas de servicio interno o equipos de separación, los pigmentos de estuco se presentan frecuentemente en forma aglomerada y con menor blancura, lo cual restringe o incluso hace imposible volver a usar el tratamiento de materias primas, principalmente en el estucado de papel.
- Con la ayuda de la presente invención del procedimiento antes descrito se obtiene una lechada de pigmento concentrada, definida, incluso empleando lodos de aguas residuales que pueden emplearse, por ejemplo, en la fabricación de papel, cartulina y cartón.
- Una parte o la cantidad total del agua necesaria para moler los pigmentos inorgánicos puede reemplazarse por los lodos de aguas residuales. Habitualmente, los aglomerados de pigmentos presentes en los lodos de aguas residuales no estorban, o muy poco, ya que estos se trituran en el transcurso del procedimiento de molienda hasta tamaño de grano deseados.
- Las partículas de pigmentos del todo de agua residual que se proveen para emplear como pigmento actúan en este caso como auxiliares de molienda y auxiliares de dispersión para la trituración de los aglomerados durante el procedimiento de molienda. Simultáneamente, el lodo de agua residual, incluidas las partículas cargadas, actúa como agente auxiliar de dispersión y auxiliar de molienda para los materiales de relleno y pigmentos adicionados durante el procedimiento de molienda, de modo que las cantidades habituales de aglutinantes, auxiliares de dispersión y auxiliares de molienda pueden disminuirse según la invención.
- Por consiguiente, según la invención particularmente se prefiere ajustar el lodo de aguas residuales con una concentración de sólidos de 0,02 % en peso a 60 % en peso, principalmente 1 % en peso a 30 % en peso para la mezcla y molienda subsiguiente con dispersión polimérica, pigmento recién hecho o material de relleno recién hecho en forma de polvo o lechada que contiene pigmento fresco y/o material de relleno fresco. En el caso de una concentración demasiado baja, el procedimiento de uso repetido se vuelve antieconómico.
- En los lodos de aguas residuales de la industria papelera, la proporción de los materiales de rellenos y/o pigmentos a fibras puede variar en una gran amplitud de banda. En el sentido de la presente invención particularmente se prefiere emplear lodos de aguas residuales con una concentración opcionalmente enriquecida de materiales de relleno y/o pigmentos, la cual se encuentra en el intervalo de 1 % en peso a 80 % en peso, principalmente 20 % en peso a 60 % en peso con respecto al contenido de sólidos. De esta manera, la fracción de fibras, por un lado, o la fracción de material de relleno y/o de pigmento, por otro lado, puede variar, por ejemplo, desde 2 a 98 % en peso o 98 a 2 % en peso. En la industria papelera, según la invención, también pueden emplearse obviamente lodos de aguas residuales libres de fibras.
- A manera de ejemplo aquí se explicarán las composiciones preferidas de diferentes lodos de aguas residuales o aguas servidas. Preferentemente, el agua servida de la producción comprende 0,5 a 5 % en peso, principalmente 2,5 % en peso de pérdida de materia ante una demanda de agua fresca especial de 10 a 100 l/kg, principalmente 20 l/kg. La concentración de los lodos de agua residual es preferentemente de 0,02 a 5,0, principalmente de 1,5 % en peso. En el sentido de la invención aquí se prefiere particularmente una proporción cuantitativa entre la fracción de fibras y la fracción del material de relleno y/o pigmento de 20 a 80 % en peso, o de 80 a 20 % en peso,

principalmente de fibras a pigmento en proporción de 40 a 60 % en peso de un agua servida de la fabricación de papel.

5 Esto permite una reacción flexible y rápida a los requisitos de calidad y de fabricación, por ejemplo, de las diferentes materias primas de papel para la pasta de papel, los materiales de relleno o pigmentos o lechadas para el estuco preliminar, el estuco de cubierta y el estuco sencillo o la pigmentación sola, así como la mezcla con otros materiales de relleno o pigmentos.

En el sentido de la presente invención es posible emplear aditivos conocidos como agentes de humectación, agentes de estabilización, auxiliares de molienda y auxiliares de dispersión durante la mezcla y/o la molienda de los materiales de relleno y pigmentos inorgánicos.

10 Las lechadas de pigmento obtenibles con ayuda de la presente invención pueden emplearse ventajosamente en la industria papelera, principalmente para la preparación de un estuco para el estucado de papel o en la pasta de papel. Particularmente se prefiere el uso para la preparación de una lechada de pigmento de estuco para papel de impresión offset. Además, las lechadas según la invención también son adecuadas para la preparación de un estuco para papeles de peso ligero, estucados, principalmente incluso a alta velocidad de aplicación, así como para la
15 fabricación de papeles de impresión offset con rodillos, principalmente para la fabricación de papeles estucados, de peso ligero, para impresión offset con rodillos, el estucado de cartón y papel especial, tales como etiquetas, tapices, papel crudo de silicona, papeles para auto copiar sin carbón, papeles para embalar, así como la entremezcla en el caso de papeles para impresión en huecograbado. En este sentido, las lechadas de pigmentos de estuco que pueden obtenerse según la invención, principalmente aplicables en la impresión en prensa plana, principalmente
20 para el estucado sencillo en la impresión en prensa plana, estucado doble en la impresión en prensa plana: estucado preliminar en la impresión en prensa plana y estucado de cubierta en la impresión en prensa plana; -en la impresión en prensa rotativa, principalmente para el estucado sencillo en la impresión en prensa rotativa y estucado de cubierta en la impresión en prensa rotativa; -en la impresión en huecograbado, principalmente para el estucado
25 sencillo en la impresión LWC en huecograbado, estucado doble en la impresión en huecograbado: estucado preliminar en la impresión en huecograbado y estucado de cubierta en la impresión en huecograbado; -en el cartón, principalmente para el estucado de varias veces del cartón: estucado preliminar de cartón y estucado de cubierta de cartón, así como para flexo-impresión y para papeles especiales, principalmente para etiquetas y embalajes flexibles. Los materiales de relleno y pigmentos según la invención también pueden emplearse ventajosamente en
30 papel para procedimientos digitales de impresión.

El procedimiento ofrece la posibilidad de emplear las lechadas de pigmento preparada según la invención sin merma de la calidad en el caso de los papeles crudos, estucados preparados con estas y principalmente las calidades finales.

35 Condicionada por la entrada de energía, la temperatura se incrementa de manera autónoma durante la molienda conjunta. Principalmente para la formación de película de las dispersiones poliméricas particularmente se prefiere según la invención realizar la molienda conjunta a una temperatura de al menos 50 °C. La molienda conjunta se realiza preferentemente en presencia de bolas de molino con un diámetro equivalente hasta de 5 mm, principalmente en el intervalo de 0,2 mm a 2 mm. Tal como se conoce por la bibliografía, para esto son adecuadas principalmente esferas de molino de dióxido de zirconio estabilizadas con óxido de cerio y/u óxido de itrio.

40 Otra forma de realización de la presente invención se refiere a las dispersiones de estucos que pueden obtenerse con ayuda del procedimiento según la invención.

Estas dispersiones de estuco se emplean según la invención en otra forma de realización para la preparación de estucos en la industria papelera, principalmente de recubrimientos o para diferentes segmentos de la industria papelera como la impresión en prensa plana, impresión en prensa rotativa, impresión en huecograbado, cartón y
45 papeles especiales.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dispersiones de estuco para emplear en la industria papelera mediante la molienda conjunta de carbonato de calcio natural (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC), **caracterizado porque** se muele conjuntamente GCC pulverulento con una lechada que contiene del 5 al 70 % en peso de PCC para obtener una distribución de tamaños de partícula del carbonato de calcio de al menos el 90 % en peso inferior a 5 μm , al menos el 70 % en peso inferior a 2 μm y al menos el 20 % en peso inferior a 1 μm con un peso promedio de los tamaños de partícula en el intervalo de 0,7 a 3 μm .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea una lechada que contiene PCC, la cual contiene del 10 al 40 % en peso, principalmente del 10 al 25 % en peso de PCC.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se muele conjuntamente una dispersión de estuco con un contenido de sólidos de al menos el 50 % en peso, principalmente de al menos el 60 % en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la molienda conjunta se realiza en presencia de caolín, silicatos y oxihidratos de aluminio sintéticos y/o naturales, blanco satén, dolomita, mica, escamas metálicas, principalmente de aluminio, filosilicatos, principalmente bentonita, rutilo, hidróxido de magnesio, yeso, talco, óxido de aluminio, dióxido de titanio, silicato de calcio, así como otras piedras y tierras, en cada caso solos o sus mezclas.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** durante la molienda conjunta se emplean dispersiones poliméricas que contienen resinas que se seleccionan a partir de caucho natural, caucho sintético, resinas sintéticas y plásticos, principalmente a base de poliuretano, estireno/butadieno, estireno/ácido acrílico o acrilatos, estireno/butadieno/ácidos acrílico o acrilatos, así como acetato de vinilo/ácido acrílico o acrilatos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la molienda conjunta se realiza en presencia de lodos de agua residual que contienen pigmentos de estuco, las aguas servidas de estucado, plantas de destintado, plantas clarificadoras de servicio interno o equipos de separación de fábricas de papel, de pinturas, de adhesivos y otras.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la molienda conjunta se realiza a una temperatura de al menos 50 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la molienda conjunta se realiza en un molino de esferas vertical.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la molienda conjunta se realiza en presencia de esferas de molienda con un diámetro equivalente de hasta de 5 mm, principalmente en el intervalo de 0,2 mm a 2 mm.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** se emplean esferas de molienda hechas de óxido de zirconio que presentan principalmente un contenido de óxido de itrio y/u óxido de cerio.
11. Dispersión de estuco que puede obtenerse según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Uso de las dispersiones de estuco según la reivindicación 11 para la preparación de estucos en la industria papelera, principalmente de recubrimientos o para segmentos diferentes de la industria papelera, como la impresión en prensa plana, impresión en prensa rotativa, impresión en huecograbado, cartón y papeles especiales.