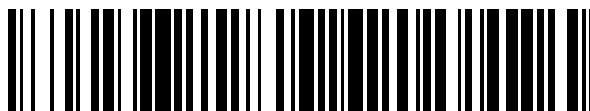


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 912**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2004 PCT/IB2004/000773**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2004 WO04083316**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2004 E 04721248 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 1603977**

54 Título: **Nuevo pigmento mineral que contiene carbonato de calcio, suspensión acuosa que lo contiene y sus utilizaciones**

30 Prioridad:

18.03.2003 FR 0303281

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

23.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK;
BURI, MATTHIAS y
BLUM, RENE, VINZENZ**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 912 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

Nuevo pigmento mineral que contiene carbonato de calcio, suspensión acuosa que lo contiene y sus utilizaciones

La presente invención se refiere al sector técnico de las cargas minerales y se refiere principalmente a los pigmentos minerales tales como los definidos en la reivindicación 1, utilizados en las aplicaciones papeleras, tales como la carga de masa y/o el estucado del papel, y más especialmente del papel soporte de impresión, en particular la impresión offset, y más especialmente la impresión digital como la impresión por chorro de tinta y/o láser y sus mejoras por tratamientos apropiados en estucado y/o en masa a fin de mejorar principalmente la imprimabilidad de los papeles estucados y/o sin estucar, y/o la aptitud de la tinta para no traspasar el papel habitualmente denominado en el sector del papel "ink stricke through" así como la aptitud de la tinta para no ser vista en el reverso del papel, aptitud también habitualmente denominada en el sector del papel "ink show through" y/o aún con el fin de reducir las rebabas de tinta durante la impresión por chorro de tinta.

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un pigmento mineral tal como el definido en la reivindicación 9.

Según la invención, este pigmento mineral eventualmente se puede poner en suspensión acuosa mediante un electrolito aniónico para obtener una suspensión aniónica acuosa de carga que contiene un producto formado *in situ* por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado *in situ* y/o procedente de una alimentación externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio.

Esta suspensión acuosa aniónica contiene eventualmente uno o varios electrólitos aniónicos como por ejemplo uno o varios dispersantes.

Según la invención, este pigmento mineral se puede poner eventualmente en suspensión acuosa mediante un electrolito catiónico para obtener una suspensión catiónica acuosa de carga que contiene un producto formado *in situ* por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado *in situ* y/o procedente de una alimentación externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos un sílice sintético y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio.

Según la invención, este pigmento mineral se puede poner eventualmente en suspensión acuosa mediante un electrolito aniónico débil para obtener una suspensión acuosa aniónica débil de carga que contiene un producto formado *in situ* por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado *in situ* y/o procedente de una alimentación externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio.

Por último, la invención se refiere al uso de dicho pigmento mineral y/o de sus suspensiones acuosas como carga de masa en la fabricación de la hoja de papel no estucada y/o como soporte de formulación de estucado en las operaciones de tratamiento de superficie del papel y/o de estucado del papel. En último lugar, la invención se refiere al papel soporte, para impresión digital como la impresión por chorro de tinta, que contiene dicha suspensión acuosa de pigmento mineral que contiene un pigmento formado *in situ* por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado *in situ* y/o procedente de una alimentación externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio. El profesional conoce bien la incorporación de cargas o pigmentos como el carbonato de calcio en las composiciones de estucado del papel utilizadas en las técnicas de registro y de impresión por chorro de tinta con el fin de que el papel absorba rápidamente la tinta aplicada proporcionando así nitidez (sharpness) de impresión, menos rebabas, y una aptitud a no traspasar mejorada de la impresión, es decir una densidad de impresión mejorada, garantizando una impresión rápida.

También es bien conocida por el profesional la utilización del silicato de sodio para mejorar las propiedades del carbonato de calcio.

5 Por tanto, el profesional conoce la solicitud de patente WO 98/20079 que, al contrario de la presente invención propone un carbonato de calcio que contiene al menos 0,1% en peso, con relación al peso seco de carbonato de calcio, de silicato de sodio y al menos 0,1% en peso, con relación al peso seco de carbonato de calcio de un ácido débil o de alumbre y sólo enseña el tratamiento de un carbonato de calcio con silicato de sodio y un ácido denominado débil para hacer resistente dicho carbonato de calcio a los ácidos en la fabricación de los papeles neutro a débilmente ácido. Así este documento no enseña en modo alguno la solución propuesta por la presente invención para obtener las prestaciones requeridas por las nuevas técnicas de impresión del papel.

10 Asimismo, la solicitud de patente WO 95/03251, que describe una simple adición de una solución acuosa de silicato de sosa en una lechada de cal, y luego una reacción de dicha cal con gas carbónico a temperatura elevada para formar un carbonato de calcio destinado a sustituir el dióxido de titanio como carga de masa del papel, no enseña nada que pueda solucionar el presente problema.

15 Otra solicitud de patente WO 00/26305 describe la adición de silicato de sosa en una suspensión de carbonato de calcio pero sin usar donante de iones H_3O^+ y este procedimiento no permite obtener una densidad de impresión suficiente para satisfacer plenamente al usuario final.

20 Otro documento de la técnica anterior WO 01/92422, que describe un procedimiento de fabricación de un pigmento compuesto de carbonato de calcio y de silicato por adición de silicato de sodio a un carbonato de calcio precipitado al final de la precipitación del carbonato de calcio por el gas carbónico para obtener un pigmento compuesto de superficie específica BET comprendida entre 5 y 25 m^2/g , propone así el uso de un silicato soluble sin utilización de donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes, describiendo una técnica diferente que conduce a una tasa elevada de rebabas presentes en la cuchilla durante el estucado.

La enseñanza de todo este arte anterior relativo al tratamiento del carbonato de calcio por silicato de sosa no permite al profesional obtener las prestaciones requeridas por las nuevas técnicas de impresión del papel.

25 Existe por lo tanto una necesidad importante del usuario final encaminada a obtener un papel de fuerte densidad de impresión durante una impresión por chorro de tinta, es decir a obtener un papel que presenta una disminución de las rebabas de tinta y un aumento de la aptitud de la tinta para no traspasar el papel.

30 Por otra parte, el documento WO 00/39222 describe un procedimiento para formar un pigmento que permite una reducción del peso del papel para un espesor dado pero no enseña ninguna solución al problema que resuelve la presente invención es decir la mejora de las propiedades del papel consistente en una reducción de rebabas de la tinta durante la impresión de la hoja de papel que contiene el mismo pigmento en su masa y en estucado, siendo realizadas estas impresiones a las velocidades muy elevadas aplicadas en las nuevas técnicas de impresión.

35 Otro documento "Nordic Pulp and Paper Research Journal", vol. 17 n° 2/2002, págs. 119-129, que describe el control de la dinámica de absorción de la tinta acuosa en las estructuras de revestimiento pigmentado poroso para mejorar las prestaciones de impresión, muestra que el volumen del poro del revestimiento corresponde al potencial de absorción del agua procedente de las tintas, tales como las tintas de impresión digital sobre un soporte no absorbente, sin hablar, de ninguna forma, de mejorar la densidad de impresión.

40 El documento US 5 164 006 A describe un pigmento mineral que contiene partículas de carbonato de calcio natural tratadas de una solución de silicato de sodio, estando caracterizado el producto de esta reacción porque contiene de 5 a 10% en peso de dicho silicato.

45 Persiguiendo sus investigaciones para reducir las rebabas de la tinta de los papeles así como aumentar la aptitud de la tinta a no traspasar el papel habitualmente denominado en el sector del papel "ink stricke through" en la masa de la hoja con el mismo pigmento, la Solicitante ha encontrado entonces sorprendentemente que un pigmento mineral que contiene un producto formado in situ por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio, y que contiene menos de 0,1% en peso de silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio, de potasio o de litio o sus mezclas, preferentemente tal como el silicato de sodio, con relación al peso seco de carbonato de calcio, permite obtener un papel con una aptitud reducida a formar rebabas de tinta de los papeles estucados así como una mejor aptitud de la tinta a no traspasar el papel habitualmente denominado en el sector del papel "ink stricke through" en la masa de la hoja durante una impresión por chorro de tinta.

55

Por otro parte la Solicitante también ha encontrado que el pigmento mineral precitado según la invención permite mejorar en la estucadora el comportamiento de la formulación para la impresión por chorro de tinta.

Además, la Solicitante también ha encontrado que el pigmento mineral precitado según la invención permite obtener un pigmento utilizable tanto en carga de masa como en estucado y que este pigmento es independiente de los sistemas de estucado utilizados, es decir que este pigmento es utilizable tanto en una aplicación carga de masa como en una aplicación estucado utilizando indiferentemente una prensa encoladora, o un filme prensa, o una estucadora de chorro o incluso una estucadora de lámina.

La Solicitante también ha puesto a punto un procedimiento de obtención de un pigmento mineral que contiene un producto formado in situ por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio, que permite obtener un papel de fuerte densidad de impresión durante una impresión por chorro de tinta.

Por tanto, la invención tiene por objeto un pigmento mineral que contiene un producto formado in situ por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio, y que contiene menos de 0,1% en peso de silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio, de potasio o de litio o sus mezclas, preferentemente tal como el silicato de sodio, con relación al peso seco de carbonato de calcio, lo que permite obtener un papel de fuerte densidad de impresión durante una impresión por chorro de tinta.

Otro objeto de la invención se refiere a la suspensión acuosa del pigmento mineral precitado según la invención .

Otro objeto de la invención también es un procedimiento de fabricación de un pigmento mineral que contiene un producto formado in situ por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio y que contiene menos de 0,1% en peso de silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio, de potasio o de litio o sus mezclas, preferentemente tal como el silicato de sodio, con relación al peso seco de carbonato de calcio.

La invención también tiene por objeto el pigmento mineral obtenido por el procedimiento según la invención así como su aplicación como carga de masa en la fabricación de la hoja de papel y su uso en las operaciones de tratamiento de superficie del papel y/o de estucado del papel.

Por último, otro objeto de la invención es el papel para impresión por chorro de tinta que contiene el pigmento mineral según la invención.

El pigmento mineral según la invención se caracteriza en que contiene un producto formado in situ por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa, y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio, y en que contiene menos de 0,1% en peso de silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio, de potasio o de litio o sus mezclas, preferentemente tal como el silicato de sodio, con relación al peso seco de carbonato de calcio, y se caracteriza por que tiene un pH superior a 7,5 medido a 20°C.

Especialmente, el pigmento mineral según la invención está caracterizado en que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural o una mezcla de carbonato de calcio natural con talco, caolín, dióxido de titanio, óxido de magnesio o con cualquier mineral inerte con relación a donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes.

Preferentemente, seleccionaeste carbonato de calcio natural se selecciona entre un mármol, una calcita, una creta, una dolomita o sus mezclas.

También se caracteriza de manera especial en que el o los donantes de iones H_3O^+ fuertes se seleccionan entre los ácidos fuertes, o sus mezclas que generan iones H_3O^+ y son elegidos preferentemente entre los ácidos que tienen un pK_a inferior o igual a cero a $22^\circ C$ y más especialmente se seleccionan entre el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o sus mezclas y se caracterizan por que el o los donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes se seleccionan entre los ácidos que tienen un pK_a incluido entre 0 y 2,5 inclusive a $22^\circ C$ y más especialmente se seleccionan entre H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , el ácido oxálico o sus mezclas, e incluso más preferentemente entre los ácidos que forman sales de catión bivalente, como el calcio, casi insolubles en agua, es decir con una solubilidad inferior a 0,01% en masa.

El pigmento mineral según la invención se caracteriza por que tiene una superficie específica BET incluida entre $25\text{ m}^2/\text{g}$ y $200\text{ m}^2/\text{g}$ medida según la norma ISO 9277, preferentemente entre $30\text{ m}^2/\text{g}$ y $80\text{ m}^2/\text{g}$ y muy preferentemente entre $35\text{ m}^2/\text{g}$ y $60\text{ m}^2/\text{g}$ así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros, preferentemente incluido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros.

La suspensión acuosa según la invención se caracteriza en que contiene el pigmento mineral según la invención. El procedimiento de fabricación, según la invención, de un pigmento mineral en estado seco o en suspensión acuosa que contiene un producto formado in situ por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa, y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio y que contiene menos de 0,1% en peso de silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio, de potasio o de litio o sus mezclas, preferentemente tal como el silicato de sodio, con relación al peso seco de carbonato de calcio, se caracteriza por que incluye las etapas siguientes:

a) el tratamiento del carbonato de calcio en fase acuosa con el o los donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y el tratamiento con el CO_2 gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa, tratamiento parte integrante de la etapa a),

b) la adición anterior y/o simultánea a la etapa a) de al menos un silicato de aluminio y/o de al menos una sílice sintética y/o de al menos un silicato de calcio y/o de al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y eventualmente la adición anterior y/o simultánea de un aluminato de sodio y/o potasio,

c) eventualmente la adición de una base, preferentemente de una base de ion bivalente, muy preferentemente cal y/o carbonato de calcio en forma seca o en suspensión acuosa que contiene eventualmente uno o varios dispersantes aniónicos, catiónicos y/o débilmente aniónicos,

d) eventualmente una puesta en suspensión acuosa aniónica del producto obtenido en la etapa b) o c) de una concentración de materia seca incluida entre 1% y 80% gracias eventualmente a al menos un electrolito aniónico,

e) eventualmente una puesta en suspensión acuosa catiónica del producto obtenido en la etapa b) o c) por la adición de al menos un electrolito catiónico,

f) eventualmente una puesta en suspensión acuosa débilmente aniónica del producto obtenido en la etapa b) o c) por la adición de al menos un electrolito débilmente aniónico.

g) eventualmente un secado después de una de las etapas c) a f).

Especialmente, el procedimiento según la invención se caracteriza en que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural o una mezcla de carbonato de calcio natural con talco, caolín, dióxido de titanio, óxido de magnesio o con cualquier mineral inerte con relación a los donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes y preferentemente se selecciona este carbonato de calcio natural entre un mármol, una calcita, una creta, una dolomita o sus mezclas.

Más especialmente, el procedimiento según la invención se caracteriza por que el o los donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes son elegidos entre cualquier ácido medianamente fuerte a fuerte, o cualquiera mezcla de estos ácidos, que genera iones H_3O^+ y en particular que genera iones H_3O^+ en las condiciones del tratamiento.

Según una realización también preferida, el ácido fuerte se elegirá entre los ácidos que tienen un pK_a inferior o igual a cero a $22^\circ C$ y más especialmente se elegirá entre el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o sus mezclas.

Según una realización también preferida, el ácido medianamente fuerte se elegirá entre los ácidos que tienen un pK_a incluido entre 0 y 2,5 inclusive a $22^\circ C$ y más especialmente se elegirá entre H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , el ácido oxálico o sus mezclas e incluso más preferentemente entre los ácidos que forman sales de catión bivalente, como el calcio,

casi insolubles en agua, es decir de solubilidad inferior a 0,01% en masa. En particular, se puede mencionar, por ejemplo, el pK_{a1} de H_3PO_4 igual a 2,161 (Römpf Chemie, Edición Thieme).

Según una realización también preferida, el o los ácidos fuertes podrán mezclarse con el ácido o a los ácidos medianamente fuertes.

- 5 Según la invención, la cantidad total en moles de donantes de iones H_3O^+ medianamente fuertes a fuertes con relación al número de moles de $CaCO_3$ está comprendida en total entre 0,05 y 1, preferentemente entre 0,1 y 0,5.

Según una realización preferida, la etapa a) y/o la etapa b) pueden repetirse varias veces.

Asimismo, según una realización preferida, la temperatura durante la etapa a) del tratamiento está comprendida entre 5°C y 100°C, y preferentemente entre 65°C y 90°C.

- 10 De manera también preferida, la duración de las etapas a) a c) del tratamiento dura de 0,01 hora a 24 horas y preferentemente de 0,2 hora a 6 horas.

Según aún una realización preferida, entre una hora y veinte cuatro horas y más especialmente entre una hora y cinco horas después del fin del tratamiento, el pH es superior a 7,5 y el contenido de silicato de sal monovalente tal como el silicato de sodio, de potasio, de litio o sus mezclas es inferior a 0,1% en peso con relación al peso seco de carbonato de calcio.

15

El procedimiento de tratamiento, según la invención, se aplica en fase acuosa con concentraciones en materia seca débiles, medianamente fuertes o fuertes, pero puede también aplicarse para mezclas de lechadas constituidas de estas diferentes concentraciones. De manera preferida, el contenido en materia seca está comprendido entre 0,3% y 80% en peso, muy preferentemente entre 15% y 60%.

- 20 Preferentemente, el procedimiento según la invención se caracteriza por que la etapa b) es una adición de 0,1% a 25%, preferentemente de 5% a 10% en peso seco con relación al peso seco de carbonato de calcio.

Especialmente la etapa d) utiliza de 0,05% a 5,0% en peso seco de un electrolito aniónico elegido entre los homopolímeros o copolímeros en estado ácido no neutralizado, parcialmente neutralizado o totalmente neutralizado, monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres de C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros con insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o con función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metil-propan-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinyl sulfónico y el ácido estirensulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros con insaturación etilénica y con función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas, o incluso los polifosfatos.

25

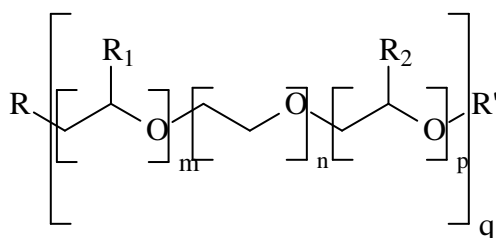
30

- 35 Asimismo la etapa e) utiliza, especialmente, de 0,05% a 5,0% en peso seco de un electrolito catiónico elegido entre los homopolímeros o copolímeros de los monómeros catiónicos o amonio cuaternario de insaturación etilénica como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoixi)etil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoixi)etil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido)propil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de dimetilo dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido)propil] trimetil amonio.

- 40 Asimismo, la etapa f) utiliza, especialmente, de 0,05% a 5,0% en peso seco de un electrolito débilmente aniónico elegido entre los copolímeros débilmente iónicos e hidrosolubles que se componen:

a) de al menos un monómero aniónico y con función carboxílica o dicarboxílica o fosfórica o fosfónica o sulfónica o su mezcla,

- 45 b) de al menos un monómero no iónico, estando el monómero no iónico constituido por al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

en la que:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- 5 - q representa un número entero al menos igual a 1 y de modo que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente de modo que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- 10 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo vinílico así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α - α' -dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- 15 - R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

o la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

- c) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoiloxi) etil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoiloxi) etil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de dimetilo dialil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o incluso de al menos un monómero organofluorado u organosililado, o mezcla de varios de estos monómeros,
- d) eventualmente de al menos un monómero que posea al menos dos insaturaciones etilénicas llamado en la continuación de la solicitud monómero reticulante,

El pigmento mineral que contiene un producto formado in situ según la invención se caracteriza por que se obtiene por el procedimiento según la invención.

Este producto contiene entonces menos de 0,1% en peso de silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio, de potasio o de litio o sus mezclas, preferentemente tal como el silicato de sodio, con relación al peso seco de carbonato de calcio.

El pigmento mineral obtenido por el procedimiento según la invención se caracteriza por que tiene una superficie específica BET comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según la norma ISO 9277, preferentemente entre 30 m²/g y 80 m²/g y muy preferentemente entre 35 m²/g y 60 m²/g así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros, preferentemente comprendido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros.

En otra variante, la suspensión acuosa del pigmento mineral obtenido según la etapa d) se caracteriza por que el pigmento mineral tiene una superficie específica comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según el método BET, preferentemente entre 30 m²/g y 80 m²/g y muy preferentemente entre 35 m²/g y 60 m²/g así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros preferentemente comprendido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros, y por que la suspensión tiene un contenido en materia seca comprendido entre 0,3% y 80%, preferentemente comprendida entre 15% y 60%, y por que ésta contiene de 0,05% a 5,0% en peso seco, con relación al peso seco de carbonato de calcio, de al menos un electrolito aniónico.

Este electrolito aniónico se selecciona entre los electrólitos aniónicos anteriormente mencionados.

La suspensión acuosa del pigmento mineral obtenido según la etapa e) se caracteriza por que el pigmento mineral tiene una superficie específica BET comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según la norma ISO 9277, preferentemente entre 30 m²/g y 80 m²/g y muy preferentemente entre 35 m²/g y 60 m²/g así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros preferentemente comprendido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros, y por que la suspensión tiene un contenido

en materia seca comprendido entre 0,3% y 80%, preferentemente comprendida entre 15% y 60%, y por que ésta contiene de 0,1% a 5,0% en peso seco, con relación al peso seco de carbonato de calcio, de al menos un electrolito catiónico.

Este electrolito catiónico se selecciona entre los electrólitos catiónicos anteriormente mencionados.

- 5 La suspensión acuosa del pigmento mineral obtenido según la etapa f) se caracteriza por que el pigmento mineral tiene una superficie específica BET comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según la norma ISO 9277, preferentemente entre 30 m²/g y 80 m²/g y muy preferentemente entre 35 m²/g y 60 m²/g así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros preferentemente comprendido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros, y por que la suspensión tiene un contenido en materia seca comprendido entre 0,3% y 80%, preferentemente comprendida entre 15% y 60%, y por que ésta contiene de 0,1% a 5,0% en peso seco, con relación al peso seco de carbonato de calcio, de al menos un electrolito débilmente aniónico.

Según una variante, el pigmento mineral que contiene un producto formado in situ según la invención se caracteriza por que está en forma seca cuando se utiliza la etapa g) del procedimiento según la invención.

- 15 El papel para impresión por chorro de tinta según la invención se caracteriza por que contiene la carga mineral según la invención en la masa y/o en el estucado.

Se caracteriza también por que contiene la suspensión acuosa del nuevo pigmento mineral en la masa y/o en el estucado.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención, pero sin limitar su alcance.

- 20 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la invención y el pigmento mineral según la invención. Se refiere al procedimiento de fabricación de un pigmento mineral que contiene un producto formado in situ por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio natural y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes a fuertes y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO₂ gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como el silicato de sodio y/o el silicato de potasio y/o el silicato de litio, preferentemente tal como el silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o de potasio, así como el pigmento mineral obtenido por el procedimiento.

- 30 Ensayo n° 1

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

- 35 Se diluye 0,5 kg, calculado en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión acuosa al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión acuosa de una concentración de materia seca igual al 15% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros. Luego se trata la suspensión así formada con 10% de ácido fosfórico en solución al 10% en peso, a 65°C agitando durante 20 minutos a 500 revoluciones por minuto. Después de 15 minutos, se hace borbollar CO₂ a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 1 hora. A continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 18,8%, una superficie específica BET igual a 31,7 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,4.

El anexo 1 representa la imagen del pigmento obtenida por microscopio electrónico de tipo LEO 435VPi de la compañía LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

- 45 Ensayo n° 2

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

- 50 Se diluye 0,5 kg, calculado en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de tal granulometría que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión acuosa al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión de una concentración de materia seca del 15% en peso, con agua destilada, en el contenedor de 10 litros. Luego se trata la suspensión así formada por 25% de ácido fosfórico en solución al 10% en peso, a 65°C agitando durante 20 minutos a 500 revoluciones por minuto.

ES 2 774 912 T3

Después de 15 minutos, se hace borbollar CO₂ a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 1 hora. A continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

5 El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 18,8%, una superficie específica BET igual a 31,7 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,4.

El anexo 2 representa la imagen del pigmento obtenida por microscopio electrónico de tipo LEO 435VPi de la compañía LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Ensayo n° 3

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

10 Para ello, se diluye 0,5 kg, calculado en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, y una superficie específica BET de 15,5 m²/g (medida según la norma ISO 9277) en forma de una dispersión o lechada de concentración de materia seca igual al 75% con un dispersante de tipo poliacrilato de sodio, luego se diluye aún con agua hasta la obtención de una lechada de una
15 concentración de materia seca del 20% en peso, en el recipiente de 10 litros. Luego se trata la lechada así formada con 20% de ácido fosfórico en solución al 10% en peso, a 65°C agitando ligeramente con un caudal de 30 l/min. a presión atmosférica en el fondo del recipiente durante 2 horas. Después de las 2 horas, se hace borbollar CO₂ a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 1 hora.

La carga presenta las características siguientes:

20 - Diámetro medio de grano, analizado por el método visual al microscopio electrónico: aproximadamente 3-5 micrómetros.

- Superficie específica BET (medida según la norma ISO 9277): 41,2 m²/g.

El anexo 3 representa la imagen del pigmento obtenida con el microscopio electrónico de tipo LEO 435VPi de la compañía LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

25 Ensayo n° 4

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

30 Para ello, se diluyen 100 kg, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, y una superficie específica BET de 15 m²/g (medida según la norma ISO 9277) en forma de una dispersión o lechada de concentración de materia seca igual a 75% con un dispersante del tipo poliacrilato de sodio, con agua hasta la obtención de una lechada de una concentración de materia seca del 10% en peso, en el recipiente de 3.000 litros. Luego se trata la lechada así formada con 30% de ácido fosfórico en solución al aproximadamente 15% en peso, a 65°C en continuo en 4 celdas de 25 litros que dosifican ¼ del ácido fosfórico en cada celda agitando ligeramente y con un caudal de 50 litros/min a presión
35 atmosférica en el fondo de cada celda. La retención del producto en cada una de las celdas era de 15 min.

La carga presenta las características siguientes:

- Concentración de la lechada: aproximadamente 20%

- Diámetro medio de grano analizado por el método visual con microscopio electrónico: aproximadamente 7-10 micrómetros,

40 - Superficie específica BET (medida según la norma ISO 9277): 45,7 m²/g.

El anexo 4 representa la imagen del pigmento obtenido por microscopio electrónico de tipo LEO 435VPi de la compañía LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Ensayo n° 5

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

45 Para ello, se diluyen 5 kg, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de tal granulometría que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 micrómetro, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, y una superficie específica BET de 15,5 m²/g (medida según la norma ISO 9277) en forma de una dispersión o lechada de concentración de materia seca igual 75% con un dispersante de tipo poliacrilato de sodio, luego se diluye aún con agua hasta la obtención de una lechada de una

concentración de materia seca del 20% en peso, en el recipiente de 10 litros. Luego se trata la lechada así formada con 50% de ácido fosfórico en solución al 10% en peso, a 65° agitando ligeramente con un caudal de 30 litros/min. a presión atmosférica en el fondo del recipiente durante 2 horas. Después de 2 horas, se hace borbotear CO₂ a través de la suspensión de carbonato de calcio durante 1 hora. 24 horas después, se seca el pigmento con un secador de tipo "spray dryer".

5

La carga presenta las características siguientes:

Para el pigmento:

- diámetro medio de grano, analizado por el método visual con microscopio electrónico: 5 micrómetros, superficie específica BET (medida según la norma ISO 9277): 41,2 m²/g.

10 El anexo 5 representa la imagen del pigmento obtenida con el microscopio electrónico de tipo LEO 435VPi de la compañía LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Ensayo n° 6

Este ensayo ilustra la invención.

15 Se diluyen 1.500 g, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión acuosa de una concentración de materia seca del 20% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros.

20 Luego se trata la suspensión así formada a 65°C por 150 g, calculados en silicato de sosa seco, de Stixso RR, PQ Corporation, Valley Forge, PA, EE.UU., un silicato de sosa tipo SiO₂/Na₂O = 3,22 en forma de una solución al 30% de residuo seco, durante 30 minutos. Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 10% de ácido fosfórico en solución al 30% en peso, a 65°C agitando durante 30 minutos a 500 revoluciones por minuto.

A continuación, se ajusta el pH, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

25 Después de 60 minutos agitando a 500 revoluciones por minuto, el producto se ha enfriado a 23°C.

El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 18,8%, una superficie específica BET igual a 39,4 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,4 y una cantidad de silicato de sodio (soluble en la fase acuosa de la suspensión), medida por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma acoplada por Inducción (ICP-OES) igual a 220 ppm de Si.

30 El anexo 6 representa la imagen del pigmento obtenida por microscopio electrónico de tipo LEO 435VPi de la compañía LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Ensayo n° 7

Este ensayo ilustra la invención.

35 Se diluyen 1.500 g, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión acuosa al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión acuosa de una concentración de materia seca del 20% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros.

40 Luego se trata la suspensión así formada a 65°C por 150 g, calculados en silicato de sosa seco, de Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Suiza, un silicato de sosa tipo SiO₂/Na₂O = 3,29 en forma de una solución al 30% de residuo seco, durante 30 minutos. Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 10% de ácido fosfórico en solución al 30% en peso, a 65°C agitando durante 30 minutos a 500 revoluciones por minuto.

A-continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

45 Después de 60 minutos de agitación a 500 revoluciones por minuto, el producto se ha enfriado a 23°C.

El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 19,1%, una superficie específica BET igual a 39,9 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,6 y una cantidad de silicato de sodio (soluble en la fase acuosa de la suspensión), medida por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma acoplada por Inducción (ICP-OES) igual a 150 ppm de Si.

Ensayo n° 8

Este ensayo ilustra la invención.

5 Se diluyen 1.500 g, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión acuosa de una concentración de materia seca del 20% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros.

10 Después se trata la suspensión así formada a 65°C con 150 g, calculado en silicato de sosa seco, de Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Suiza, un silicato de sosa tipo SiO₂/Na₂O = 3,29 en forma de una solución del 30% de residuo seco, durante 2 minutos. Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 10% de ácido fosfórico en solución al 30% en peso, a 65°C agitando durante 2 minutos a 500 revoluciones por minuto.

A continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

15 Después de 60 minutos de agitación a 500 revoluciones por minuto, el producto se ha enfriado a 23°C. El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 19,2%, una superficie específica BET igual a 46,6 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,3 y una cantidad de silicato de sodio (soluble en la fase acuosa de la suspensión), medida por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma acoplada por Inducción (ICP-OES) igual a 140 ppm de Si.

Ensayo n° 9

20 Este ensayo ilustra la invención.

25 Se diluyen 1.500 g, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión acuosa de una concentración de materia seca del 20% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros.

Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 150 g, calculados en silicato de sosa seco, de Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Suiza, un silicato de sosa tipo SiO₂/Na₂O = 3,29 en forma de una solución al 30% de residuo seco, durante 30 minutos. Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 10% de ácido fosfórico en solución al 30% en peso, a 65°C agitando durante 30 minutos a 500 revoluciones por minuto.

30 A continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

Después de 60 minutos de agitación a 500 revoluciones por minuto, el producto se ha enfriado a 23°C.

35 El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 18,8%, una superficie específica BET igual a 71,2 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,2 y una cantidad de silicato de sodio (soluble en la fase acuosa de la suspensión), medida por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma acoplada por Inducción (ICP-OES) igual a 170 ppm de Si.

Ensayo n° 10

Este ensayo ilustra la invención.

40 Se diluyen 1.500 g, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión acuosa de una concentración de materia seca del 20% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros.

45 Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 150 g, calculado en hidróxido de aluminio seco, de Martifin OL 107, Martinwerk GmbH, Bergheim, Alemania, un polvo de hidróxido de aluminio, en forma de polvo durante 30 minutos.

50 Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 150 g, calculado en silicato de sosa seco, de Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Suiza, un silicato de sosa tipo SiO₂/Na₂O = 3,29 en forma de una solución del 30% de residuo seco, durante 30 minutos. Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 10% de ácido fosfórico en solución al 30% en peso, a 65°C agitando durante 30 minutos a 500 revoluciones por minuto.

A continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

Después de 60 minutos de agitación a 500 revoluciones por minuto, el producto se ha enfriado a 23°C.

5 El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 19,6%, una superficie específica BET igual a 39,6 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,2.

Ensayo n° 11

Este ensayo ilustra la invención.

10 Para ello, se diluyen 1.500 g, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión acuosa de una concentración de materia seca del 20% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros.

15 Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 64,7 g, calculado en silicato de aluminio, de Zeocross CG 180, Crossfield, Joliet, IL, EE.UU., en forma de una solución al 4,3% de residuo seco en agua destilada durante 30 minutos. Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 35% de ácido fosfórico en solución al 30% en peso, a 65°C agitando durante 30 minutos a 500 revoluciones por minuto.

A continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

Después de 60 minutos de agitación a 500 revoluciones por minuto, el producto se ha enfriado a 23°C.

20 El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 15,1%, una superficie específica BET igual a 94,4 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,6.

El anexo 7 representa la imagen del pigmento obtenida por microscopio electrónico de tipo LEO 435VPi de la compañía LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Ensayo n° 12

25 Este ensayo ilustra la invención.

30 Para ello, se diluyen 1.500 g, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión acuosa de una concentración de materia seca del 20% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros.

Luego se trata la suspensión así formada a 70°C con 90 g, calculado en silicato de sosa seco, de Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Suiza, un silicato de sosa tipo SiO₂/Na₂O = 3,29 en forma de una solución al 30% de residuo seco, durante 30 minutos. En paralelo, se trata la suspensión así formada a 65°C con 15% de ácido fosfórico en solución al 30% en peso, a 65°C agitando durante 60 minutos a 500 revoluciones por minuto.

35 A continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

Después de 60 minutos de agitación a 500 revoluciones por minuto, el producto se ha enfriado a 23°C.

40 El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 18,8%, una superficie específica BET igual a 71,2 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,2 y una cantidad de silicato de sodio (soluble en la fase acuosa de la suspensión), medida por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma acoplada por Inducción (ICP-OES) igual a 190 ppm de Si.

Ensayo n° 13

Este ensayo ilustra la invención.

45 Para ello, se diluyen 1.500 g, calculados en pigmento seco, de carbonato de calcio natural de tipo mármol noruego, de granulometría tal que el 65% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm, medida con el Sedigraph™ 5100 de la compañía Micromeritics™, en forma de una suspensión al 75% de residuo seco, dispersada con 0,6% de un poliacrilato de sosa, hasta la obtención de una suspensión de una concentración de materia seca del 20% en peso, con agua destilada, en el recipiente de 10 litros.

Luego se trata la suspensión así formada a 65°C con 150 g, calculado en silicato de sosa seco, de Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Suiza, un silicato de sosa tipo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,29$ en forma de una solución al 30% de residuo seco, durante 30 minutos. En paralelo se trata la suspensión así formada a 65°C con 10% de ácido fosfórico en solución al 30% en peso, a 65°C agitando durante 30 minutos a 500 revoluciones por minuto.

5 A continuación, el pH se ha ajustado, entre 8 y 8,5 con una suspensión de cal de una concentración igual al 10% en peso seco.

Después de 60 minutos de agitación a 500 revoluciones por minuto, el producto se ha enfriado a 23°C.

10 El pigmento mineral obtenido tiene un residuo seco igual al 18,9%, una superficie específica BET igual a 40,4 m²/g (medida según la norma ISO 9277) así como un pH igual a 8,5 y una cantidad de silicato de sodio (soluble en la fase acuosa de la suspensión), medida por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma acoplada por Inducción (ICP-OES) igual a 220 ppm de Si.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la invención y se refiere a la utilización, en impresión por chorro de tinta, del pigmento según la invención como estucado del papel.

15 Para ello en todos los ensayos del ejemplo, se prepara una salsa de estucado que contiene 100 partes del pigmento a probar y 12 partes del ligante ACRONAL™ S-360D de BASF con una concentración en peso de materia seca ajustada a 25% ± 0,5%.

20 Se aplica luego 7 g/m² de las diferentes salsas de estucado que contienen el pigmento a probar sobre hojas de papel Synteape™ de Arjo-Wiggins mediante la estucadora de laboratorio Erichsen Modelo 624 de la compañía Erichsen GmbH.KG equipada con cuchillas rodantes intercambiables.

El papel así estucado se seca durante 30 minutos en un horno a 50°C para obtener un peso y un índice de humedad constantes.

La impresión se efectúa entonces mediante una impresora Hewlett-Packard Deskjet 890 C y un cartucho de tinta denominada Black Ink HP 45.

25 Se mide entonces visualmente la reducción de las rebabas de tinta de los papeles estucados según la invención así como su mejor aptitud a no traspasar el papel.

Ensayo n° 14

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza el pigmento del ensayo n° 1 según la técnica anterior.

30 El anexo 8, representa el resultado de la impresión del papel estucado con la salsa de estucado que contiene el pigmento del ensayo n° 1, y constituye el ensayo testigo.

Ensayo n° 15

Este ensayo ilustra la invención y utiliza el pigmento del ensayo n° 6 según la invención.

35 El anexo 9, representa el resultado de la impresión del papel estucado con la salsa de estucado que contiene el pigmento del ensayo n° 6 y demuestra que la impresión es claramente mejor que la del testigo obtenida con el pigmento del ensayo n° 1, es decir que ésta demuestra que la densidad de impresión es superior a la del testigo, es decir que hay una reducción de las rebabas de tinta y que la tinta traspasa menos el papel después de la impresión.

Ensayo n° 16

Este ensayo ilustra la invención y utiliza el pigmento del ensayo n° 7 según la invención.

40 El anexo 10, representa el resultado de la impresión del papel estucado con la salsa de estucado que contiene el pigmento del ensayo n° 7 y demuestra que la impresión es claramente mejor que la del testigo obtenida con el pigmento del ensayo n° 1, es decir que muestra que la densidad de impresión es superior a la del testigo, es decir que hay una reducción de las rebabas de tinta y que la tinta traspasa menos el papel después de la impresión.

Ensayo n° 17

Este ensayo ilustra la invención y utiliza el pigmento del ensayo n° 8 según la invención.

45 El anexo 11 representa el resultado de la impresión del papel estucado con la salsa de estucado que contiene el pigmento del ensayo n° 8 y demuestra que la impresión es claramente mejor que la del testigo obtenida con el pigmento del ensayo n° 1, a saber que ésta demuestra que la densidad de impresión es superior a la del testigo, es decir que hay una reducción de las rebabas de tinta y que la tinta traspasa menos el papel después de la impresión.

Ensayo n° 18

Este ensayo ilustra la invención y utiliza el pigmento del ensayo n° 9 según la invención.

5 El anexo 12 representa el resultado de la impresión del papel estucado con la salsa de estucado que contiene el pigmento del ensayo n° 9 y demuestra que la impresión es claramente mejor que la del testigo obtenida con el pigmento del ensayo n° 1, a saber que demuestra que la densidad de impresión es superior a la del testigo, es decir que hay una reducción de las rebabas de tinta y que la tinta traspasa menos el papel después de la impresión.

Ensayo n° 19

Este ensayo ilustra la invención y utiliza el pigmento del ensayo n° 10 según la invención.

10 El anexo 13 representa el resultado de la impresión del papel estucado con la salsa de estucado que contiene el pigmento del ensayo n° 10 y demuestra que la impresión es claramente mejor que la del testigo obtenida con el pigmento del ensayo n° 1, a saber que demuestra que la densidad de impresión es superior a la del testigo, es decir que hay una reducción de las rebabas de tinta y que la tinta traspasa menos el papel después de la impresión.

Ejemplo 3

15 Este ejemplo ilustra la invención y se refiere a la utilización, en impresión por chorro de tinta, del pigmento según la invención empleado como carga de masa del papel.

Para ello, se forman las hojas de papel que contienen, como carga, la suspensión del pigmento a probar.

Estas hojas de papel así formadas se imprimen entonces mediante una impresora Hewlett-Packard Deskjet 890 C y un cartucho de tinta denominado Black Ink HP 45.

20 Se determina luego, según la norma ISO 2469 y mediante un espectrofotómetro Elrepho™ 2000 (Datacolor) la blancura R457 medida al reverso de la página impresa y correspondiente a una radiación luminosa de longitud de onda igual a 457 nm.

Ensayo n° 20

Este ensayo ilustra la técnica anterior y sirve de testigo.

25 Con este objetivo, se realizan las hojas de papel a partir de una pulpa o pasta de celulosa de grado SR 23 que contiene una pasta de sulfato de madera y fibras constituidas por 80% por abedul y 20% de pino. Se diluye entonces 45 g seco de esta pulpa o pasta en 10 litros de agua en presencia de aproximadamente 15 g en seco de la composición de cargas a probar para obtener experimentalmente un contenido en carga de 20% con una precisión del 0,5%. Después de 15 minutos de agitación y una vez añadido 0,06% en peso seco con relación al peso seco de papel, de un agente retenedor del tipo poliacrilamida, se forma una hoja de gramaje igual a 75 g/m² y cargada a (20 +/- 0,5)%. El dispositivo utilizado para formar la hoja es un sistema Rapid-Köthen modelo 20.12 MC de la Compañía Haage.

30

Las hojas así formadas se secan durante 400 segundos a 92°C y un vacío de 940 mbar. El contenido en carga está controlado por análisis de las cenizas.

Se mide el espesor de la hoja así formada.

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

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

40 Esta norma precisa que el papel es una sustancia higroscópica y, como tal, presente la característica de ser capaz de adaptar su contenido en humedad con el fin de hacerla apropiada con relación a la del aire ambiente. La humedad se absorbe cuando el aire ambiente experimenta un aumento de humedad y por el contrario se evacúa cuando el aire ambiente experimenta una disminución de humedad.

Incluso si la humedad relativa permanece a un nivel constante, el contenido en humedad del papel no permanece necesariamente constante si la temperatura no se mantiene constante dentro de algunos límites. En caso de aumento o de disminución del contenido en humedad, las propiedades físicas del papel se modifican.

45 Por esta razón, se debe acondicionar las muestras durante al menos un periodo de 48 horas, hasta que se alcance un equilibrio. Las muestras también se prueban en condiciones climáticas idénticas.

El ambiente de ensayo para el papel se ha establecido de manera que corresponda a los datos siguientes:

Humedad relativa: 50% (+/- 3)

Temperatura: 23°C (+/- 1)

Los resultados obtenidos son:

Tasa de pigmento: 29,3% en peso,

Peso de la hoja de papel: 80 g/m²

5 Blancura R 457 según el método mencionado anteriormente: 75,5%

Ensayo n° 21

Este ensayo ilustra la técnica anterior y sirve de testigo.

Para ello, con el mismo modo operatorio y el mismo material que los del ensayo n° 20, se forman las hojas de papel que contienen, como carga, la suspensión de carbonato de calcio del ensayo n° 2.

10 Los resultados obtenidos son:

Tasa de pigmento: 27,3% en peso,

Peso de la hoja de papel: 79 g/m²

Blancura R 457 según el método mencionado anteriormente: 75,9%

Ensayo n° 22

15 Este ensayo ilustra la invención.

Para ello, con el mismo modo operatorio y el mismo material que los del ensayo n° 20, se forman las hojas de papel que contienen, como carga, la suspensión de carbonato de calcio del ensayo n° 12.

Los resultados obtenidos son:

Tasa de pigmento: 27,8% en peso,

20 Peso de la hoja de papel: 82 g/m²

Blancura R 457 según el método mencionado anteriormente: 79,5%

La blancura obtenida está claramente mejor que la del ensayo n° 21 de la técnica anterior.

Ensayo n° 23

Este ensayo ilustra la invención.

25 Para ello, con el mismo modo operatorio y el mismo material que los del ensayo n° 20, se forman las hojas de papel que contienen, como carga, la suspensión de carbonato de calcio del ensayo n° 13.

Los resultados obtenidos son:

Tasa de pigmento: 29% en peso,

Peso de la hoja de papel: 81 g/m²

30 Blancura R 457 según el método mencionado anteriormente: 77,3%

La blancura obtenida es claramente mejor que la del ensayo n° 21 de la técnica anterior.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la invención y se refiere a la utilización, en impresión por chorro de tinta, del pigmento según la invención empleado como estucado del papel y como carga de masa del papel.

35 Ensayo n° 24

Este ensayo ilustra la invención y utiliza para el estucado el mismo modo operatorio y el mismo material que los empleados en el ejemplo 2.

40 Asimismo para la carga del papel, se forman, según el mismo modo operatorio y utilizando el mismo material que los del ensayo n° 20, las hojas de papel que contienen, como carga, la suspensión de carbonato de calcio del ensayo n° 11.

5 Para el estucado, el anexo 14, representa el resultado de la impresión del papel estucado con la salsa de estucado que contiene el pigmento del ensayo n° 11 y demuestra que la impresión es claramente mejor que la del testigo obtenida con el pigmento del ensayo n° 1, a saber que demuestra que la densidad de impresión es superior a la del testigo, es decir que hay una reducción de las rebabas de tinta y que la tinta traspasa menos el papel después de la impresión.

Los resultados obtenidos son:

Blancura R 457 según el método mencionado anteriormente: 79,3%

La blancura obtenida está claramente mejor que la del ensayo n° 21 dla técnica anterior.

10

REIVINDICACIONES

- 1- Pigmento mineral que contiene carbonato de calcio caracterizado por que contiene un producto formado in situ por la doble reacción y/o multirreacción entre un carbonato de calcio y el o los productos de reacción de dicho carbonato con CO₂ gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa, y el o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o varios donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes, que tiene un pK_a comprendido entre 0 y 2,5 incluso a 22°C a fuertes es decir que tiene un pK_a inferior o igual a cero a 22°C y
- 5 al menos un silicato de aluminio y/o
- al menos una sílice sintética y/o
- al menos un silicato de calcio y/o
- 10 al menos un silicato de una sal monovalente y
- eventualmente al menos un hidróxido de aluminio y/o
- eventualmente al menos un aluminato de sodio y/o de potasio, y
- por que contiene menos de 0,1% en peso de silicato de una sal monovalente con relación al peso seco de carbonato de calcio; y
- 15 caracterizado por que tiene un pH superior a 7,5 medido a 20°C;
- caracterizado por que el pigmento mineral tiene una superficie específica BET comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según la norma ISO 9277.
2. Pigmento mineral según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho silicato de una sal monovalente es el silicato de sodio, de potasio o de litio o sus mezclas.
- 20 3- Pigmento mineral según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural o una mezcla de carbonato de calcio natural con talco, caolín, dióxido de titanio, óxido de magnesio o con cualquier mineral inerte con relación a donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes a fuertes.
- 4- Pigmento mineral según la reivindicación 3, caracterizado por que se selecciona el carbonato de calcio natural se selecciona entre un mármol, una calcita, una creta, una dolomita o sus mezclas.
- 25 5- Pigmento mineral según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que selecciona el o los donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes a fuertes se seleccionan entre los ácidos medianamente fuertes a fuertes, o sus mezclas que generan iones H₃O⁺.
- 6- Pigmento mineral según una de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por que los ácidos fuertes se eligen preferentemente entre los ácidos que tienen un pK_a inferior o igual a cero a 22°C y más especialmente se seleccionan entre el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o sus mezclas y se caracterizan por que el o los donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes se seleccionan entre los ácidos que tienen un pK_a comprendido entre 0 y 2,5 inclusive a 22°C y más especialmente se seleccionan entre H₂SO₃, HSO₄⁻, H₃PO₄, el ácido oxálico o sus mezclas, e incluso más preferentemente entre los ácidos que forman sales de catión bivalente, como el calcio, casi insolubles en el agua, es decir con una solubilidad inferior a 0,01% en masa.
- 30 7- Pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que tiene una superficie específica BET comprendida preferentemente entre 30 m²/g y 80 m²/g medida según la norma ISO 9277, y muy preferentemente entre 35 m²/g y 60 m²/g así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros, preferentemente comprendido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros.
- 35 8- Suspensión acuosa de pigmento mineral caracterizada por que contiene el pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 9- Procedimiento de fabricación, de un pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que incluye las etapas siguientes:
- a) el tratamiento del carbonato de calcio en fase acuosa por
- 45 i) el o los donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes a fuertes,
- ii) el CO₂ gaseoso formado in situ y/o procedente de una alimentación externa,
- b) la adición de al menos un silicato de aluminio y/o de al menos una sílice sintética y/o de al menos un silicato de calcio y/o de al menos un silicato de una sal monovalente

- en el que la etapa b) se desarrolla antes y/o simultáneamente con, la etapa a), y
- caracterizado por que entre una hora y veinticuatro horas después del fin del tratamiento, el pH es superior a 7,5 medido a 20°C y
- 5 caracterizado por que el pigmento mineral tiene una superficie específica BET comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según la norma ISO 9277,
- caracterizado por que la cantidad en moles de donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes a fuertes con relación al número de moles de CaCO₃ está comprendida en total entre 0,05 y 1, preferentemente entre 0,1 y 0,5.
- 10- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según la reivindicación 9, caracterizado por que la etapa b) comprende además la adición anterior y/o simultánea de un aluminato de sodio y/o potasio.
- 11- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según la reivindicación 9 a 10, caracterizado por que comprende además una etapa c)
- De adición de una base, preferentemente de una base de ion bivalente, muy preferentemente cal y/o carbonato de calcio en forma seca o en suspensión acuosa que contiene eventualmente uno o varios dispersantes aniónicos, catiónicos y/o débilmente aniónicos.
- 15
- 12- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que comprende además una etapa d) de puesta en suspensión acuosa aniónica o catiónica o débilmente aniónica del producto obtenido en la etapa b) o c) a una concentración en materia seca comprendida entre 1% y 80% con la ayuda eventualmente de al menos un electrolito aniónico o e) catiónico o f) débilmente aniónico.
- 20
- 13- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 caracterizado por que comprende además de una etapa g) secado después de una de las etapas descrita en las reivindicaciones 11 a 12.
- 25
- 14- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una la reivindicación 9, caracterizado por que comprende la adición de una base, preferentemente de una base con ion bivalente, muy preferentemente cal y/o carbonato de calcio en forma seca o en suspensión acuosa que contiene eventualmente uno o varios dispersantes aniónicos, catiónicos y/o débilmente aniónicos.
- 30
- 15- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según la reivindicación 14 caracterizado por que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural, este carbonato de calcio natural se selecciona entre una mármol, una calcita, una creta, una dolomita o sus mezclas.
- 35
- 16- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 15 caracterizado por que el o los donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes a fuertes se seleccionan entre los ácidos medianamente fuertes a fuertes, o sus mezclas generando iones H₃O⁺.
- 40
- 17- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 16 caracterizado por que los ácidos fuertes se seleccionan preferentemente entre los ácidos que tienen un pK_a inferior o igual a cero a 22°C y más especialmente se seleccionan entre el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o sus mezclas y se caracterizan por que el o los donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes se seleccionan entre los ácidos que tienen un pK_a comprendido entre 0 y 2,5 inclusive a 22°C y más especialmente se seleccionan entre H₂SO₃, HSO₄⁻, H₃PO₄, el ácido oxálico o sus mezclas, e incluso más preferentemente entre los ácidos que forman sales de catión bivalente, como el calcio, casi insolubles en agua, es decir de solubilidad inferior a 0,01% en masa..
- 45
- 18- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 17 caracterizado por que el o los ácidos fuertes pueden mezclarse al ácido o a los ácidos medianamente fuertes..
- 19- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 18 caracterizado por que la cantidad en moles de donantes de iones H₃O⁺ medianamente fuertes a fuertes con relación al número de moles de CaCO₃ en total está comprendida entre 0,05 y 1, preferentemente entre 0,1 y 0,5.
- 20- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 19 caracterizado por que la eta partículas a) y/o la etapa b) pueden repetirse varias veces.
- 50
- 21- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 20 caracterizado por que la temperatura durante la etapa a) del tratamiento está comprendida entre 5°C y 100°C, y preferentemente entre 65°C y 90°C.
- 22- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según la reivindicación 21 caracterizado por que la duración de las etapas a) a c) del tratamiento oscila entre 0,01 hora y 24 horas.

23- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según la reivindicación 22 caracterizado por que la duración de las etapas a) a c) del tratamiento oscila entre 0,2 hora y 6 horas.

24- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 23 caracterizado por que se lleva a cabo en fase acuosa a concentraciones en materia seca débiles, medianamente fuertes o fuertes, preferentemente para un contenido en materia seca comprendido entre 0,3% y 80% en peso, más preferentemente entre 15% y 60%.

25- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 24 caracterizado por que la etapa b) es una adición de 0,1% a 25%, preferentemente de 5% a 10% en peso seco con relación al peso seco de carbonato de calcio.

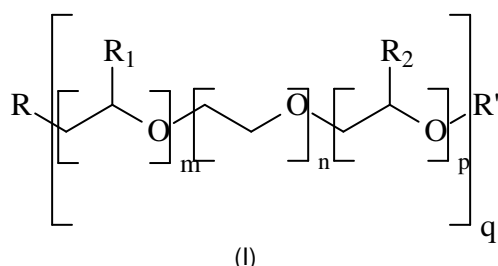
26- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 25 caracterizado por que la etapa d) utiliza de 0,05% a 5,0% en peso seco de un electrolito aniónico seleccionado entre los homopolímeros o copolímeros en estado ácido no neutralizado, parcialmente neutralizado o totalmente neutralizado, monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C₁ a C₄ de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estirensulfónico o bien incluso de función fosfórica seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas, o incluso los polifosfatos.

27- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 26 caracterizado por que la etapa e) utiliza, de 0,05% a 5,0% en peso seco de un electrolito catiónico seleccionado entre los homopolímeros o copolímeros de los monómeros catiónicos o amonio cuaternario de insaturación etilénica como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoiloxi) etil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoiloxi) etil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio.

28- Procedimiento de fabricación de un pigmento mineral según una de las reivindicaciones 9 a 27 caracterizado por que la etapa f) utiliza, de 0,05% a 5,0% en peso seco de un electrolito débilmente aniónico seleccionado entre los copolímeros débilmente iónicos e hidrosolubles que se componen:

a) de al menos un monómero aniónico y de función carboxílica o dicarboxílica o fosfórica o fosfónica o sulfónica o su mezcla,

b) de al menos un monómero no iónico, estando el monómero no iónico constituido por al menos un monómero de fórmula (I):



en la que:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- 5 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' -dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- o de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),
- 10 c) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero
- 15 catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoixi) etil] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoixi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o el sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o incluso de al menos un monómero organofluorado u organosililado, o mezcla de varios de estos monómeros,
- 20 d) eventualmente de al menos un monómero que posea al menos dos insaturaciones etilénicas denominado en la continuación de la solicitud monómero reticulante.
- 29 Suspensión acuosa del pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 obtenida utilizando la etapa d) de la reivindicación 12 a 26 caracterizada por que el pigmento mineral tiene una superficie específica BET comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según la norma ISO 9277, preferentemente entre 30 m²/g y 80 m²/g y muy preferentemente entre 35 m²/g y 60 m²/g así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros, preferentemente comprendido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros, y por que la suspensión tiene un contenido en materia seca comprendido entre 0,3% y 80%, preferentemente entre 15% y 60% y por que ésta contiene de 0,05% a 5,0% en peso seco, con relación al peso seco de carbonato de calcio, de al menos un electrolito aniónico.
- 30- Suspensión acuosa según la reivindicación 29 caracterizada por que el electrolito aniónico se selecciona entre los los homopolímeros o copolímeros en estado ácido no neutralizado, parcialmente neutralizado o totalmente neutralizado, monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres de C₁ a C₄ de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos
- 35 carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estirensulfónico o bien incluso de función fosfónica seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas, o incluso los polifosfatos.
- 40 31- Suspensión acuosa del pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 obtenida según la etapa e) de la reivindicación 12 caracterizada por que el pigmento mineral tiene una superficie específica BET comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según la norma ISO 9277, preferentemente entre 30 m²/g y 80 m²/g y muy preferentemente entre 35 m²/g y 60 m²/g así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros, preferentemente comprendido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros, y por que la suspensión tiene un contenido en materia seca comprendido entre 0,3% y 80%, preferentemente entre 15% y 60%, y por que ésta contiene de 0,1% a 5,0% en peso seco, con relación al peso seco de carbonato de calcio, de al menos un electrolito catiónico.
- 50 32- Suspensión acuosa según la reivindicación 31 caracterizada por que el electrolito catiónico se selecciona entre los electrolitos catiónicos según la reivindicación 30.
- 55 33- Suspensión acuosa del pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 obtenida según la etapa f) de la reivindicación 12 caracterizada por que el pigmento mineral tiene una superficie específica BET comprendida entre 25 m²/g y 200 m²/g medida según la norma ISO 9277, preferentemente entre 30 m²/g y 80 m²/g y muy preferentemente entre 35 m²/g y 60 m²/g así como un diámetro medio medido por el Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,1 y 50 micrómetros, preferentemente comprendido entre 0,5 y 40 micrómetros y muy preferentemente entre 1 y 10 micrómetros, y por que la suspensión tiene un contenido en materia seca comprendido

ES 2 774 912 T3

entre 0,3% y 80%, preferentemente entre 15% y 60%, y por que ésta contiene de 0,05% a 5,0% en peso seco, con relación al peso seco de carbonato de calcio, de al menos un electrolito débilmente aniónico.

34-Suspensión acuosa según la reivindicación 33 caracterizada por que el electrolito débilmente aniónico se selecciona entre los electrolitos débilmente aniónicos según la reivindicación 31.

5 35- Pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por que está en forma seca cuando se utiliza la etapa g) del procedimiento según la reivindicación 13.

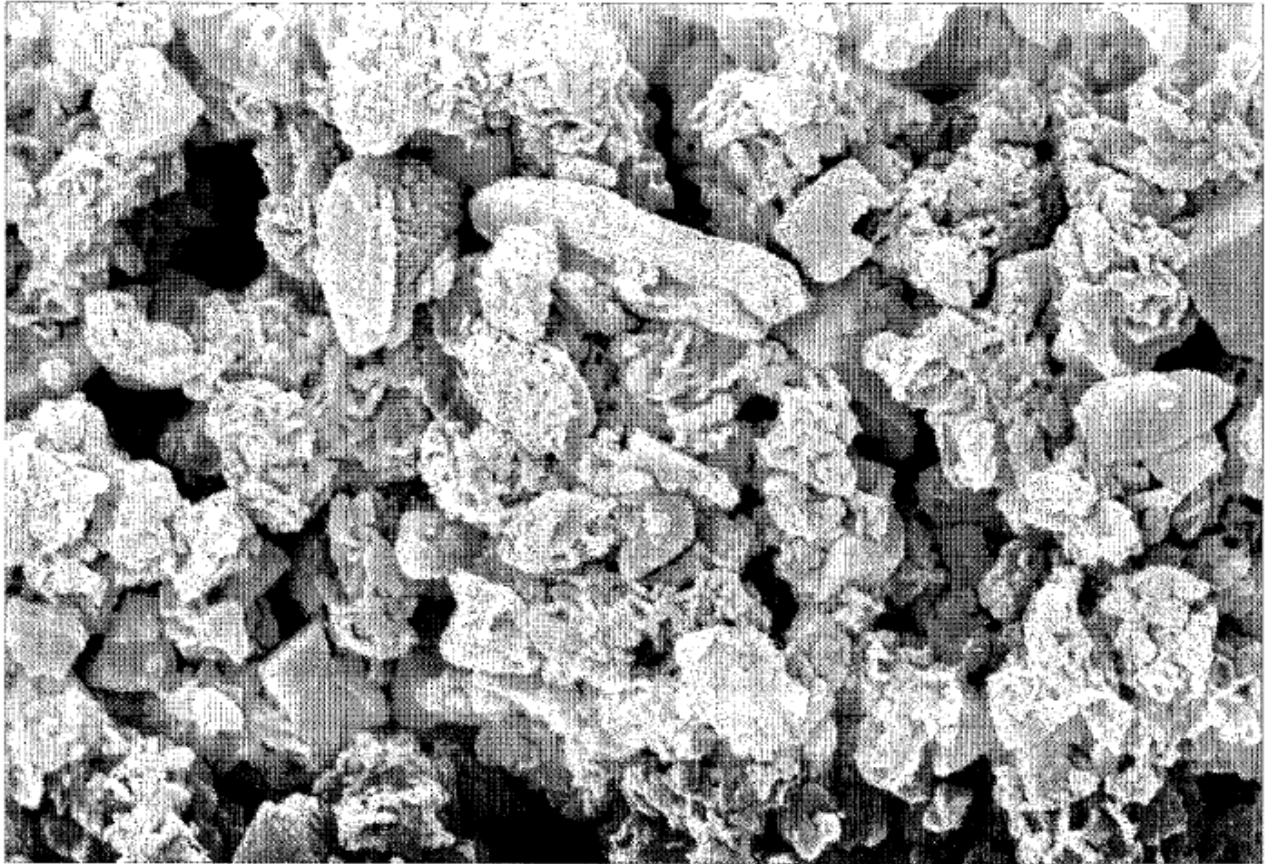
36- Utilización del pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y 35 como carga de masa en la propia fabricación de la hoja de papel no estucado y/o como soporte de formulación de estucado en las operaciones de tratamiento de superficie del papel y/o de estucado del papel.

10 37- Uso de la suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 8 y 29 a 34 como carga de masa en la propia fabricación de la hoja de papel no estucado y/o como soporte de formulación de estucado en las operaciones de tratamiento de superficie del papel y/o de estucado del papel.

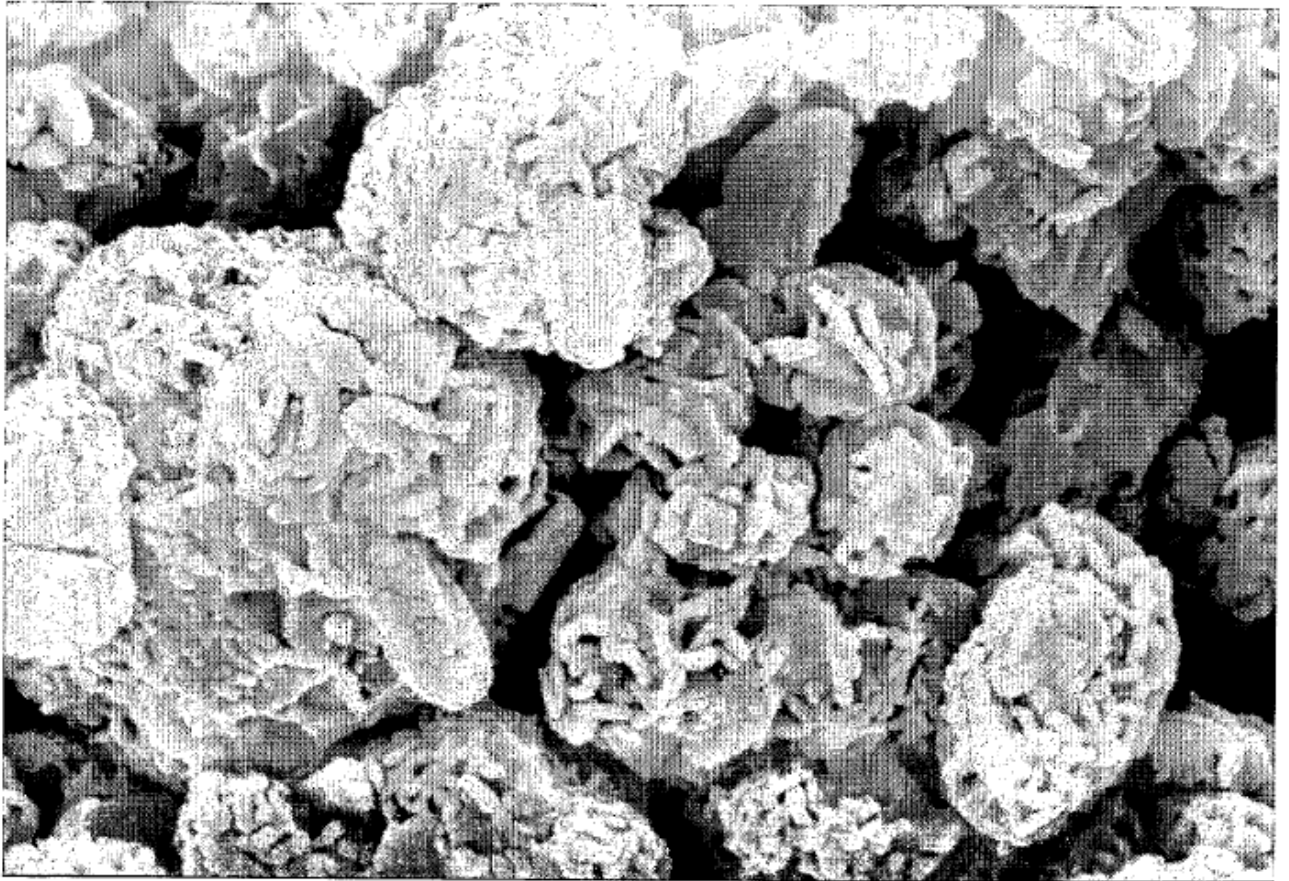
38- Papel para impresión por chorro de tinta caracterizado por que contiene el pigmento mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y 35 en la masa y/o en el estucado.

15 39- Papel para impresión por chorro de tinta caracterizado por que contiene la suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 8 y 29 a 34 en la masa y/o en el estucado.

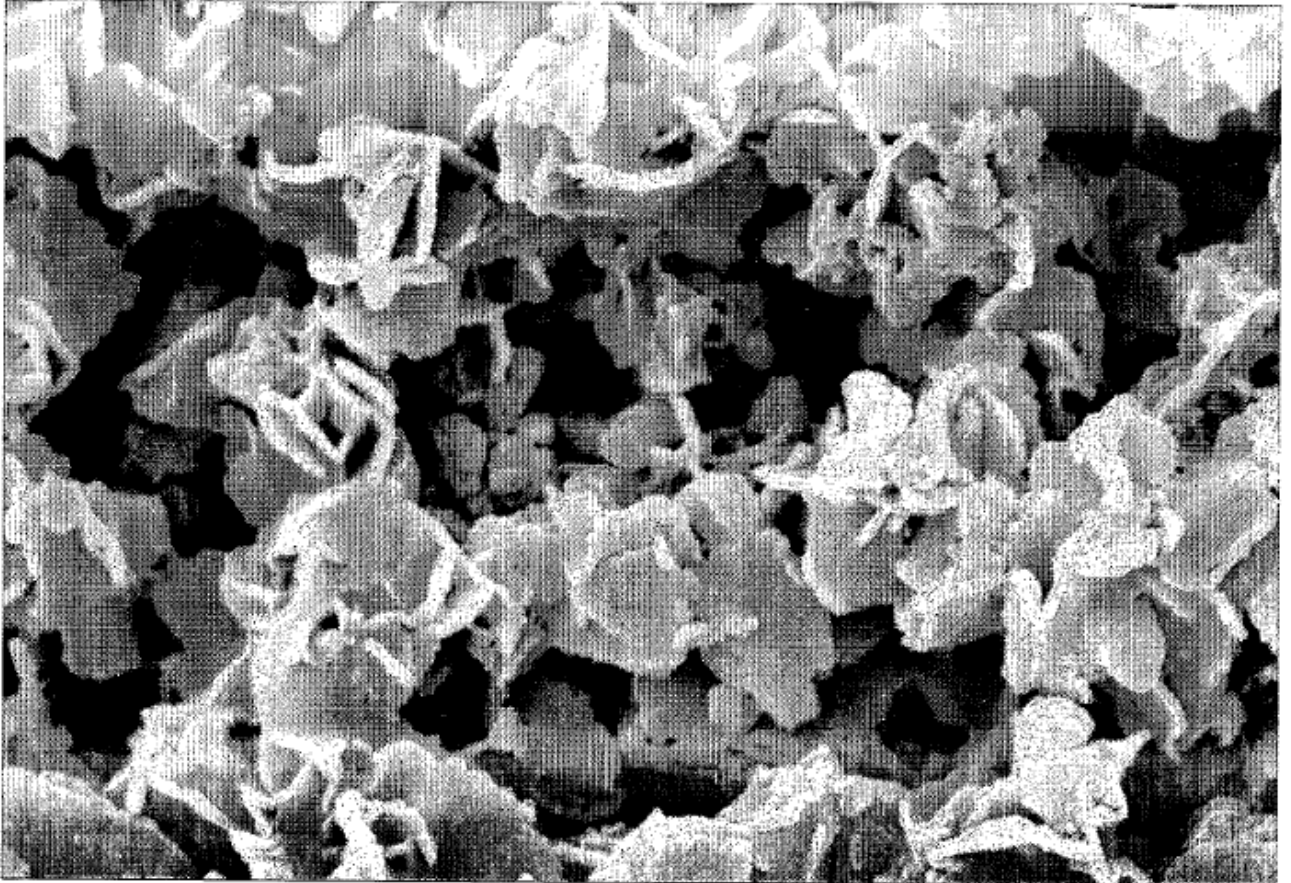
ANEXO 1



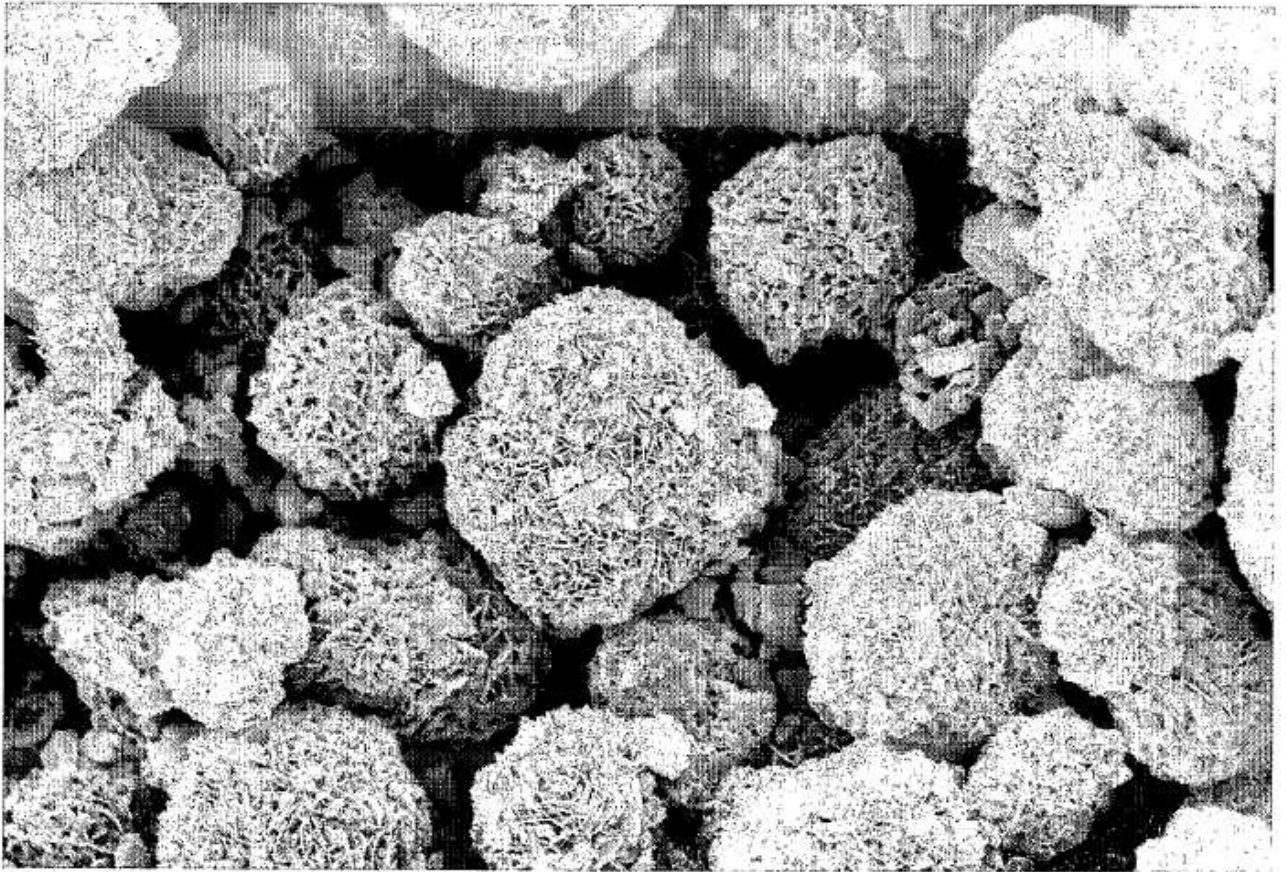
ANEXO 2



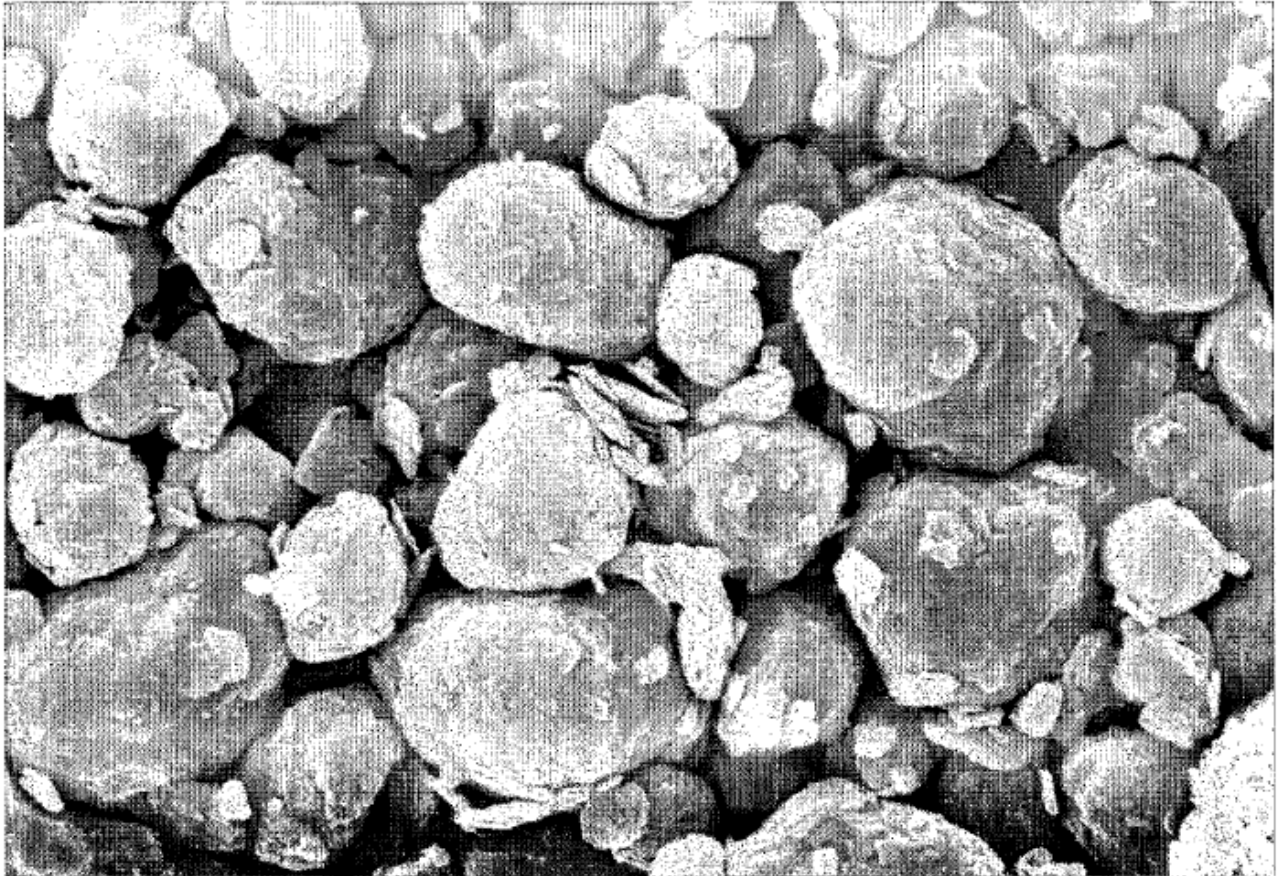
ANEXO 3



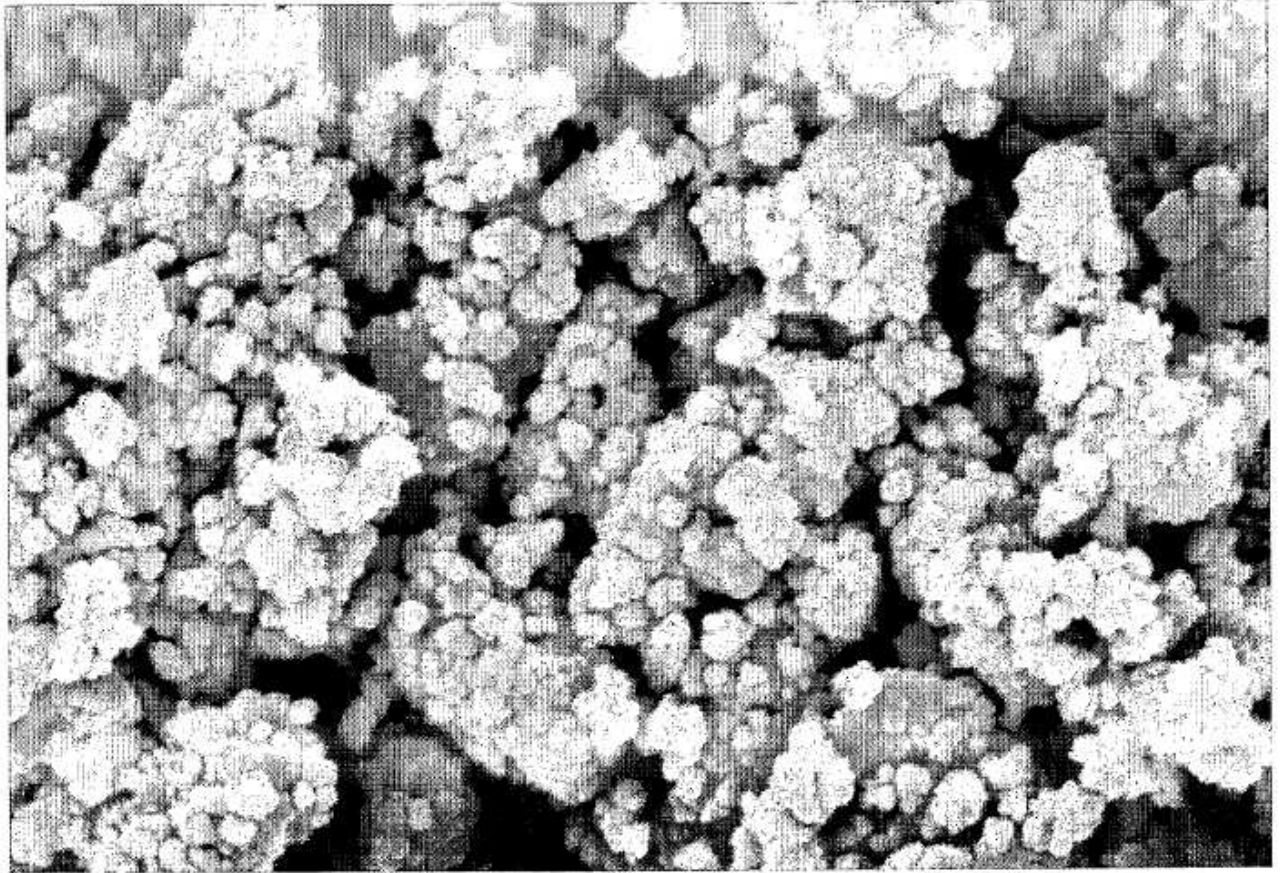
ANEXO 4



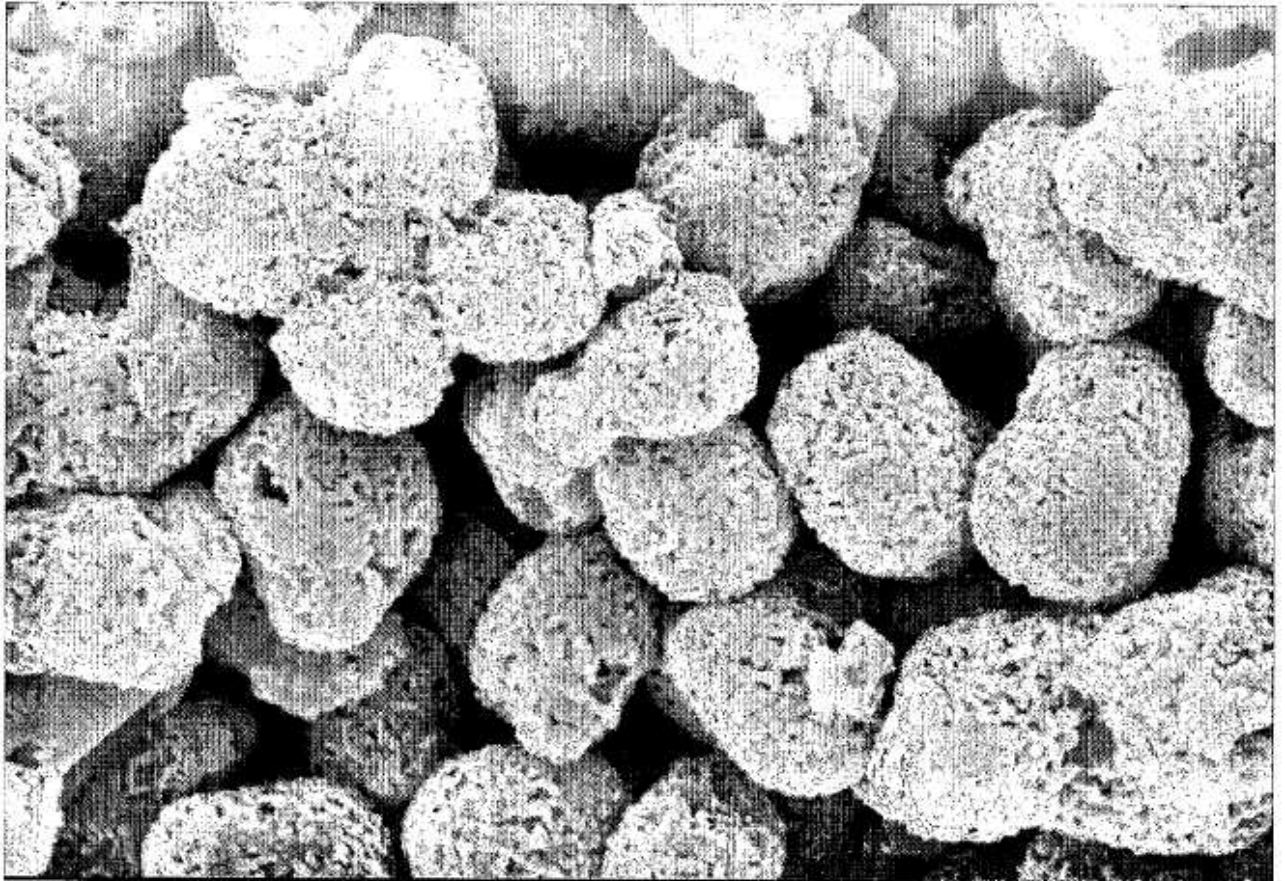
ANEXO 5



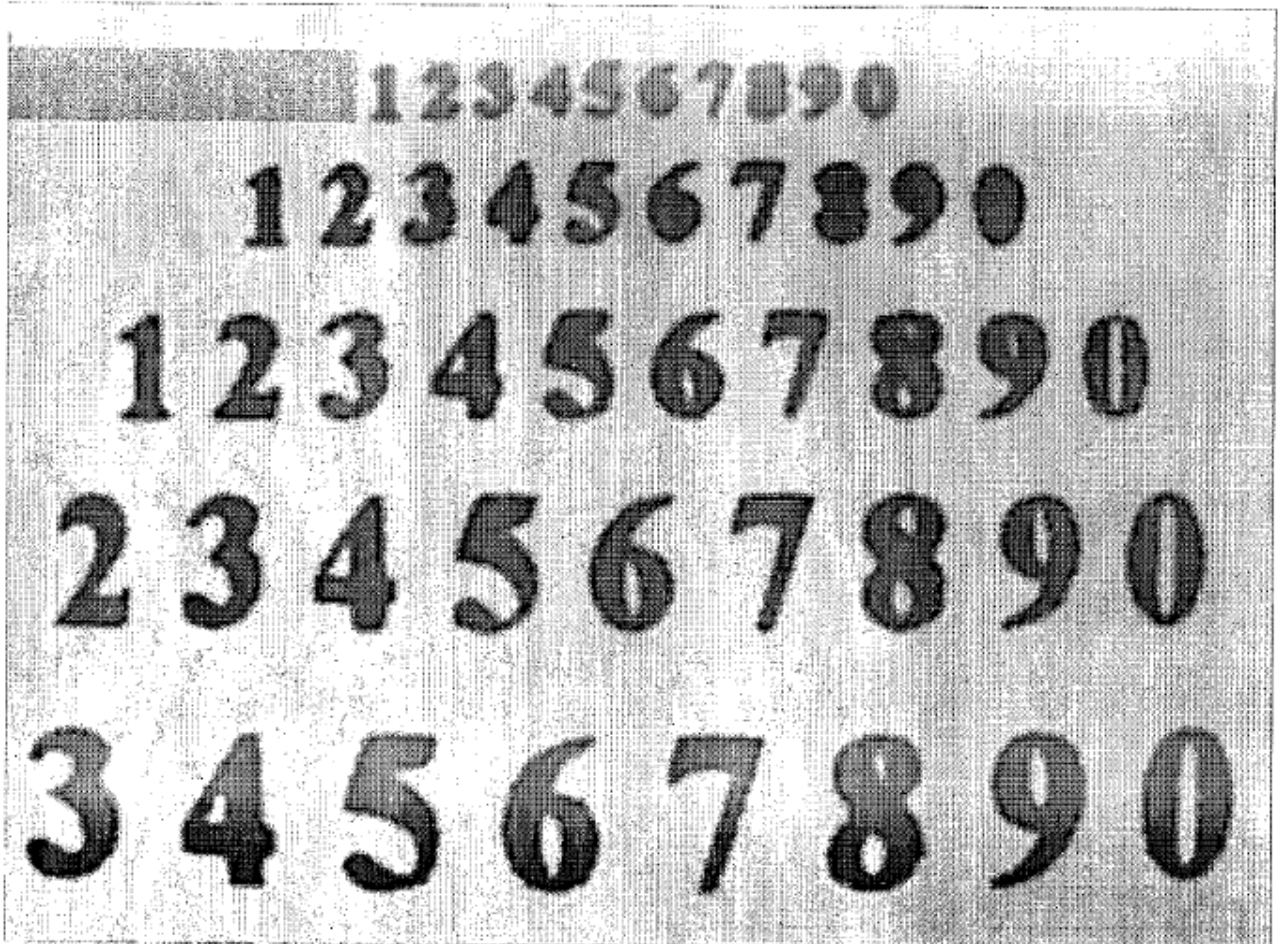
ANEXO 6



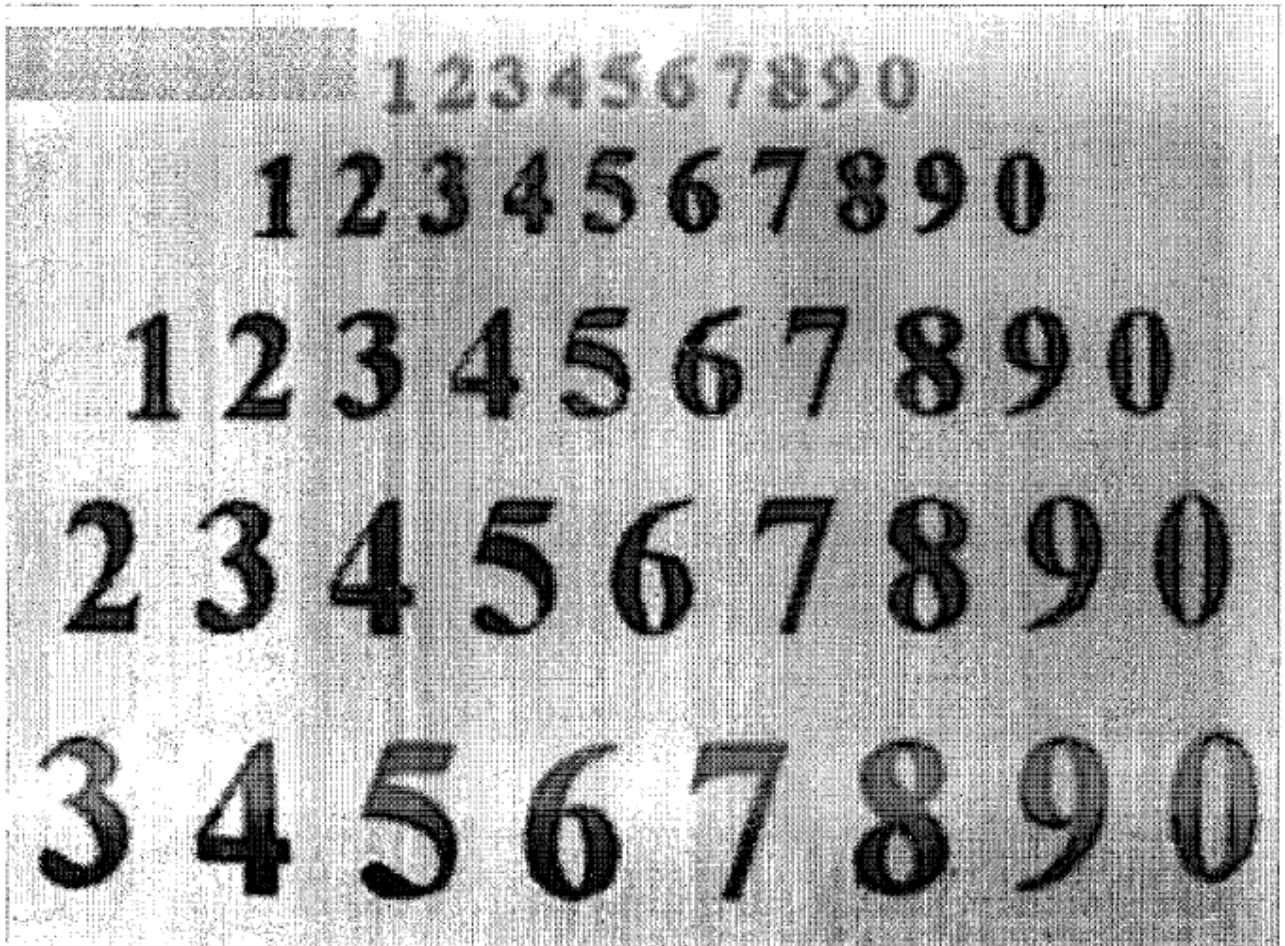
ANEXO 7



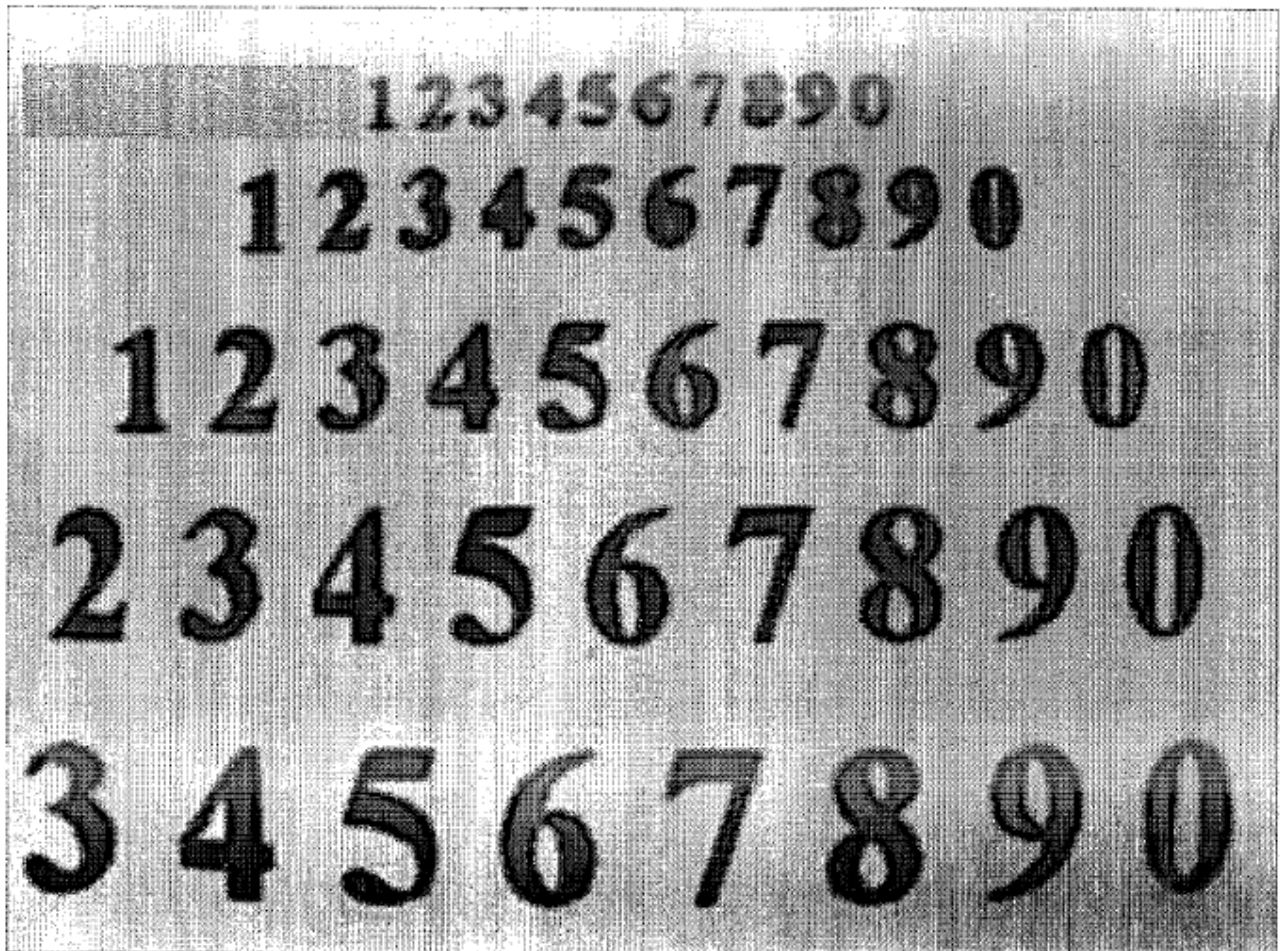
ANEXO 8



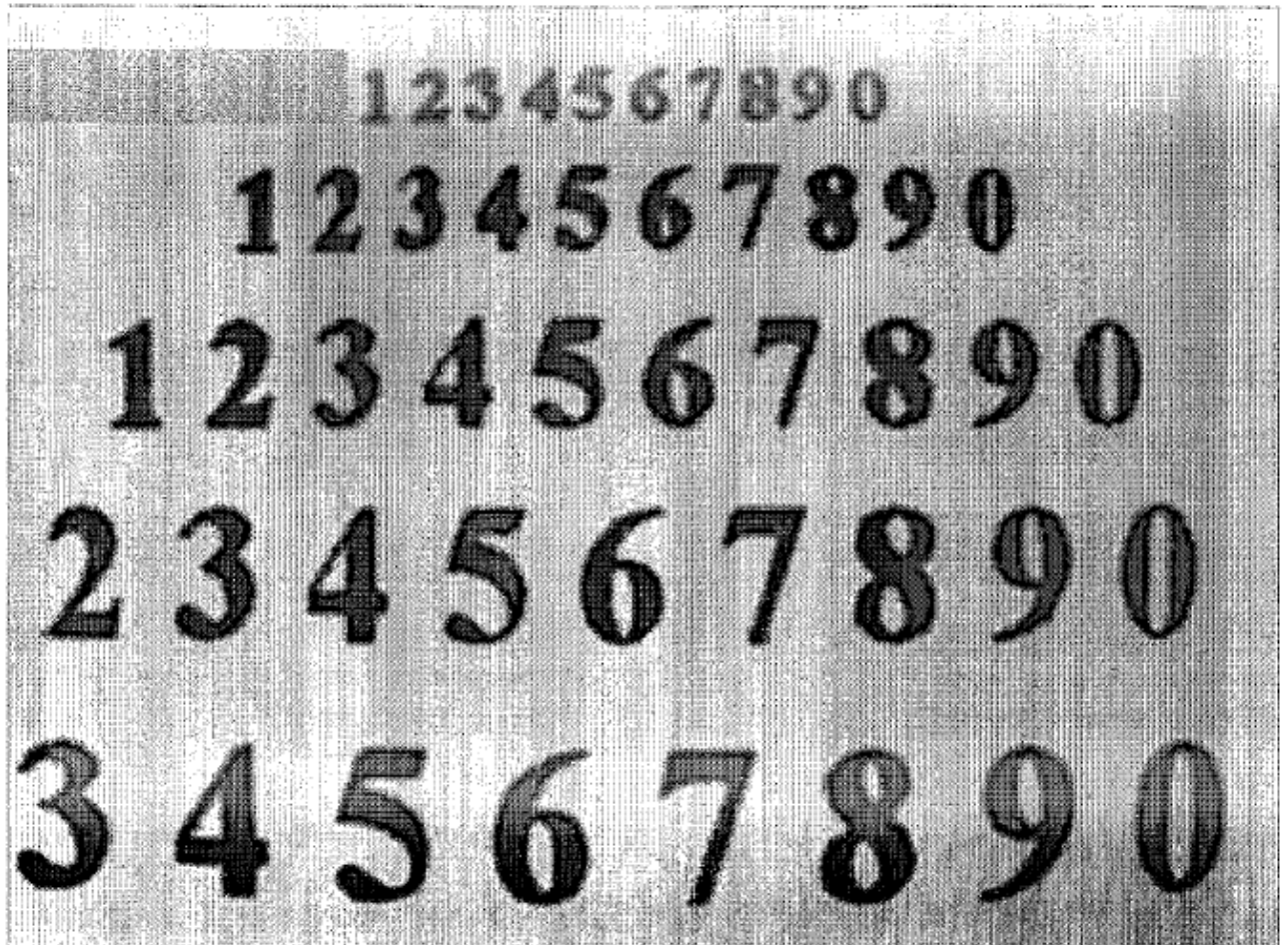
ANEXO 9



ANEXO 10



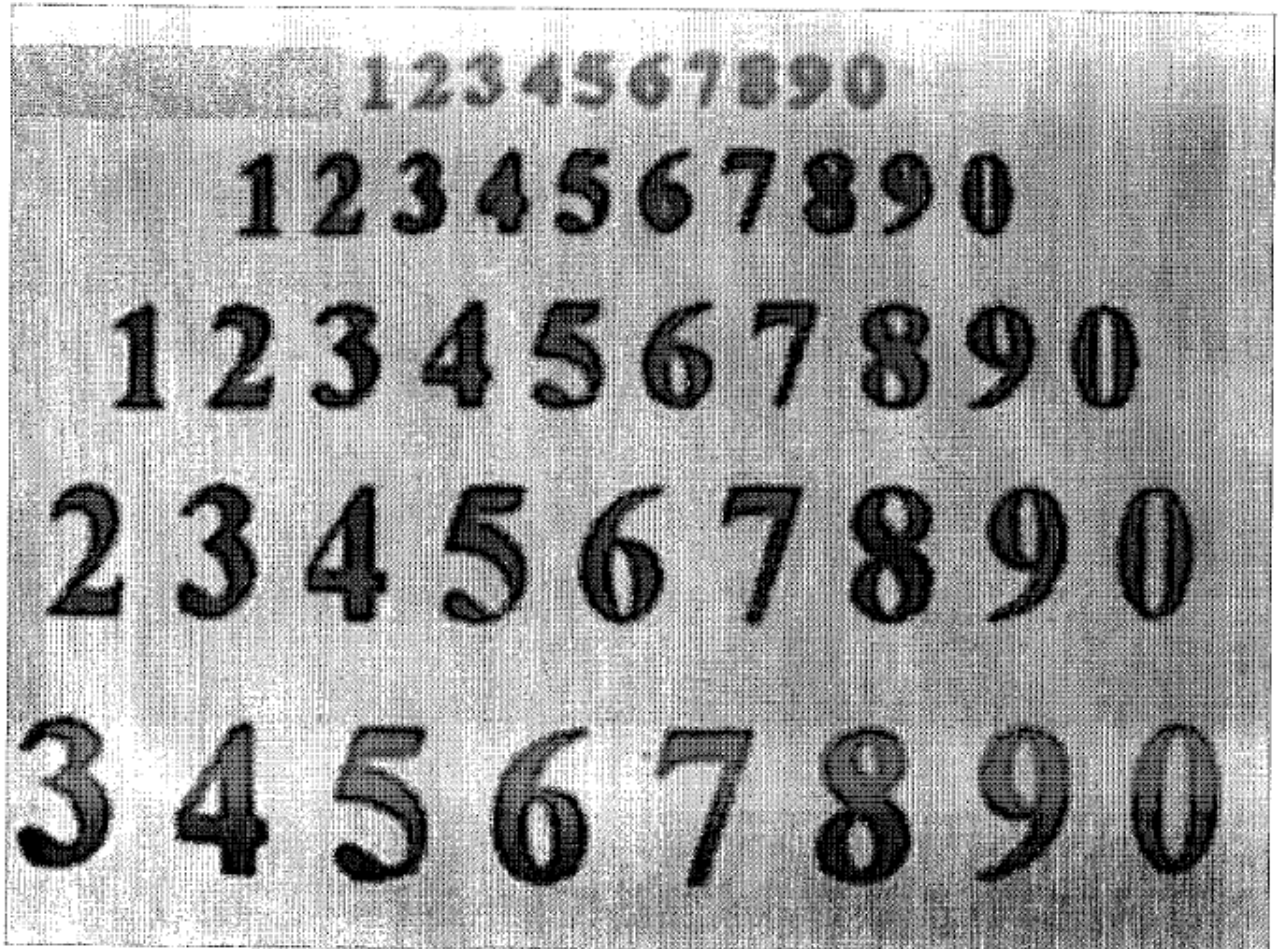
ANEXO 11



ANEXO 12



ANEXO 13



ANEXO 14

