

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 863**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

A24D 1/00 (2006.01)

D21H 17/00 (2006.01)

D21H 17/26 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012 E 12167664 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2662418**

54 Título: **Polímeros adsorbibles sostenibles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BURI, MATTHIAS;
GANE, PATRICK A.C. y
RENTSCH, SAMUEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 535 863 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

Polímeros adsorbibles sostenibles

5 La presente invención hace referencia a suspensiones acuosas de materiales de pigmento mineral que tienen un alto contenido de sólidos. En particular, la presente invención hace referencia a suspensiones de pigmentos minerales con alto contenido de sólidos, que contienen aditivos a base de fuentes renovables y métodos para preparar tales suspensiones.

10 Los materiales minerales se encuentran entre los constituyentes principales en pinturas, plásticos, el papel o los colores del estuco del papel. Los materiales minerales tales como el carbonato de calcio, pueden proporcionar mejoras, por ejemplo en la calidad del papel y la pintura y en las propiedades agrícolas, notablemente en relación a sus propiedades ópticas.

15 Por motivos de utilidad, los costos del transporte, almacenamiento y secado, es especialmente útil producir materiales minerales en forma de suspensiones con alto contenido de sólidos, es decir, suspensiones en donde la menor parte en lo que respecta al peso total de la suspensión sea agua. Tales suspensiones con alto contenido de sólido requieren por lo general la adición de un agente de dispersión o aditivos de molienda para mantener la estabilidad de la suspensión, capacidad de bombeo y/o para permitir la molienda de tales suspensiones.

20 Los agentes de dispersión o aditivos de molienda comúnmente utilizados, que son eficaces para la producción y estabilización de tales suspensiones con materiales de pigmento mineral con alto contenido de sólidos son principalmente polímeros petroquímicos tales como sales de policarboxilatos, por ejemplo, poliacrilato de sodio. Sin embargo, el uso de tales productos derivados del petróleo no se desea desde un punto de vista ambiental. En particular, para cumplir con el protocolo de Kyoto y reducir la contaminación de la atmósfera con CO₂ por combustibles fósiles durante la combustión de los productos finales, se pretende cambiar de polímeros petroquímicos a polímeros que tengan una huella de dióxido de carbono inferior, por ejemplo, a polímeros que deriven de recursos naturales o renovables.

25 El documento FR 2 939 055 describe agentes de dispersión y/o aditivos de molienda a base de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico, en el que el ácido acrílico se obtiene a partir de glicerol. El documento FR 2 932 804 describe polímeros a base de acroleína y copolímeros de acroleína/ácido acrílico, en donde la acroleína se obtiene a partir de glicerol. Sin embargo, el proceso de producción de acroleína y ácido acrílico a partir de glicerol es muy complicado y costoso. Además, se pueden crear productos intermedios y productos secundarios nocivos durante la preparación de tales monómeros insaturados biológicos. También se sabe bien que el almacenamiento de monómeros tales como los monómeros acrílicos insaturados, especialmente el almacenamiento de acroleína y los procesos de polimerización necesitan importantes precauciones de seguridad debido a que los monómeros son altamente reactivos y una reacción de polimerización no controlada puede dar lugar a incidentes graves para los seres humanos y las instalaciones.

35 Por lo tanto, existe una necesidad de agentes de dispersión y aditivos de molienda, que se puedan obtener a partir de recursos renovables con bajo contenido de tóxicos y cuyo material de partida y proceso de producción no sean tanto un problema de seguridad.

40 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar agentes de dispersión y aditivos de molienda que se obtengan al menos parcialmente a partir de recursos de polímeros naturales renovables. Por consiguiente, sería deseable proporcionar agentes de dispersión y aditivos de molienda que puedan almacenarse sin ninguna precaución de seguridad y que no requieran un proceso de preparación complicado. También sería deseable proporcionar agentes de dispersión y aditivos de molienda que puedan producirse sin generar productos secundarios o productos intermedios nocivos.

45 También es un objeto de la presente invención proporcionar suspensiones acuosas con alto contenido de sólidos de material de pigmento mineral, que son fluidos pero contienen solamente bajas cantidades de agentes de dispersión o aditivos de molienda petroquímicos o no contienen en absoluto agentes de dispersión o aditivos de molienda petroquímicos.

50 Un objeto adicional de la presente invención es reducir o eliminar los agentes de dispersión o aditivos de molienda a base de combustible fósil para cumplir al menos con el protocolo de Kyoto, que tiene por objeto la reducción de la contaminación de CO₂ por los combustibles fósiles de la atmósfera durante la combustión de los productos finales. El Protocolo de Kyoto es un acuerdo internacional vinculado con la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. La característica principal del Protocolo de Kyoto es que establece objetivos obligatorios para 37 países industrializados y para la comunidad europea para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG, por sus siglas en inglés). Esto representa un promedio de cinco por ciento en comparación con los niveles de 1990 durante el período de cinco años de 2008 a 2012. El Protocolo de Kyoto fue adoptado en Kyoto, Japón, el 11

de diciembre de 1997 y entró en vigor el 16 de febrero de 2005.

El objeto anterior y otros objetos se solucionan mediante la materia objeto como se define en el presente documento en las reivindicaciones independientes.

5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una suspensión acuosa que comprende, un material de pigmento mineral, y al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono,
10 en el que el al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad desde 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, la viscosidad según el método Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C, y el contenido de sólidos de la suspensión es desde más de 50 a 82% en peso, en base al peso total de la suspensión.

15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una suspensión acuosa, que comprende los pasos de,

a) proporcionar un material de pigmento mineral,

b) proporcionar agua,

20 c) proporcionar al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono,

d) poner en contacto el pigmento mineral del paso a) y/o el al menos un polisacárido modificado del paso c) con el agua del paso b), y

25 e) poner en contacto el al menos un polisacárido modificado del paso c) y el material de pigmento mineral antes y/o durante y/o después del paso d) y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea desde más de 50 a 82% en peso en base al peso total de la suspensión,

30 en el que al menos un polisacárido modificado se agrega en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión y de manera que la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentre entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C.

35 De acuerdo con incluso otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de al menos un polisacárido modificado como agente de dispersión y/o aditivo de molienda, en el que el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g y en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de la suspensión acuosa de acuerdo con la invención en papel, plásticos, pinturas, alimentos, sustancias farmacéuticas, agua potable y/o aplicaciones agrícolas.

En las subreivindicaciones correspondientes se definen realizaciones provechosas del método inventivo.

40 De acuerdo con una realización el material de pigmento mineral es un material que contiene carbonato de calcio, preferentemente seleccionado entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, agentes de carga a base de carbonato mezclado o mezclas de los mismos. De acuerdo con otra realización el carbonato de calcio es carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado o mezclas de los mismos. De acuerdo con todavía otra realización, el material de pigmento mineral se encuentra en forma de
45 partículas que tienen un tamaño de partícula promedio en peso d_{50} de 0,1 a 100 μm , de 0,25 a 50 μm o de 0,3 a 5 μm , preferentemente de 0,4 a 3,0 μm .

De acuerdo con una realización el al menos un polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o un derivado de carboximetil hidroxipropilo y/o un derivado de carboximetil hidroxietilo de un polisacárido, un almidón aniónico, una goma guar aniónica o una mezcla de los mismos, preferentemente el al menos un polisacárido

- modificado es carboximetilcelulosa. De acuerdo con otra realización el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 550 a 850 transformaciones por hora y por gramo de carbono. De acuerdo con todavía otra realización el grado de carboxilación del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 0,8 a 1,9, preferentemente de 0,9 a 1,7 y más preferentemente de 1,0 a 1,6. De acuerdo con todavía otra realización, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 5 a 220 ml/g y preferentemente de 10 a 200 ml/g.
- De acuerdo con una realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente por uno o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes, preferentemente seleccionados entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o mezclas de los mismos. De acuerdo con otra realización el al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad de 0,1 a 3% en peso en base al peso total de los sólidos en la suspensión, preferentemente de 0,2 a 2,0% en peso, más preferentemente de 0,25 a 1,5% en peso y lo más preferentemente de 0,5 a 1,25% en peso.
- De acuerdo con una realización la viscosidad según el método Brookfield de la suspensión acuosa está entre 80 y 1000 mPa·s a 20 °C y preferentemente entre 100 y 700 mPa·s a 20 °C. De acuerdo con otra realización el contenido de sólidos de la suspensión es de 55 a 80% en peso, preferentemente 60 a 79% en peso y más preferentemente 65 a 78% en peso, en base al peso total de la suspensión.
- De acuerdo con una realización, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado proporcionado en el paso c) se ajusta mediante la adición de al menos un peróxido de hidrógeno, preferentemente en condiciones alcalinas, opcionalmente en presencia de un peróxido alcalino en dos a cinco pasos. De acuerdo con otra realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición antes y/o durante y/o después del paso e) del proceso de uno o más cationes monovalentes y/o polivalentes, preferentemente seleccionados entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o una mezcla de los mismos y más preferentemente a partir de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución. De acuerdo con todavía otra realización los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición antes y/o durante y/o después del paso e) del proceso de uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, mediante la adición de un ácido, preferentemente H_3PO_4 , y/o una sal de reacción ácida tal como NaH_2PO_4 , preferentemente CaHPO_4 , y/o al menos un polisacárido parcialmente neutralizado.
- De acuerdo con una realización el proceso además comprende el paso f) de moler la suspensión obtenida en el paso e).
- De acuerdo con una realización, la suspensión acuosa se utiliza para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de las hojas de las plantas.
- Se ha de comprender que para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado.
- A través del presente documento, el "grado de carboxilación" se especifica con respecto a la cantidad total de grupos hidroxilo por unidad de monómero no modificado del polisacárido original.
- "Carbonato de calcio molido" (GCC) en el sentido de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como caliza, mármol, calcita o tiza y se procesa a través de tratamiento en húmedo y/o seco tal como mediante molienda, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo, mediante un ciclón o clasificador.
- El término "viscosidad intrínseca" según se utiliza en el contexto de la presente invención es una medida de la capacidad de un polímero en solución de mejorar la viscosidad de la solución y se especifica en ml/g.
- Para los fines de la presente invención, un "pigmento mineral" abarca una sustancia inorgánica que es sólida a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de 20 °C \pm 2 °C, insoluble en agua, es decir menos del 1% en peso de la sustancia es soluble en agua a temperatura ambiente y tiene una composición química definida y puede ser cristalina o amorfa o mezclas de los mismos.
- Un "material de pigmento mineral" en el sentido de la presente solicitud puede abarcar materiales tales como carbonato de calcio tal como calcita, mármol, caliza, tiza, talco, dolomita, mica, dióxido de titanio, trihidrato de aluminio tal como gibbsita, bayerita, hidróxido de magnesio tal como brucita, hidromagnesita, etc.
- "Carbonato de calcio modificado" (MCC) en el sentido de la presente invención puede ser un carbonato de calcio natural molido o precipitado con una modificación en la estructura interna o un producto tratado superficialmente.
- "Polisacáridos modificados" en el sentido de la presente invención son polisacáridos, en los que al menos una parte de los grupos hidroxilo están carboxilados. Además, los polisacáridos modificados pueden contener otras

modificaciones tales como grupos aldehído o una modificación respecto al peso molecular expresada indirectamente por la viscosidad intrínseca.

5 A través de todo el presente documento, el "tamaño de partícula" de un material de pigmento mineral o un producto de carbonato de calcio se describe por su distribución de los tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro relativo al cual $x\%$ en peso de las partículas tienen diámetros menores que d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula en el que 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas y el valor d_{75} es el tamaño de partícula en el que 75% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{50} es, de este modo, el tamaño de partícula promedio en peso, es decir 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula promedio en peso d_{50} a menos que se indique de otra manera. Para determinar el valor del tamaño de partícula promedio en peso d_{50} para las partículas que tienen un valor de d_{50} entre 0,2 y 5 μm , se puede utilizar un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, USA.

15 "Carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido por precipitación tras reacción de dióxido de carbono y cal en un ambiente acuoso o por precipitación de una fuente de iones de calcio y carbonato en agua. PCC puede ser vaterita, calcita o aragonita.

20 A través de la presente solicitud y en las reivindicaciones, la "velocidad de transformación nuclear de carbono de ^{14}C a ^{14}N " del polisacárido modificado se mide utilizando los métodos tradicionales para análisis de la velocidad de transformación nuclear de carbono de ^{14}C a ^{14}N que se conocen hasta el momento. Estos métodos se basan en una etapa de preparación que consiste en una descomposición térmica a una temperatura alta (aproximadamente 1000 $^{\circ}\text{C}$) mediante combustión o calcinación de la muestra para análisis, seguido por la recolección del dióxido de carbono liberado que está atrapado a baja temperatura antes de su reducción, mediante hidrogenación catalítica, en átomos de carbono elemental, cuya composición en isótopos $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ y también isótopos ^{14}C , se mide mediante un espectrómetro de masas.

25 A través de la presente solicitud y en las reivindicaciones, la "velocidad de transformación nuclear de carbono de ^{14}C a ^{14}N " del polisacárido modificado se determina como se ha descrito por ejemplo en ASTM D 6866 "Determinación del Contenido Biobasado de Muestras Sólidas, Líquidas y Gaseosas Utilizando Análisis De Radiocarbono". La velocidad de transformación nuclear de carbono de ^{14}C a ^{14}N se especifica en desintegración/h/g.

30 Para los fines de la presente invención, el término "viscosidad" hace referencia a la viscosidad según el método de Brookfield. La viscosidad según el método de Brookfield se mide mediante un viscosímetro Brookfield (tipo RVT) a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 100 rpm y se especifica en mPa·s.

Una "suspensión" o "solución" en el sentido de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua y opcionalmente aditivos adicionales y por lo general contiene grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscosa y puede tener mayor densidad que el líquido a partir del cual se forma.

35 Cuando se utiliza el término "que comprende" en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye a otros elementos. Para los fines de la presente invención, el término "que consiste en" se considera que es una realización preferida del término "que comprende". Si en lo sucesivo en el presente documento un grupo se define como que comprende al menos un cierto número de realizaciones, esto también se ha de comprender como que divulga un grupo, que preferentemente está formado solamente por estas realizaciones.

40 Cuando un artículo indefinido o definido se utiliza al hacer referencia a un sustantivo en singular, p. ej., "un", "una" o "la/el", esto incluye el plural de ese sustantivo a menos que se indique específicamente alguna otra cosa.

45 Las expresiones como "que se puede obtener" o "que se puede definir" y "obtenido/a" o "definido/a" se utilizan de forma indistinta. Esto p. ej., significa que, a menos que el contexto claramente indique lo contrario, el término "obtenido/a" no significa que indica que p. ej., una realización debe obtenerse mediante p. ej. la secuencia de pasos que sigue al término "obtenido/a" ya que una comprensión limitada de este tipo siempre está incluida en los términos "obtenido/a" o "definido/a" como una realización preferida.

50 La suspensión acuosa inventiva comprende un material de pigmento mineral y al menos un polisacárido modificado, en el que el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0, tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g y está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión. El carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono. La viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 1500 mPa·s a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el contenido de sólidos de la suspensión es de más de 50 a 82% en peso en base al peso total de la suspensión.

A continuación, se expondrán los detalles y las realizaciones preferidas de la suspensión acuosa inventiva con mayor detalle. Se ha de comprender que estos detalles técnicos y realizaciones pueden también aplicarse al proceso inventivo para preparar las suspensiones y su uso.

El material de pigmento mineral

5 La suspensión acuosa de la presente invención comprende un material de pigmento mineral.

Los ejemplos de materiales de pigmento mineral adecuados son carbonato de calcio tal como calcita, mármol, caliza y tiza, talco, dolomita, mica o dióxido de titanio, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio.

10 De acuerdo con una realización el material de pigmento mineral es un material que contiene carbonato de calcio, preferentemente seleccionado entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, agentes de carga a base de carbonato mezclado o mezclas de los mismos.

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

15 Por carbonato de calcio molido (o natural) (GCC) se entiende la forma natural del carbonato de calcio, extraído a partir de rocas sedimentarias tales como caliza o tiza o de rocas metamórficas de mármol. Se sabe que el carbonato de calcio existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera que es la forma cristalina más estable de carbonato de calcio. La aragonita es menos común, y tiene una estructura cristalina ortorrómbica en forma de agujas separadas o agrupadas. La vaterita es el polimorfo cristalino más raro del carbonato de calcio y por lo general es inestable. El carbonato de calcio molido pertenece casi exclusivamente al polimorfo de la calcita, que se dice que es trigonal-romboedro y representa el más estable de los polimorfos de carbonato de calcio. El término "fuente" del carbonato de calcio en el sentido de la presente solicitud se refiere al material mineral de origen natural a partir del cual se obtiene el carbonato de calcio. La fuente de carbonato de calcio puede comprender además componentes de origen natural tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la fuente de carbonato de calcio molido (GCC) se selecciona entre mármol, tiza, calcita, dolomita, caliza o mezclas de los mismos. Preferentemente, la fuente de carbonato de calcio molido se selecciona entre mármol y mármol dolomítico.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en seco. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en húmedo y opcionalmente con un secado posterior.

35 En general, el paso de molienda se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones de manera que la trituración resulte predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de rodillo, un molino vibratorio, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de bolas vertical, un molino de atrición, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador, un cúter u otro equipo conocido por los expertos en la técnica. En caso de que el material mineral que contiene carbonato de calcio comprenda un material mineral que contiene carbonato de calcio molido mediante proceso en húmedo, el paso de molienda se puede llevar a cabo en condiciones de manera que tenga lugar una molienda autógena y/o con el molino de bolas horizontal, y/o mediante otros procesos conocidos por los expertos en la técnica. El material mineral que contiene carbonato de calcio molido mediante proceso en húmedo obtenido de esta manera puede lavarse y deshidratarse mediante procesos bien conocidos, p. ej., mediante floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. El paso posterior de secado se puede llevar a cabo en un paso único tal como el secado por pulverización o en al menos dos pasos. También es común que tal material mineral experimente un paso de beneficio (tal como un paso de flotación, decoloración o separación magnética) para eliminar las impurezas.

40 De acuerdo con una realización, el material que contiene carbonato de calcio comprende un carbonato de calcio molido. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio molidos seleccionados entre diferentes fuentes de carbonato de calcio molido. Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio molido puede comprender un GCC seleccionado entre dolomita y un GCC seleccionado entre mármol.

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

carbonato de calcio molido.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC, por sus siglas en inglés) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido por precipitación tras reacción de dióxido de carbono y cal en un ambiente acuoso o por precipitación de una fuente de iones de calcio y carbonato en agua o por precipitación de iones de calcio y carbonato, por ejemplo CaCl_2 y Na_2CO_3 , de la solución. Otras maneras posibles de producir PCC son el proceso de soda cal o el proceso de Solvay en el que el PCC es un producto secundario de la producción de amoníaco. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita y existen muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como escalenoedro (S-PCC), romboedro (R-PCC), prismático hexagonal, paraleloedro, coloidal (C-PCC), cúbico y prismático (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales dobles, como también una clasificación diversa de cristales delgados, con forma alargada, prismática, curvada, piramidal escalonada y de cincel, de árbol con ramificaciones y de coral o tipo gusano. La vaterita pertenece al sistema de cristales hexagonales. La solución de PCC obtenida puede deshidratarse y secarse de forma mecánica.

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

De acuerdo con otra realización, el material que contiene carbonato de calcio consiste en solamente un carbonato de calcio precipitado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio consiste en una mezcla de dos o más carbonatos de calcio precipitados seleccionados entre diferentes formas cristalinas y diferentes polimorfos de carbonato de calcio precipitado.

Un carbonato de calcio modificado puede presentar un carbonato de calcio molido o precipitado natural con una modificación en la superficie y/o en la estructura interna, p. ej., el carbonato de calcio puede tratarse o recubrirse con un agente de tratamiento de superficie de hidrofobización tal como, p. ej., un ácido carboxílico alifático o un siloxano. El carbonato de calcio puede tratarse o recubrirse para convertirse en catiónico o aniónico con, por ejemplo, un poliacrilato de sodio o poliDADMAC (cloruro de polidialildimetilamonio). De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio tratado superficialmente.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende un carbonato de calcio modificado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio modificados que tienen diferentes modificaciones en la superficie y/o estructura interna.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio consiste en un carbonato de calcio modificado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio consiste en una mezcla de dos o más carbonatos de calcio modificados que tienen diferentes modificaciones en la superficie y/o estructura interna.

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

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

De acuerdo con una realización preferida, los agentes de carga a base de carbonato mezclado se seleccionan entre calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, diferentes materias tales como arcilla o talco o análogos o derivados y mezclas de estos agentes de carga, tales como, por ejemplo, mezclas de carbonato de calcio y talco o carbonato de calcio y caolín o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales tales como carbonato de calcio y talco o talco y dióxido de titanio o coestructuras de carbonato de calcio y dióxido de titanio. De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de pigmento mineral se encuentra en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio en peso d_{50} de 0,1 a 100 μm , de 0,25 a 50 μm o de 0,3 a 5 μm , e incluso más preferentemente de 0,4 a 3,0 μm .

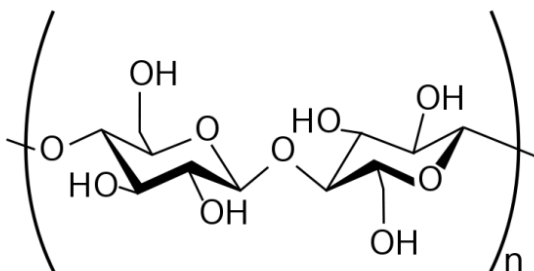
El polisacárido modificado

Además del material de pigmento mineral, la suspensión acuosa de la presente invención comprende al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca

en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono. El al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad desde 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión.

- 5 “Polisacáridos modificados” en el sentido de la presente invención son polisacáridos, en los que al menos una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada. Además, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehído.

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



- 10 en la que una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada y “n” está indirectamente representada por la viscosidad intrínseca.

Los polisacáridos son estructuras de carbohidratos poliméricos, formadas por unidades de repetición (al menos 10) unidas mediante enlaces glucosídicos. Dependiendo de la disposición espacial de los enlaces glucosídicos, se puede distinguir entre enlaces glucosídicos α y β . Estas estructuras pueden ser lineales, pero pueden también contener diferentes grados de ramificación. Los polisacáridos pueden también contener leves modificaciones de la unidad de repetición. Los polisacáridos ejemplares son almidón, celulosa o glucógeno, pero también polisacáridos estructurales tales como celulosa y quitina.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 550 a 850 transformaciones por hora y por gramo de carbono. La velocidad de transformación nuclear de carbono de ^{14}C a ^{14}N es una medición de la relación del material que se obtiene de una fuente de polímeros naturales renovable y se especifica en desintegración/h/g.

De forma sorprendente, los inventores encontraron que los polisacáridos modificados como se ha definido anteriormente pueden controlar y ajustar la viscosidad de una suspensión de material de pigmento con alto contenido de sólidos y/o pueden mejorar o facilitar la molienda de tal suspensión. Además, los polisacáridos modificados de la presente invención pueden prepararse y almacenarse fácilmente sin ninguna precaución de seguridad especial.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el intervalo de 0,8 a 1,9, preferentemente de 0,9 a 1,7 y más preferentemente de 1,0 a 1,6. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el intervalo de 0,6 a 1,1, y/o 1,3 a 2,0.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado se encuentra en el intervalo de 5 a 220 ml/g y preferentemente de 10 a 200 ml/g. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado se encuentra en el intervalo de 3 a 22 mg/l, 29 a 55 mg/l, 57 a 177 mg/l, y/o 180 a 300 mg/l.

De acuerdo con otra realización, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de 1 o más y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 220 ml/g, preferentemente de 10 a 200 ml/g y más preferentemente de 10 a 100 ml/g. De acuerdo con todavía otra realización, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de menos de 1 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 220 ml/g, preferentemente de 10 a 200 ml/g y más preferentemente desde 10 a 100 ml/g.

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

De acuerdo con una realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 3 a 178 mg/l a un pH de 4,5 a 9,5.

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o un derivado de carboximetil hidroxipropilo y/o un derivado de carboximetil hidroxietilo de un polisacárido, un almidón aniónico, una goma guar aniónica o una mezcla de los mismos.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es al menos una carboximetilcelulosa (CMC). La carboximetilcelulosa (CMC) puede prepararse a partir de celulosa mediante reacción con ácido monocloroacético en presencia de soda cáustica para formar la sal de sodio de carboximetilcelulosa. Cada unidad de repetición de D-glucosa contiene tres grupos hidroxilo teóricamente capaces
15 de eterificación, para proporcionar una densidad de carga máxima en teoría de tres grupos carboxílicos por unidad de monómero (es decir, un grado de sustitución de tres en teoría). El peso molecular y la viscosidad intrínseca de los materiales aglutinantes a base de carboximetilcelulosa se pueden ajustar mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Se hace referencia al documento DE 1 543 116 A1 que describe un método para la preparación de CMC de baja viscosidad y soluble en agua mediante la degradación oxidativa con H₂O₂ (peróxido de hidrógeno) y al documento DE 44 11 681 A1 que describe la dependencia de la degradación de éter de polisacárido de la cantidad del agente de oxidación, temperatura y duración del tratamiento.

20 La viscosidad intrínseca puede ajustarse mediante cualquier método que sea conocido para la persona experta en la técnica, p. ej., mediante la adición de peróxidos y el grado de carboxilación del polisacárido modificado puede ajustarse mediante cualquier método conocido por la persona experta en la técnica, p. ej., mediante la adición de ácido monocloroacético o sales del mismo.

En una realización preferida de la presente invención, se ajusta la viscosidad intrínseca mediante una adición en múltiples pasos de peróxido, más preferentemente en dos a cinco pasos.

25 En una realización adicional preferida diferentes peróxidos se utilizan en los diferentes pasos, tal como peróxidos alcalinos, p. ej., peróxido de sodio en combinación con peróxido de hidrógeno. De acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, el peróxido para la adición en múltiples pasos es una combinación de peróxido de hidrógeno y peróxido alcalino, en donde la cantidad de peróxido alcalino controla el pH durante el proceso.

30 De acuerdo con otra realización ejemplar de la presente invención, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado proporcionado en el paso b) se ajusta mediante la adición de al menos un peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un peróxido alcalino, preferentemente en dos a cinco pasos. De acuerdo con una realización preferida, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado proporcionado en el paso b) se ajusta en condiciones alcalinas mediante la adición de al menos un peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un peróxido alcalino, preferentemente en dos a cinco pasos.

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es un almidón aniónico.

35 El almidón aniónico se prepara preferentemente mediante modificación química del almidón con grupos aniónicos seleccionados entre el grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetil hidroxipropilo, grupos carboximetil hidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y mezclas de los mismos. El almidón aniónico se puede elegir de entre los almidones químicamente modificados que se originan a partir de almidones seleccionados entre el grupo que comprende almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de maranta, almidón de sorgo y mezclas de los mismos. En una realización
40 preferida, el almidón aniónico se selecciona entre aquellos enriquecidos en amilopectina, es decir el almidón químicamente modificado se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata y mezclas de los mismos. El almidón aniónico puede también obtenerse a partir de fuentes genéticamente modificadas que comprenden almidones enriquecidos en amilopectina. Los métodos para preparar los almidones aniónicos son conocidos por el experto en la técnica. El peso molecular del almidón aniónico puede ajustarse mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H₂O₂), preferentemente en condiciones alcalinas.
45

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado es una goma guar aniónica.

50 La goma guar comprende un heteropolisacárido natural (guarán) que consiste en unidades de galactosa y unidades de manosa generalmente en la relación de 1:2 y es el componente endosperma de las semillas de goma guar. En general, la goma guar comprende una cadena lineal de unidades de β-D-manopiranosilo con enlace 1,4 con unidades de α-D-galactopiranosilo con enlace 1,6. Las semillas de goma guar que contienen aproximadamente 14 a 17% en peso de cáscara, 35 a 42% en peso de endosperma y 43 a 47% en peso de embrión, por lo general se muelen en seco y se tamizan para separar el endosperma que es la goma guar industrial del comercio. Un derivado

de la goma guar se puede obtener, por ejemplo, modificando el heteropolisacárido a través del uso de enzimas, ácidos, medios de oxidación, temperatura, radiación, etc. Los métodos para preparar los derivados de goma guar son conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se puede obtener una modificación mediante el uso de una enzima α -D-galactosidasa disponible en el mercado que es útil para eliminar unidades de α -D-galactopiranosilo.

5 Al controlar el tiempo durante el cual el guarán se expone a la enzima α -D-galactosidasa, se puede controlar el alcance de la remoción de unidades de α -D-galactopiranosilo de la cadena lineal de unidades de manosa. De forma adicional o alternativa, se puede lograr una modificación de la goma guar mediante la eterificación de la goma guar con propilenoóxido o etilenoóxido lo que da como resultado un hidroxipropil guar o hidroxietil guar.

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, la goma guar aniónica es carboximetil guar (CMG) y/o carboximetil hidroxipropil guar (CMHPG) y/o carboximetil hidroxietil guar (CMHEG). Por ejemplo, se obtiene carboximetil guar haciendo reaccionar una goma guar con ácido monocloroacético en presencia de soda cáustica.

15 Una solución del polisacárido modificado puede concentrarse, por ejemplo, mediante ultrafiltración o secado térmico. El polisacárido modificado seco se produce preferentemente mediante secado térmico, más preferentemente mediante secado por pulverización y tiene un contenido de sólidos de más de 90, preferentemente 95 a 99,9% en peso, en base al peso total del polisacárido modificado.

20 De acuerdo con la presente invención, la expresión "al menos un" polisacárido modificado significa que uno o más polisacáridos modificados pueden estar presente en la suspensión acuosa que comprende el material de pigmento mineral. De acuerdo con una realización, solamente un polisacárido modificado está presente en la suspensión acuosa que comprende el material de pigmento mineral. De acuerdo con otra realización, una mezcla de al menos dos polisacáridos está presente en la suspensión acuosa que comprende el material de pigmento mineral.

El polisacárido modificado se puede proporcionar como solución o material seco. De acuerdo con una realización preferida, el polisacárido modificado está en forma de una solución acuosa.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado está en forma de una solución acuosa que tiene una concentración de polisacárido modificado de 1 a 70% en peso, preferentemente de 5 a 50% en peso, más preferentemente de 10 a 45% en peso y más preferentemente de 15 a 40% en peso, en base al peso total de la solución.

30 De acuerdo con una realización el al menos un polisacárido modificado está presente en la suspensión acuosa en una cantidad de 0,1 a 3% en peso en base al peso total de los sólidos en la suspensión, preferentemente de 0,2 a 2,0% en peso, más preferentemente de 0,25 a 1,5% en peso y lo más preferentemente de 0,5 a 1,25% en peso. De acuerdo con otra realización, el al menos un polisacárido modificado está presente en la suspensión acuosa en una cantidad de 0,05 a 0,55% en peso, de 0,6 a 0,65% en peso, de 0,75 a 0,90% en peso y/o de 0,95 a 1,95% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión.

35 De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente por uno o más cationes monovalentes y/o polivalentes, seleccionados preferentemente entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o mezclas de los mismos. De forma adicional o alternativa, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente por uno o más cationes trivalentes, preferentemente seleccionados entre Al^{3+} y/o Fe^{3+} .

40 De acuerdo con una realización opcional, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado pueden neutralizarse al menos parcialmente por uno o más cationes monovalentes. Preferentemente, los cationes monovalentes se seleccionan entre Li^+ , Na^+ , K^+ o mezclas de los mismos.

45 De acuerdo con otra realización opcional, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente por uno o más cationes polivalentes. Preferentemente, los cationes polivalentes se seleccionan entre Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o mezclas de los mismos y más preferentemente entre Ca^{2+} añadido en la forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución. De acuerdo con una realización preferida, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente por cationes Ca^{2+} y el Ca^{2+} se produce *in situ* mediante la adición de los polisacáridos parcialmente neutralizados y/o la adición de un ácido.

50 Los inventores descubrieron que la adición de cationes monovalentes y en particular la adición de cationes polivalentes, a la suspensión provee ventajas adicionales y especialmente provee mejores propiedades de adsorción del al menos un polisacárido modificado a la superficie del mineral. Esto puede mejorar la eficacia del polisacárido modificado de la presente invención como agente de dispersión y/o aditivo de molienda. Los inventores de la presente invención también descubrieron que la adición de una combinación de cationes monovalentes y cationes polivalentes puede mejorar la eficacia del polisacárido modificado como agente de dispersión y/o aditivo de molienda particularmente bien.

De acuerdo con una realización, la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención comprende el uno o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes en una cantidad de 0,1 a 5% en peso, preferentemente de 2 a 3% en peso, en base al peso total de la sal seca parcial o completamente neutralizada del al menos un polisacárido modificado. La cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puede ser de 50 a 500 ppm, en base al peso total de los sólidos del pigmento seco en la suspensión acuosa de material mineral, preferentemente de 200 a 300 ppm.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado se usa como agente de dispersión y/o aditivo de molienda, en el que al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g y en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono.

La suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención

La suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención comprende un material de pigmento mineral como se ha definido anteriormente y al menos un polisacárido modificado como se ha definido anteriormente, en el que el al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión.

La viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención se encuentra entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C. De acuerdo con una realización de la presente invención, la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 80 y 1000 mPa·s a 20°C y preferentemente entre 100 y 700 mPa·s a 20 °C. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 270 mPa·s a 20 °C, entre 295 y 480 mPa·s a 20 °C, entre 485 y 920 mPa·s a 20 °C, entre 960 y 1010 mPa·s a 20 °C y/o entre 1020 y 1500 mPa·s a 20 °C.

El contenido de sólidos de la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención es de más de 50 a 82% en peso, en base al peso total de la suspensión. De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión es de 55 a 80% en peso, preferentemente de 60 a 79% en peso y más preferentemente de 65 a 78% en peso, en base al peso total de la suspensión. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión es de 52 a 59% en peso, desde 62 a 67% en peso, de 69 a 71% en peso y/o de 77 a 82% en peso, en base al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 485 y 1500 mPa·s a 20 °C y el contenido de sólidos de la suspensión es de 77 a 82% en peso, en base al peso total de la suspensión, y/o la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 920 mPa·s a 20 °C y el contenido de sólidos de la suspensión es de 52 a 59% en peso, en base al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa consiste en un material de pigmento mineral y al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono, en el que el al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C y el contenido de sólidos de la suspensión es de más de 50 a 82% en peso en base al peso total de la suspensión.

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa consiste en un material de pigmento mineral y al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono, en el que el al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión y en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado están al menos parcialmente neutralizados por uno o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes y en el que la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C y el contenido de sólidos de la suspensión es de más de 50 a 82% en peso en base al peso total de la suspensión.

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa comprende un material de pigmento mineral y al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890

transformaciones por hora y por gramo de carbono, en el que el al menos un polisacárido modificado es al menos una carboximetilcelulosa, que está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso en base al peso total de los sólidos en la suspensión y en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado están al menos parcialmente neutralizados por uno o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes y en el que la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C y el contenido de sólidos de la suspensión es de más de 50 a 82% en peso en base al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa comprende carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado y al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono, en el que el al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión y en el que la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C y el contenido de sólidos de la suspensión es de más de 50 a 82% en peso en base al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión acuosa de la presente invención tiene un valor de pH de 7 a 12, preferentemente de 8 a 11 y más preferentemente de 8,5 a 10,5. En caso de ser necesario, el pH de la suspensión puede ajustarse mediante todos los medios conocidos en la técnica.

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

La suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención puede utilizarse en papel, plásticos, pinturas, alimentos, pienso, productos farmacéuticos, agua potable y/o aplicaciones agrícolas.

De acuerdo con una realización, la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención se usa en el proceso final húmedo de una máquina de papel, en papeles de cigarrillos y/o aplicaciones de estuco, como soporte para impresión de rotograbado y/u offset y/o impresión a chorro de tinta y/o impresión a chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración.

De acuerdo con otra realización, la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención se utiliza para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de las hojas de las plantas.

De acuerdo con todavía otra realización, la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención se utiliza como fertilizante.

De acuerdo con todavía otra realización, la suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención se utiliza en forma líquida o seca en productos farmacéuticos, tal como aquellos para controlar el ácido gástrico.

Método para producir la suspensión acuosa

Un proceso para preparar una suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención comprende los pasos de,

- a) proporcionar un material de pigmento mineral,
- b) proporcionar agua,
- c) proporcionar al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono,
- d) poner en contacto el pigmento mineral del paso a) y/o el al menos un polisacárido modificado del paso c) con el agua del paso b), y
- e) poner en contacto el al menos un polisacárido modificado del paso c) y el pigmento mineral del paso a) antes y/o durante y/o después del paso d) y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea

desde más de 50 a 82% en peso en base al peso total de la suspensión,

en el que al menos un polisacárido modificado se agrega en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, de manera que la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentre entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C.

5 De acuerdo con una realización, en el paso d) el material de pigmento mineral del paso a) se pone en contacto con el agua del paso b) y al menos un polisacárido modificado del paso c) se pone en contacto con el agua del paso b), y en el paso e) el al menos un polisacárido modificado del paso c) y el material de pigmento mineral del paso a) se ponen en contacto después del paso d).

10 De acuerdo con otra realización, en el paso d) el material de pigmento mineral del paso a) se pone en contacto con el agua del paso b) y en el paso e) el al menos un polisacárido modificado del paso c) y el material de pigmento mineral del paso a) se ponen en contacto después del paso d).

15 La puesta en contacto del material de pigmento mineral del paso a) y/o el al menos un polisacárido modificado del paso c) con el agua del paso b) de acuerdo con el paso d) del proceso se puede llevar a cabo en condiciones de mezcla y/u homogenización y/o división de partículas. La puesta en contacto del al menos un polisacárido modificado del paso c) y el material de pigmento mineral del paso a) antes y/o durante y/o después del paso d) de acuerdo con el paso e) se puede llevar a cabo en condiciones de mezcla y/u homogenización y/o división de partículas. El experto en la técnica adaptará esas condiciones de mezcla y/u homogenización y/o división de partículas tal como la velocidad de mezclado, división y temperatura de acuerdo con su equipo para el proceso.

20 Por ejemplo, la mezcla y la homogenización pueden tener lugar mediante un mezclador de reja. Los mezcladores de reja funcionan mediante el principio de un lecho fluido producido mecánicamente. Las hojas del mezclador de reja rotan cerca de la pared interior de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla fuera del lecho de producto y dentro del espacio de mezclado abierto. El lecho fluido producido mecánicamente garantiza un mezclado intenso de incluso lotes grandes en un período de tiempo muy corto. Los cortadores y/o dispensadores se utilizan para dispensar grumos en una operación en seco. El equipo que puede utilizarse en el proceso de la invención está disponible, por ejemplo, en Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso d) del proceso y/o el paso e) del proceso se llevan a cabo utilizando un mezclador de reja.

30 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el paso d) del proceso y/o el paso e) del proceso se llevan a cabo en un dispositivo de molienda, preferentemente un molino de bolas, preferentemente en combinación con un dispositivo de ciclón que recircula los aglomerados y/o agregados que se forman durante el paso d) del proceso y/o paso e) del proceso nuevamente a la entrada del dispositivo de molienda. Un dispositivo de ciclón permite la separación de material particulado tal como partículas, aglomerados o agregados en fracciones de material particulado más pequeño o más grande en base a la gravedad.

35 De acuerdo con una realización experimental, las partículas de material de pigmento mineral que se forman durante el paso d) del proceso y/o el paso e) del proceso se dividen en partículas más pequeñas. El término "dividir" según se utiliza en la presente invención significa que las partículas se dividen en partículas más pequeñas. Esto puede realizarse moliendo, p. ej., utilizando un molino de bolas, un molino de martillo, un molino de rodillo, un molino vibratorio, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de bolas vertical, un molino de atrición, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador o un cúter.

40 Sin embargo, se puede utilizar cualquier otro dispositivo que sea capaz de dividir el carbonato de calcio que contiene las partículas compuestas que se forman durante el paso d) del proceso y/o el paso e) del proceso en partículas más pequeñas.

45 El paso d) del proceso y/o el paso e) del proceso se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de 20 °C ± 2 °C o a otras temperaturas. De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso e) del método se lleva a cabo durante al menos 1 segundo, preferentemente durante al menos un minuto, por ejemplo al menos 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas o 10 horas.

Pasos opcionales y adicionales del proceso

50 De acuerdo con una realización opcional, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado proporcionado en el paso c) se ajusta mediante la adición de al menos un peróxido de hidrógeno, preferentemente en condiciones alcalinas, opcionalmente en presencia de un peróxido alcalino en dos a cinco pasos.

De acuerdo con una realización opcional, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición antes y/o durante y/o después del paso e) del proceso de uno

- o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes. De acuerdo con una realización preferida, los cationes monovalentes se seleccionan entre Li^+ , Na^+ , K^+ o mezclas de los mismos. Preferentemente, los cationes polivalentes se seleccionan entre Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o mezclas de los mismos y más preferentemente entre Ca^{2+} añadido en la forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución. De acuerdo con una realización preferida, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado están al menos parcialmente neutralizados por cationes Ca^{2+} y el Ca^{2+} se produce *in situ* por la adición de los polisacáridos parcialmente neutralizados y/o la adición de un ácido. De forma adicional o alternativa, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente por uno o más cationes trivalentes, preferentemente seleccionados entre Al^{3+} y/o Fe^{3+} .
- Los cationes monovalentes y/o los cationes polivalentes pueden también añadirse durante la preparación del al menos un polisacárido modificado y/o el proceso de ajuste del peso molecular del polisacárido. Por ejemplo, los cationes monovalentes pueden añadirse durante la neutralización del polisacárido modificado en la forma de una base tal como NaOH o KOH .
- Los cationes monovalentes pueden añadirse en forma de una solución salina acuosa, suspensión o polvo y preferentemente en forma de una solución. Los cationes polivalentes pueden añadirse en forma de una solución salina acuosa, suspensión o polvo y preferentemente en la forma de una suspensión.
- Los cationes polivalentes se pueden producir también *in situ*, p. ej., mediante la adición de un ácido y/o sal de reacción ácida y/o de un polisacárido parcialmente neutralizado. Pueden añadirse cationes polivalentes en lugar de cationes monovalentes o en combinación con cationes monovalentes.
- De acuerdo con una realización opcional preferida, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición antes y/o durante y/o después del paso e) del proceso de uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, mediante la adición de un ácido, preferentemente H_3PO_4 o una sal de reacción ácida, por ejemplo NaH_2PO_4 , preferentemente CaHPO_4 .
- El ácido o la sal de reacción ácida pueden agregarse en una cantidad de 50 a 500 ppm, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, preferentemente en una cantidad de 200 a 400 ppm, preferentemente en forma de una solución o suspensión acuosa.
- De acuerdo con otra realización opcional preferida, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición antes y/o durante y/o después del paso e) del proceso de una combinación de uno o más cationes polivalentes y/o uno o más cationes monovalentes, en el que los cationes polivalentes se seleccionan preferentemente entre Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o mezclas de los mismos y más preferentemente a partir del Ca^{2+} añadido en la forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución y en el que los cationes monovalentes se seleccionan preferentemente entre Li^+ , Na^+ , K^+ o mezclas de los mismos.
- De acuerdo con todavía otra realización opcional, el proceso de acuerdo con la presente invención además comprende el paso f) de moler la suspensión obtenida en el paso e).
- El proceso de molienda puede realizarse mediante todas las técnicas y molinos bien conocidos por los expertos en la técnica en lo que respecta a la molienda en húmedo. El paso de molienda se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones de manera que el refinamiento se produzca como resultado predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de rodillos, un molino vibratorio, un molino de impacto centrífugo, un molino de bolas vertical, un molino de atrición o cualquier otro equipo conocido por los expertos en la técnica. El paso f) de molienda se puede llevar a cabo por lotes o en forma continua, preferentemente en forma continua.
- De acuerdo con una realización opcional, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición antes y/o durante y/o después del paso f) de molienda de uno o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes como se ha definido anteriormente.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso f) de molienda se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 110 °C, preferentemente de 40 a 100 °C. De forma alternativa, el paso f) de molienda se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de 20 °C \pm 2 °C.
- En una realización preferida de la presente invención, el paso f) de molienda se lleva a cabo hasta que la fracción de las partículas del pigmento que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm sea mayor que 10% en peso, preferentemente mayor que 20% en peso, más preferentemente mayor que 30% en peso y más preferentemente mayor que 50% en peso, en base al peso total de las partículas de pigmento, según se mide con un aparato Sedigraph 5100.
- De forma adicional o alternativa, el paso f) de molienda se lleva a cabo hasta que la fracción de las partículas del

pigmento que tienen un tamaño de partícula de menos de 2 μm sea mayor que 20% en peso, preferentemente mayor que 40% en peso, más preferentemente mayor que 60% en peso y más preferentemente mayor que 90% en peso, en base al peso total de las partículas de pigmento, según se mide con un aparato Sedigraph 5100.

5 De forma adicional o alternativa, el paso f) de molienda se lleva a cabo hasta que la fracción de las partículas del pigmento que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,2 μm sea mayor que 1% en peso, preferentemente mayor que 5% en peso, más preferentemente mayor que 10% en peso y más preferentemente mayor que 15% en peso, en base al peso total de las partículas de pigmento, según se mide con un aparato Sedigraph 5100.

10 Las partículas de los pigmentos minerales obtenidas por el paso f) de molienda pueden tener un diámetro de partícula promedio en peso de d_{50} , medido de acuerdo con el método de sedimentación, en el intervalo de 0,1 μm a 10 μm , preferentemente de 0,5 μm a 8 μm y lo más preferentemente de 0,8 μm a 6 μm , por ejemplo de 1,0 μm a 5,5 μm . De forma adicional o alternativa, las partículas de pigmento minerales obtenidas en el paso f) pueden tener un d_{98} de menos de 25 μm , preferentemente de menos de 20, más preferentemente de menos de 15 y lo más preferentemente de menos de 10 μm .

15 Opcionalmente, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa obtenida por el proceso de acuerdo con la presente invención puede ajustarse. El contenido de sólidos de la suspensión acuosa puede ajustarse mediante los métodos conocidos por el experto en la técnica. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión acuosa que comprende material mineral, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente mediante un proceso de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente mediante un proceso de filtración tal como nanofiltración o por un proceso de separación térmica tal como un proceso de evaporación. De forma alternativa, el agua puede añadirse al material mineral sólido hasta que se obtenga el contenido de sólidos deseado. De forma adicional o alternativa, se puede agregar una suspensión que tenga un contenido inferior apropiado de partículas sólidas al material particulado de la suspensión mezclada hasta que ese obtenga el contenido de sólidos deseado. El contenido de sólidos de la suspensión acuosa obtenida mediante el proceso de la invención puede ajustarse mediante un método de concentración conocido por el experto en la técnica. La concentración de la suspensión acuosa puede lograrse mediante un proceso térmico, por ejemplo, en un evaporador a temperatura ambiente, presión atmosférica o a presión reducida o mediante un proceso mecánico, por ejemplo, en una prensa de filtro tal como nanofiltración y/o centrifugación.

De acuerdo con una realización opcional, el proceso de acuerdo con la presente invención además comprende el paso g) de ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en el paso e) y/o el paso f) opcional.

30 De acuerdo con una realización opcional preferida, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa obtenida mediante los pasos a) a e) del proceso se concentra mediante un proceso térmico, preferentemente mediante secado térmico, de manera que tenga de 55 a 80% en peso, preferentemente de 60 a 79% en peso y más preferentemente de 65 a 78% en peso, en base al peso total de la suspensión acuosa.

35 De acuerdo con otra realización preferida, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa obtenida mediante los pasos a) a f) del proceso se concentra mediante un proceso térmico, preferentemente a presión reducida, de manera que tenga de 50 a 82% en peso, preferentemente de 60 a 79% en peso y más preferentemente de 65 a 78% en peso, en base al peso total de la suspensión acuosa.

El alcance e interés de la invención se entenderán mejor en base a los siguientes ejemplos que tienen por objeto ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitativos.

40 Ejemplos

1. Métodos de medición

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

Viscosidad según el método de Brookfield

45 La viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión de partículas de pigmento se midió después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a 20 $^{\circ}\text{C} \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$ a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con un eje apropiado.

Distribución de tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula de las partículas de pigmento se midió utilizando un aparato Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, USA. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la técnica y se utilizan

comúnmente para determinar el tamaño de grano de los materiales de carga y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa que comprende 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador a alta velocidad y un medio ultrasónico. Para la medición de las muestras dispersadas, no se agregaron agentes de dispersión adicionales.

5 Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

El contenido de sólidos de la suspensión (también conocido como “peso en seco”) se determinó utilizando un Analizador de Humedad MJ33 de la empresa Mettler-Toledo, Suiza, con las siguientes configuraciones: temperatura de secado de 160 °C, apagado automático si la masa no cambia más de 1 mg en un período de 30 segundos, secado estándar de 5 a 20 g de suspensión.

10 Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca se determinó mediante un sistema Schott AVS 370. Las muestras se disolvieron en una solución de NaCl 0,2 M y posteriormente, se ajustó el pH a 10 con NaOH. Se llevaron a cabo mediciones a 25 °C (+/- 0,1 °C) con un capilar tipo 0a y se corrigieron utilizando la corrección de Hagenbach. La viscosidad intrínseca se calcula en forma automática con el software Dilution 370 (Software für Verdünnungsreihen, versión 6.2.1, SI Analytics, Alemania).

Grado de carboxilación

El grado de carboxilación se determinó mediante titulación conductométrica de acuerdo con Katz *et al.* “The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps” (Svensk Papperstidn., 1984, 6, páginas 48–53).

Transformación nuclear de carbono de ^{14}C a ^{14}N

20 Se midió la velocidad de transformación nuclear de carbono ^{14}C a ^{14}N del polisacárido modificado, en base a una etapa de preparación que consiste en una descomposición térmica a una temperatura alta (aproximadamente 1000 °C) mediante combustión o calcinación de la muestra para análisis, seguido por la recolección del dióxido de carbono liberado que está atrapado a baja temperatura antes de su reducción, mediante hidrogenación catalítica, en átomos de carbono elemental, cuya composición en isótopos $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ y también isótopos ^{14}C , se midió
25 mediante un espectrómetro de masas. La velocidad de transformación nuclear de carbono de ^{14}C a ^{14}N se especifica en transformación por hora y por gramo de carbono, que se expresa como desintegración/h/g.

La preparación necesaria y el tratamiento previo del material de muestra para la datación por radiocarbono se llevaron a cabo por el laboratorio de ^{14}C del Departamento de Geografía en la Universidad de Zurich (GIUZ). La datación en sí se realizó mediante AMS (espectrometría de masas con acelerador) con el acelerador en tándem del Instituto de Física de Partículas del Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH).
30

Molienda en húmedo

Sin ninguna indicación específica, la molienda en húmedo se llevó a cabo en agua de grifo (15° dH) en un molino horizontal por atrición (Dynomill®, Type KDL-Pilot, Bachofen, Suiza) que tiene un volumen de 1,4 litros en un modo de recirculación, utilizando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,2 mm de diámetro.

35 **2. Materiales**

Materiales de pigmento mineral

Material de pigmento mineral A:

CaCO_3 natural de Italia, Avenza, que tiene un valor d_{90} de 390 μm , un valor d_{50} de 165 μm y un valor d_{10} de 20 μm .

Material de pigmento mineral B:

40 CaCO_3 natural de Noruega obtenido mediante molienda en seco en forma autógena en un molino de bolas con rocas de 10 a 300 mm de CaCO_3 a una finura correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm (carbonato de calcio en polvo, sin aditivo de molienda ni agente de dispersión).

Material de pigmento mineral C:

CaCO_3 natural de Austria, obtenido a partir de la molienda en seco en un molino de bolas con un valor de d_{50} de 7,5

μm y un valor de d_{98} de 32 μm .

Polisacáridos modificados

Carboximetilcelulosa 1 (CMC 1):

5 CMC 1 está disponible en el mercado por parte de ACROS Organics, Bélgica. La CMC 1 tiene un PM de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g. La velocidad de la transformación nuclear de carbono es 630 desintegración/h/g.

Carboximetilcelulosa 2 (CMC 2):

10 CMC 2 está disponible en el mercado por parte de Sigma-Aldrich, Alemania (nombre del producto C5678). La CMC 2 tiene un grado de carboxilación de 0,7 y una viscosidad intrínseca de 147 ml/g. La velocidad de la transformación nuclear de carbono es 715 desintegración/h/g.

3. Ejemplos

3.1. Ejemplo comparativo

Ejemplo 1

15 Se preparó una solución con un contenido de sólidos de 45% en peso mezclando 2% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, de la CMC 1 en forma de una solución en agua de 9,9% en peso con el material de pigmento mineral A. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo con un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 40-50 °C hasta que se alcanzó un valor de d_{98} de 3 μm .

20 La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 92% en peso más pequeña que 2 μm y 64% en peso más pequeña que 1 μm . Durante el proceso de molienda, la viscosidad según el método de Brookfield se incrementó de tal manera que no fue posible una molienda adicional a la concentración de alto contenido de sólidos. La suspensión se diluyó con agua para mantener en funcionamiento la molienda.

25 La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo finalmente un contenido de sólidos de 40,5% en peso y una viscosidad según el método de Brookfield de 485 mPa·s. La viscosidad según el método de Brookfield a una concentración de 52% en peso estuvo mucho más allá de 1500 mPa·s y fue muy pegajosa.

3.2. Ejemplos inventivos

Ejemplo 2

Preparación de carboximetilcelulosa (CMC)

30 Se disolvieron 214 g de CMC 1 en 2460 ml de agua y se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución se calentó a 80 °C y se agregaron por goteo 800 μl de una solución de H_2O_2 con una concentración de 30% en peso, en base a la cantidad total de la solución. Después de 5 horas, se agregaron por goteo 60 μl de la solución de H_2O_2 . Después de ello, se agregaron por goteo dos veces más otros 60 μl de la solución de H_2O_2 en intervalos de 1,5 horas. Finalmente, la solución se agitó durante 1,5 horas más a 80 °C.

La CMC obtenida tuvo una viscosidad intrínseca de 179 ml/g y un pH de 7.

35 Preparación de la suspensión acuosa de partículas de pigmento

40 Se preparó una solución con un contenido de sólidos de 60% en peso mezclando 2% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, de la CMC preparada en forma de una solución en agua 9,9% en peso con el material de pigmento mineral A. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo con un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 55 °C. Además, se agregaron 300 ppm de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante la molienda. La molienda se llevó a cabo durante 25 minutos hasta que se alcanzó un valor de d_{98} de 3 μm .

La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 91% en peso más pequeña que 2 μm y 61% en peso más pequeña que 1 μm . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 60,8% en peso, un pH de 9,4 y

una viscosidad según el método de Brookfield de 922 mPa·s.

Ejemplo 3

5 Se preparó una solución con un contenido de sólidos de 60% en peso mezclando 2% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión, de la CMC preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 en forma de una solución en agua al 9,9% en peso con el material de pigmento mineral A. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo con un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación, se agregaron 300 ppm de una suspensión acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 10% y 500 ppm de carbonato de zirconio y amonio (Bacote 20, MEL Chemicals) durante la molienda en húmedo. La molienda se llevó a cabo durante 25 minutos a 40-50 °C hasta que se alcanzó un valor de d_{98} de 3 μm .

10 La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 91% en peso más pequeña que 2 μm y 61% en peso más pequeña que 1 μm . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 61% en peso, un pH de 9,5 y una viscosidad según el método de Brookfield de 940 mPa·s.

Ejemplo 4

15 Preparación de carboximetilcelulosa (CMC)

Se disolvieron 90,8 g de CMC 1 en 1170 ml de agua y se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución se calentó a 80 °C y se agregaron por goteo 0,9 ml de una solución de H_2O_2 con una concentración de 30% en peso, en base a la cantidad total de la solución. Después de 5,5 horas, se agregaron por goteo 0,5 ml de dicha solución de H_2O_2 . Después de 4 horas, se agregaron por goteo otros 0,2 ml de la solución de H_2O_2 . A partir de ese momento, la solución se agitó durante 2 horas y se agregaron por goteo otros 0,4 ml de la solución de H_2O_2 . Finalmente, la solución se agitó durante 4 horas más a 80 °C.

La CMC obtenida tuvo una viscosidad intrínseca de 56 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10%.

Preparación de la suspensión acuosa de partículas de pigmento

25 Una suspensión con un contenido de sólidos de 72,1% en peso se preparó mezclando 0,69% en peso de la CMC preparada y 300 ppm de una suspensión acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 10% con un material de pigmento mineral B. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo en un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 40-50 °C hasta que se alcanzó un valor d_{50} de 0,8 μm .

30 La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 90% en peso más pequeña que 2 μm , 65% en peso más pequeña que 1 μm y 15% en peso más pequeña que 0,2 μm . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 72,1% en peso, un pH de 9,6 y una viscosidad según el método de Brookfield de 273 mPa·s.

Ejemplo 5

Preparación de carboximetilcelulosa (CMC)

35 Se disolvieron 124 g de CMC 1 en 1299 ml de agua y se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución se calentó a 80 °C y se agregaron por goteo 2 ml de una solución de H_2O_2 con una concentración de 30% en peso, en base a la cantidad total de la solución durante un período de 20 minutos. Después de 4,5 horas, se agregó por goteo 1,2 ml de la solución de H_2O_2 durante un período de 20 minutos. Después de 2 horas, se agregaron por goteo 0,8 ml adicionales de dicha solución de H_2O_2 durante un período de 20 minutos. Después de ello, la solución se agitó durante 7 horas a 80 °C.

40 La CMC obtenida tuvo una viscosidad intrínseca de 23,7 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10%.

Preparación de la suspensión de partículas de pigmento

45 Una suspensión con un contenido de sólidos de 73,8% en peso se preparó mezclando 0,58% en peso de la CMC preparada con el material de pigmento mineral B. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo en un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 40-50 °C hasta que se alcanzó un valor d_{50} de 0,8 μm .

La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato

Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 90% en peso más pequeña que 2 μm , 65% en peso más pequeña que 1 μm y 15% en peso más pequeña que 0,2 μm . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 73,8% en peso, un pH de 8,4 y una viscosidad según el método de Brookfield de 292 mPa·s.

Ejemplo 6

5 Preparación de carboximetilcelulosa (CMC)

Se disolvieron 93 g de CMC 1 en 2255 ml de agua y se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución se calentó a 80 °C y se agregaron por goteo 0,34 ml de una solución de H₂O₂ a una concentración de 30% en peso, en base a la cantidad total de la solución durante un período de 20 minutos. Después de 3 horas, se agregaron 27 μl de dicha solución de H₂O₂. Finalmente, la solución se agitó durante 2,5 horas a 80 °C.

La CMC obtenida tuvo una viscosidad intrínseca de 178 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10% después de enfriamiento a temperatura ambiente.

Preparación de la suspensión de partículas de pigmento

Una suspensión con un contenido de sólidos de 63,8% en peso se preparó mezclando 0,93% en peso de la CMC preparada y 300 ppm de Ca(OH)₂ con el material de pigmento mineral B. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo en un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 40-50 °C hasta que se alcanzó un valor d_{50} de 0,8 μm .

La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 90% en peso más pequeña que 2 μm , 65% en peso más pequeña que 1 μm y 15% en peso más pequeña que 0,2 μm . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 68,2% en peso, un pH de 9,5 y una viscosidad según el método de Brookfield de 1016 mPa·s.

Ejemplo 7

Preparación de carboximetilcelulosa (CMC)

Se disolvieron 3,4 kg de CMC 1 en 40 l de agua y se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución se calentó a 80 °C y se agregaron por goteo 150 ml de una solución de H₂O₂ a una concentración de 30% en peso, en base a la cantidad total de la solución durante un período de 2 horas. Después de 22 horas, se agregaron 20 ml adicionales de H₂O₂ durante un período de 2 horas. Finalmente, la solución se agitó durante 8 horas a 80 °C.

La CMC obtenida tuvo una viscosidad intrínseca de 28 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10% después de enfriamiento a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución de CMC se secó por pulverización.

Preparación de la suspensión de partículas de pigmento

Una suspensión con un contenido de sólidos de 76,1% en peso se preparó mezclando 0,73% en peso de la CMC preparada y 0,03% en peso de H₃PO₄ con el material de pigmento mineral B. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo en un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 50 °C hasta que se alcanzó un valor d_{50} de 0,8 μm .

La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 90% en peso más pequeña que 2 μm , 65% en peso más pequeña que 1 μm y 15% en peso más pequeña que 0,2 μm . La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 76,0% en peso, un pH de 8,7 y una viscosidad según el método de Brookfield de 482 mPa·s.

40 Ejemplo 8

Preparación de carboximetilcelulosa (CMC)

Se disolvieron 159 g de CMC 2 en agua para obtener una solución con una concentración de 10,9% en peso en base a la cantidad total de la solución. El pH se ajustó a 8,1 con NaOH acuoso al 10%.

Preparación de la suspensión de partículas de pigmento

Una suspensión con un contenido de sólidos de 60% en peso se preparó mezclando 0,86% en peso de la CMC preparada con un material de pigmento mineral C. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo en un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 40-50 °C.

- 5 El proceso de molienda se llevó a cabo hasta que la distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, obtuvo una fracción de 90% en peso más pequeña que 2 µm, 61% en peso más pequeña que 1 µm, y 40% en peso más pequeña que 0,6 µm. La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 61% en peso, un pH de 8,7 y una viscosidad según el método de Brookfield de 478 mPa·s.

Ejemplo 9

- 10 Se preparó una solución con un contenido de sólidos de 60,7% en peso mezclando 0,53% en peso de la CMC preparada con el material de pigmento mineral C. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo con un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 40-50 °C. Durante la molienda se agregaron 100 ppm de Ca(OH)₂ en forma de una suspensión acuosa al 10% en peso de de Ca(OH)₂, en base al peso total de la suspensión.
- 15 El proceso de molienda se llevó a cabo hasta que la distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, obtuvo una fracción de 89% en peso más pequeña que 2 µm, 59% en peso más pequeña que 1 µm, y 38% en peso más pequeña que 0,6 µm. La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 62% en peso y una viscosidad según el método de Brookfield de 478 mPa·s.

Ejemplo 10

Preparación de carboximetilcelulosa (CMC)

- Se disolvieron 159 g de CMC 1 en 1,95 l de agua y se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución se calentó a 80 °C y se agregó por goteo 1 ml de una solución de H₂O₂ a una concentración de 30% en peso, en base a la cantidad total de la solución durante un período de 20 minutos.
- 25 Después de 5 horas, se agregó por goteo 0,2 ml de dicha solución de H₂O₂ durante un período de 20 minutos. Después de 4 horas, se agregaron por goteo 0,9 ml adicionales de la solución de H₂O₂ durante un período de 20 minutos. Después de 2 horas adicionales, se agregaron por goteo 0,9 ml de dicha solución de H₂O₂ durante un período de 20 minutos. Finalmente, la solución se agitó durante 2 horas a 80 °C.

- 30 La CMC obtenida tuvo una viscosidad intrínseca de 79 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10% después de enfriamiento a temperatura ambiente. El contenido final de sólidos de la solución de CMC fue de 7,9% en peso.

Preparación de la suspensión de partículas de pigmento

- Una suspensión con un contenido de sólidos de 51% en peso se preparó mezclando 0,3% en peso de la CMC preparada con un material de pigmento mineral B. Posteriormente, la mezcla obtenida se molió en húmedo en un molino por atrición horizontal de 1,4 litros mediante recirculación a 40-50 °C hasta que un 75% en peso de las partículas tuvieron un tamaño más pequeño que 1 µm.
- 35

- La suspensión molida se concentró además térmicamente con agitación a presión ambiental (temperatura del aceite del intercambiador de calor: 140 °C) hasta que se alcanzó un contenido de sólidos de 67% en peso, en base al peso total de la suspensión. Durante el paso adicional de concentración, se agregaron 0,25% en peso de la CMC preparada.
- 40

La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo una viscosidad según el método de Brookfield por debajo a 1000 mPa·s.

Ejemplo 11

Preparación de carboximetilcelulosa (CMC)

- 45 Se disolvieron 6,0 kg de CMC 1 en 80 kg de agua y se agitaron a 80 °C. Después de la disolución completa (aproximadamente 4 horas), se agregó una solución de H₂O₂ con una concentración de 30% en peso en base a la cantidad total de la solución. 570 g de dicha solución de H₂O₂ se agregaron mediante una bomba peristáltica. La solución se agitó adicionalmente durante 24 horas a 80 °C. Después de 24 horas no se detectó más peróxido de

hidrógeno (probado con solución de oxisulfato de titanio (VI) -ácido sulfúrico, N° 89532, disponible en el mercado por parte de Sigma-Aldrich, Alemania)

El agente de dispersión de CMC obtenido tuvo una viscosidad intrínseca de 21 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10% después de enfriamiento a temperatura ambiente.

5 Preparación de la suspensión de partículas de pigmento

Una solución con un contenido de sólidos de 74% en peso se preparó mediante la mezcla de 0,4% en peso de la CMC preparada con el material de pigmento mineral A utilizando una mezcladora Ystral (Dispermix, Ystral GmbH, Alemania). Posteriormente, se agregó 0,15% en peso de H₃PO₄ a la mezcla en forma de una solución acuosa al 10% y la mezcla obtenida se molió en húmedo en un molino por atrición vertical de 200 litros utilizando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro. Además, se agregó 0,1% en peso de la CMC preparada en el centro del molino. El molino funcionó con un caudal de 230 l/h. La temperatura de la suspensión en la entrada del molino fue de 39 °C y en la salida de 99 °C.

La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 63,2% en peso más pequeña que 2 µm y 40,5% en peso más pequeña que 1 µm. La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 75,8% en peso, un pH de 9,2 y una viscosidad según el método de Brookfield de 935 mPa·s.

Ejemplo 12

Una suspensión con un contenido de sólidos de 74% en peso se preparó mediante la mezcla de 0,8% en peso de la CMC preparada de acuerdo con el Ejemplo 11 con el material de pigmento mineral A utilizando una mezcladora Ystral (Dispermix, Ystral GmbH, Alemania). Posteriormente, se agregó 0,15% en peso de H₃PO₄ a la mezcla en forma de una solución acuosa al 10% y la mezcla obtenida se molió en húmedo en un molino por atrición vertical de 200 litros utilizando perlas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro. Además, se agregó 0,2% en peso de la CMC preparada de acuerdo con el Ejemplo 11 en el centro del molino. El molino funcionó con un caudal de 185 l/h. La temperatura de la suspensión en la entrada del molino fue de 39 °C y en la salida de 96 °C.

La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas de pigmento obtenida, medida en un aparato Sedigraph 5100, tuvo una fracción de 90,1% en peso más pequeña que 2 µm y 60,3% en peso más pequeña que 1 µm. La suspensión de partículas de pigmento obtenida tuvo un contenido de sólidos de 75,8% en peso después de la molienda. Después de la adición adicional de 0,15% en peso de la CMC preparada de acuerdo con el Ejemplo 11, la suspensión tuvo un pH de 9,3 y una viscosidad según el método de Brookfield de 1160 mPa·s.

30 **Ejemplo 13**

Las suspensiones acuosas de partículas de pigmento inventivas de los Ejemplos 11 y 12 se probaron en aplicaciones de estucado de papel. Los ensayos de estucado se realizaron en la estucadora piloto de BASF en Ludwigshafen, Alemania, utilizando una configuración de estucado con cuchillas (cuchilla rígida). Se aplicó un peso de estucado de 11 a 12 g/m² en el papel empleado.

35 Ensayo de estucado 1

Un color de estucado con un contenido de sólidos de 65% en peso se preparó mezclando la suspensión de pigmento del Ejemplo 11 con el aglutinante Styronal D628 (disponible en el mercado por parte de BASF AG, Alemania). La relación de pigmento a aglutinante fue 100: 10 (seco/seco). El pH del color de estucado se ajustó a 8,9 y la viscosidad fue de 120 mPa·s.

40 Un papel no estucado sin madera (Magno Star, 58 g/m²) se estucó en ambos lados con 12 g/m² en cada lado del color de estucado preparado a una velocidad de 1500 m/min. Durante el ensayo de estucado no se observaron problemas en el comportamiento del papel y se obtuvo un papel con estuco de buena calidad.

Ensayo de estucado 2

45 Un color de estucado con un contenido de sólidos de 65% en peso se preparó mezclando la suspensión de pigmento del Ejemplo 12 con el aglutinante Styronal D628 (disponible en el mercado por parte de BASF AG, Alemania). La relación de pigmento a aglutinante fue 100:9 (seco/seco) El pH del color de estucado se ajustó a 8,9 y la viscosidad fue de 110 mPa·s.

Un papel sin madera y previamente estucado (Magno Star, 80 g/m²) se estucó en ambos lados con 12 g/m² del color

ES 2 535 863 T3

de estucado preparado a una velocidad de 1500 m/min. Durante el ensayo de estucado no se observaron problemas en el comportamiento del papel y se obtuvo un papel con estuco de buena calidad.

REIVINDICACIONES

1. Una suspensión acuosa que comprende
- un material de pigmento mineral, y
- 5 al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono,
- en el que el al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad desde 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión,
- 10 la viscosidad según el método Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C, y el contenido de sólidos de la suspensión es desde más de 50 a 82% en peso, en base al peso total de la suspensión.
2. La suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material de pigmento mineral es un material que contiene carbonato de calcio, preferentemente seleccionado entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, agentes de carga a base de carbonato mezclado o mezclas de los mismos.
- 15 3. La suspensión de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el carbonato de calcio es carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado o mezclas de los mismos.
4. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material de pigmento mineral se encuentra en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio en peso d_{50} de 0,1 a 100 μm , de 0,25 a 50 μm o de 0,3 a 5 μm , preferentemente de 0,4 a 3,0 μm .
- 20 5. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un polisacárido modificado es un derivado de carboximetilo y/o un derivado de carboximetil hidroxipropilo y/o un derivado de carboximetil hidroxietilo de un polisacárido, un almidón aniónico, una goma guar aniónica o una mezcla de los mismos, preferentemente el al menos un polisacárido modificado es carboximetil celulosa.
- 25 6. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 550 a 850 transformaciones por hora y por gramo de carbono.
7. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grado de carboxilación del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 0,8 a 1,9, preferentemente de 0,9 a 1,7 y más preferentemente de 1,0 a 1,6.
- 30 8. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 5 a 220 ml/g y preferentemente de 10 a 200 ml/g.
9. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente por uno o más cationes monovalentes y/o uno o más cationes polivalentes, preferentemente seleccionados entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o mezclas de los mismos.
- 35 10. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un polisacárido modificado está presente en una cantidad de 0,1 a 3% en peso en base al peso total de los sólidos en la suspensión, preferentemente de 0,2 a 2,0% en peso, más preferentemente de 0,25 a 1,5% en peso y lo más preferentemente de 0,5 a 1,25% en peso.
- 40 11. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentra entre 80 y 1000 mPa·s a 20 °C y preferentemente entre 100 y 700 mPa·s a 20 °C.
- 45 12. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de sólidos de la suspensión es de 55 a 80% en peso, preferentemente de 60 a 79% en peso y más preferentemente de 65 a 78% en peso, en base al peso total de la suspensión.

13. Un proceso para preparar una suspensión acuosa, que comprende los pasos de,
- a) proporcionar un material de pigmento mineral,
 - b) proporcionar agua,
 - 5 c) proporcionar al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono,
 - d) poner en contacto el material de pigmento mineral del paso a) y/o el al menos un polisacárido modificado del paso c) con el agua del paso b), y
 - 10 e) poner en contacto el al menos un polisacárido modificado del paso c) y el material de pigmento mineral antes y/o durante y/o después del paso d) y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea desde más de 50 a 82% en peso en base al peso total de la suspensión,
- en el que el al menos un polisacárido modificado se agrega en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso, en base al peso total de los sólidos en la suspensión y de manera que la viscosidad según el método de Brookfield de la suspensión acuosa se encuentre entre 50 y 1500 mPa·s a 20 °C.
- 15
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado proporcionado en el paso c) se ajusta por adición de al menos peróxido de hidrógeno, preferentemente en condiciones alcalinas, opcionalmente en presencia de un peróxido alcalino en dos a cinco pasos.
- 20
15. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición antes y/o durante y/o después del paso e) del proceso de uno o más cationes monovalentes y/o polivalentes, preferentemente seleccionados entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o mezclas de los mismos y más preferentemente a partir del Ca^{2+} añadido en la forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución.
- 25
16. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición antes y/o durante y/o después del paso e) del proceso de uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, mediante la adición de un ácido, preferentemente H_3PO_4 , y/o una sal de reacción ácida tal como NaH_2PO_4 , preferentemente CaHPO_4 , y/o al menos un polisacárido parcialmente neutralizado.
- 30
17. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que el proceso comprende además el paso f) de moler la suspensión obtenida en el paso e).
- 35
18. Uso de al menos un polisacárido modificado como agente de dispersión y/o aditivo de molienda, en el que el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,6 a 2,0 y tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g y en el que el carbono del al menos un polisacárido modificado muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C a ^{14}N en el intervalo de 400 a 890 transformaciones por hora y por gramo de carbono.
19. Uso de una suspensión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en papel, plástico, pintura, alimentos, pienso, productos farmacéuticos, agua potable y/o aplicaciones agrícolas, en el que preferentemente la suspensión acuosa se utiliza para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de las hojas de las plantas.