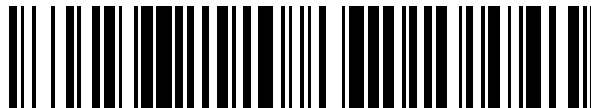


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 639**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

D21H 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2011 E 11160926 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2505615**

54 Título: **Híbrido de pigmentos autoaglutinantes**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 487 639 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

Híbrido de pigmentos autoaglutinantes

5 Los aglutinantes y materiales minerales se encuentran entre los principales constituyentes de las pinturas y de colorantes de revestimientos de papel. Los primeros, en general, a base de látex y en forma de suspensiones o dispersiones acuosas, proporcionan la adhesión necesaria a un soporte y la cohesión entre los elementos que forman los artículos que van a producirse, tales como pintura o papel, pero también como fertilizante para agricultura. Los últimos, comúnmente, carbonato de calcio, pueden proporcionar mejoras, por ejemplo, en la calidad del papel y la pintura y en las propiedades para agricultura, en particular, en relación con sus propiedades ópticas.

10 El concepto de partículas de pigmentos autoaglutinantes se conoce en la industria: se refiere a partículas sólidas, distintivas, formadas por material mineral y aglutinante, que están íntimamente unidas entre sí. Las fuerzas de cohesión internas son tales como para proporcionar a las partículas de pigmentos autoaglutinantes una excelente estabilidad mecánica. Tales partículas pueden implementarse directamente en una diversidad de aplicaciones.

15 La implementación de partículas de pigmentos autoaglutinantes evita las dificultades logísticas de la manipulación de materiales minerales y aglutinantes por separado, y además, evita las interacciones físicas y químicas no deseadas desarrolladas en mezclas comparables de minerales y aglutinantes.

20 Las partículas de pigmentos autoaglutinantes se preparan mediante un procedimiento que implementa al menos una etapa de trituración de materiales minerales en presencia de aglutinante, en el que la trituración se refiere a una operación que conduce a una reducción en el tamaño de partícula; los materiales minerales en las partículas de pigmentos autoaglutinantes tienen un diámetro menor que el material mineral inicial utilizado para su producción. Las partículas de pigmentos autoaglutinantes se describen en varios documentos, incluyendo los documentos WO 2006/008657, WO 2006/128814 y WO 2008/139292.

25 Sin embargo, los procedimientos para preparar partículas de pigmentos de minerales autoaglutinantes conocidos en la técnica se limitan a la preparación o la trituración conjunta de suspensiones que tienen un bajo contenido de sólidos. Las suspensiones de alto contenido de sólidos solo podrían procesarse si se añadieran dispersantes correspondientes, tal como se menciona, por ejemplo, en el documento EP 1 747 252, que se refiere a un método para la producción de cargas o pigmentos inorgánicos modificados en superficie de un tamaño de partícula deseado. Dicho método se caracteriza porque se muelen suspensiones espesas de carga o pigmento, de cargas o pigmentos inorgánicos, hasta el tamaño de partícula deseado, bajo la acción de fuerzas de compresión y cizalladura que utilizan dispersiones poliméricas en combinación con adyuvantes de molienda y/o agentes dispersantes.

30 La adición de dispersante, sin embargo, afecta entre otros a la adsorción del aglutinante por las partículas durante la trituración conjunta. La preparación de suspensiones de bajo contenido de sólidos presenta la desventaja de que el producto de trituración obtenido debe concentrarse adicionalmente antes de enviarse a otras instalaciones para su procesamiento adicional. Durante la etapa de concentración que requiere mucho tiempo y energía, se observa con frecuencia una pérdida no deseada de aglutinante polimérico, y, adicionalmente, la formación de aglomerados no deseados. Asimismo, los procedimientos de la técnica anterior conducen a menudo a una suspensión que tiene un alto contenido orgánico total de la fase acuosa de la suspensión triturada.

35 En vista de lo anterior, la mejora del procedimiento de producción de partículas de pigmentos autoaglutinantes sigue siendo de interés para el experto en la técnica. Sería especialmente conveniente proporcionar un procedimiento para preparar partículas de pigmentos minerales autoaglutinantes que pueda aplicarse a suspensiones de pigmentos minerales que tienen un alto contenido de sólidos, para, de ese modo, evitar una etapa de concentración que requiere mucho tiempo y energía, y, por ejemplo, la formación de cantidades significativas de aglomerados no deseados.

40 Un objeto adicional de la presente invención es reducir o eliminar materia prima de aglutinante a base de material fósil, con el fin de cumplir al máximo con el Protocolo de Kyoto para reducir la contaminación de la atmósfera con CO₂ de restos fósiles durante la combustión de los artículos finales.

45 El Protocolo de Kyoto es un acuerdo internacional vinculado a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. El principal rasgo del Protocolo de Kyoto es que establece objetivos vinculantes para 37 países industrializados y para la Comunidad Europea, para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Esto representa en promedio el cinco por ciento frente a los niveles de 1990, a lo largo del periodo 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 vigencia el 16 de febrero de 2005.

50 Los objetivos mencionados anteriormente y otros adicionales se resuelven mediante contenido definido en el presente documento en las reivindicaciones independientes.

55 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar partículas de pigmentos

autoaglutinantes, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

a) proporcionar una suspensión acuosa de material de pigmento mineral;

5 b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0, y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g;

10 en el que el carbono del aglutinante muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C en ^{12}C de entre 900 y 920 transformaciones por hora y por gramo de carbono en el aglutinante;

15 c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral de la etapa a); y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de modo de que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión;

d) moler la suspensión acuosa de material mineral de la etapa c) hasta que la fracción de partículas de pigmentos autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula menor de $1\ \mu\text{m}$ sea mayor del 5% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmentos.

20 Los inventores de la presente invención hallaron que es posible preparar partículas de pigmentos autoaglutinantes directamente en una suspensión de alto contenido de sólidos del pigmento mineral. Esto se logra proporcionando, en una primera etapa, una suspensión acuosa de material de pigmento mineral. Además, se proporciona un aglutinante específico. El aglutinante se mezcla con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral. Después de ajustar la suspensión hasta un alto contenido de sólidos de desde el 45 hasta el 80% en peso basándose en el peso total de la suspensión, la suspensión se muele con el fin de obtener partículas de pigmentos autoaglutinantes, hasta que la fracción de partículas de pigmentos autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula menor de $1\ \mu\text{m}$ sea mayor del 5% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmentos.

30 Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes que puede obtenerse mediante el procedimiento según la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes de la invención en aplicaciones de papel, plásticos, pinturas, hormigón y agricultura.

35 Se definen realizaciones ventajosas del método de la invención en las reivindicaciones dependientes correspondientes.

40 Según una realización, en la etapa c), el aglutinante se añade a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10,0% en peso, preferiblemente del 0,2 al 5% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 3,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión. Según otra realización, el aglutinante se presenta en forma de una disolución o un material seco, preferiblemente en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de aglutinante de desde el 1 hasta el 70% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en peso, y lo más preferiblemente desde el 30 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la disolución.

45 Según una realización, el aglutinante sólo consiste en al menos un polisacárido modificado. Según otra realización, al menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa. Según todavía otra realización, el aglutinante se compone de una mezcla de dos o más tipos de polisacáridos modificados, en el que al menos uno tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g.

50 Según una realización, el contenido de sólidos se ajusta de modo que sea de desde el 50 hasta el 80% en peso, más preferiblemente del 60 al 79% en peso, lo más preferiblemente del 65 al 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

55 Según una realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes polivalentes, en los que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} , añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución. Según otra realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes polivalentes formados *in situ* mediante la adición de un ácido, preferiblemente H_3PO_4 , o sal reactiva ácida, preferiblemente CaHPO_4 . Según todavía otra realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes monovalentes, en los que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li^+ , Na^+ o K^+ .

- Según una realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, en los que los cationes polivalentes se seleccionan, preferiblemente de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} , añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución, y en los que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li^+ , Na^+ o K^+ .
- Según una realización, la etapa de trituración d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmentos autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula menor de $1\ \mu\text{m}$ sea mayor del 20% en peso, preferiblemente mayor del 60% en peso, más preferiblemente mayor del 75% en peso, y lo más preferiblemente mayor del 85% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmentos. Según otra realización, antes de o durante o después de las etapas c) y/o d), se añade un agente dispersante.
- Según una realización, el material de pigmento mineral se selecciona de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos, y en el que los minerales que contienen carbonato de calcio comprenden preferiblemente dolomía, y las cargas a base de carbonatos mixtos se seleccionan preferiblemente de calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de talco-carbonato de calcio, mezclas de carbonato de calcio-caolín o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales, o coestructuras de minerales, preferiblemente coestructuras de talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-dióxido de titanio o talco-dióxido de titanio. Según una realización, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado, o una mezcla de los mismos.
- Según una realización, el grado de carboxilación del al menos un polisacárido modificado se encuentra en el intervalo de 0,4 a 2,0, de 0,5 a 1,8, de 0,6 a 1,6 o de 0,7 a 1,5. Según 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 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 150 ml/g, y más preferiblemente de 10 a 100 ml/g. Según todavía otra realización, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación menor de 1, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 70 ml/g, preferiblemente de 5 a 50 ml/g, y más preferiblemente de 10 a 30 ml/g.
- Según una realización, la viscosidad intrínseca del polisacárido modificado proporcionado en la etapa b) se ajusta mediante la adición de al menos peróxido de hidrógeno, opcionalmente, en presencia de un peróxido alcalino, en de dos a cinco etapas.
- Según una realización, la etapa de trituración d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 30 hasta 110°C , preferiblemente de 55 a 105°C . Según otra realización, la etapa de trituración d) se lleva a cabo de manera discontinua o continua, preferiblemente de manera continua.
- Según una realización, la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes se usa en el procedimiento de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de revestimiento y/o papel de cigarrillos, como soporte para impresión por rotograbado y/u *offset* y/o digital.
- Según otra realización, la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes se usa para reducir la exposición a la luz solar y al UV de hojas de plantas.
- A lo largo de la totalidad del presente documento, el “grado de carboxilación” se especifica con respecto a la cantidad total de grupos hidroxilo por unidad de monómero no modificada del polisacárido original.
- El término “viscosidad intrínseca” tal como se usa en el contexto de la presente invención, es una medida de la capacidad de un polímero en disolución para potenciar la viscosidad de la disolución, y se especifica en ml/g.
- A lo largo de la totalidad del presente documento, el “tamaño de partícula” de un producto de carbonato de calcio se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro en relación con el cual el x% en peso de las partículas tienen diámetros menores que d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula al cual el 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula al cual el 75% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{50} es, por lo tanto, la mediana en peso del tamaño de partícula, es decir, el 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el fin de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como la mediana en peso del tamaño de partícula d_{50} , a menos que se indique lo contrario. Para la determinación de la mediana en peso del tamaño de partícula, valor d_{50} , para partículas que tienen un valor d_{50} de entre 0,4 y $2\ \mu\text{m}$, puede usarse un aparato Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, USA.
- Una “suspensión” o “suspensión espesa”, en el sentido de la presente invención, comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y contiene habitualmente grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, es más viscosa y puede ser de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forma.

A lo largo de la totalidad de la presente solicitud y en las reivindicaciones, la “velocidad de transformación de carbono nuclear de ^{14}C en ^{12}C ” de los aglutinantes se mide usando los métodos tradicionales para el análisis de la velocidad de transformación de carbono nuclear de ^{14}C en ^{12}C conocidos hasta la fecha. Estos métodos se basan en una etapa de preparación que consiste en una descomposición térmica a una alta temperatura (aproximadamente, 1000°C), mediante la combustión o calcinación de la muestra para análisis, seguida de la recogida del dióxido de carbono liberado que se atrapa a baja temperatura antes de su reducción, mediante hidrogenación catalítica, en átomos de carbono elemental, cuya descomposición en isótopos de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, y también, en isótopos de ^{14}C , se mide con un espectrofotómetro de masas.

A lo largo de la totalidad de la presente solicitud y en las reivindicaciones, la “velocidad de transformación de carbono nuclear de ^{14}C en ^{12}C ” de los aglutinantes se determina después de la trituración del híbrido de pigmentos aglutinantes mediante dilución de la suspensión triturada con agua hasta el 1% en peso, filtración de la suspensión diluida a de 50 a 500 mbar, usando filtros de membrana de 0,2 μ , secado de la disolución transparente después de filtrar a 120°C a < 1% en peso de humedad, y medición de la muestra tal como se describió anteriormente, usando la espectrometría de masas con aceleradores (AMS, *acceletator mass spectrometry*).

El procedimiento de la invención para preparar partículas de pigmentos autoaglutinantes proporciona varias ventajas importantes. En primer lugar, el procedimiento de la invención proporciona una adsorción muy buena del aglutinante a la superficie de la partícula. Adicionalmente, la formación de agregados no deseados se reduce por medio de la aplicación del procedimiento de la invención, ya que puede evitarse una etapa de concentración posterior debido al procesamiento de una suspensión de alto contenido de sólidos.

En lo que sigue, los detalles y las realizaciones preferidas del procedimiento de la invención se expondrán en más detalle. Debe entenderse que estos detalles técnicos y realizaciones se aplican también a las suspensiones de partículas de pigmentos autoaglutinantes de la invención, y a su uso.

Etapa a)

En la etapa a) del procedimiento según la presente invención, se proporciona una suspensión acuosa de material de pigmento mineral. La suspensión acuosa de material de pigmento mineral se obtiene mezclando un material de pigmento mineral con agua.

El material de pigmento mineral que va a procesarse según el procedimiento de la invención puede seleccionarse de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas a base de carbonatos mixtos, o mezclas de los mismos.

Según una realización preferida de la presente invención, el material de pigmento mineral es un carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser un carbonato de calcio natural triturado, también denominado carbonato de calcio pesado; un carbonato de calcio precipitado, también denominado carbonato de calcio ligero; un carbonato de calcio modificado; o una mezcla de los mismos.

El “carbonato de calcio natural triturado” (CCNM), en el sentido de la presente invención, es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, como piedra caliza, mármol, calcita o creta, y procesado a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco, tal como la trituración, el tamizado o el fraccionamiento, por ejemplo, mediante un ciclón o un aparato clasificador.

El “carbonato de calcio modificado” (CCM), en el sentido de la presente invención, puede caracterizar un carbonato de calcio natural triturado o precipitado, con una modificación de la estructura interna o un producto de reacción de superficie. Según una realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio hecho reaccionar en superficie.

El “carbonato de calcio precipitado” (CCP), en el sentido de la presente invención, es un material sintetizado, obtenido en general mediante la precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal, en un entorno acuoso, o mediante la precipitación de una fuente de iones carbonato y calcio en agua. El CCP puede ser vaterita, calcita o aragonita.

Según una realización de la presente invención, el mineral que contiene carbonato de calcio comprende dolomía.

Según una realización preferida, las cargas a base de carbonatos mixtos se seleccionan de calcio asociado con magnesio y análogos o derivados; diversos materiales tales como arcilla o talco, o análogos o derivados; y mezclas de estas cargas, tales como mezclas de talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-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 coestructuras de talco-carbonato de calcio, talco-dióxido de titanio o carbonato de calcio-dióxido de titanio.

Según una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de material de pigmento mineral tiene un contenido de sólidos de desde el 50 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 79% en peso, lo más preferiblemente desde el 65 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

5 Etapa b)

En la etapa b) del procedimiento según la presente invención, se proporciona al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0, y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, y en el que el carbono del aglutinante muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C en ^{12}C de entre 900 y 920 transformaciones por hora y por gramo de carbono en el aglutinante.

Según otra realización de la presente invención, el aglutinante se compone de una mezcla de dos o más tipos de polisacáridos modificados, en el que al menos uno tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g.

Según una realización de la presente invención, el polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0, preferiblemente de 0,5 a 1,8, más preferiblemente de 0,6 a 1,6, y lo más preferiblemente de 0,7 a 1,5.

Según otra realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado se encuentra en el intervalo de 5 a 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 220 ml/g, y más preferiblemente de 10 a 200 ml/g.

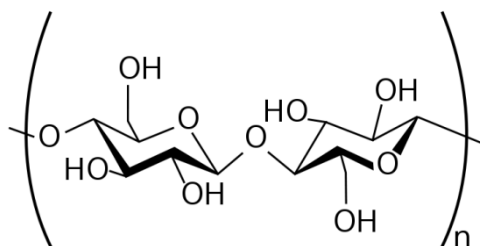
Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de 1 o más, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 150 ml/g, y más preferiblemente de 10 a 100 ml/g.

Según otra realización preferida de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación menor de 1, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 70 ml/g, preferiblemente de 5 a 50 ml/g, y más preferiblemente de 10 a 30 ml/g.

Los polisacáridos son estructuras de hidratos de carbono poliméricos, formadas por unidades de repetición (al menos 10) unidas entre sí por enlaces glicosídicos. Estas estructuras pueden ser lineales, pero también pueden contener diversos grados de ramificación. Los polisacáridos también pueden contener ligeras modificaciones de la unidad de repetición. Ejemplos de polisacáridos son almidón, celulosa o glucógeno, pero también polisacáridos estructurales tales como celulosa y quitina.

Los "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.

Los polisacáridos modificados según la presente invención pueden comprender la siguiente estructura:



45 en la que una parte de los grupos hidroxilo están carboxilados, y "n" está representado indirectamente por la viscosidad intrínseca.

Según una realización preferida de la presente invención, al menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa (CMC).

55 La carboximetilcelulosa (CMC) puede prepararse a partir de celulosa mediante reacción con ácido monocloroacético, en presencia de sosa cáustica, para formar la sal de sodio de carboximetilcelulosa. Cada unidad de repetición de D-glucosa contiene tres grupos hidroxilo que pueden etericarse, con el fin de obtener una densidad de carga máxima de tres grupos carboxílicos por unidad de monómero (es decir, un grado de sustitución de tres). El peso molecular y la viscosidad intrínseca de los materiales aglutinantes a base de carboximetilcelulosa pueden ajustarse mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se hace referencia al documento DE 1 543 116 A1, que describe un

método para la preparación de CMC soluble en agua, de baja viscosidad, 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 de agente oxidante, la temperatura y la duración del tratamiento.

5 La viscosidad intrínseca puede ajustarse mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica, por ejemplo, por medio de la adición de peróxidos, y el grado de carboxilación de la viscosidad del polisacárido modificado puede ajustarse mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica, por ejemplo, mediante la adición de ácido cloroacético o sales del mismo.

10 En una realización preferida de la presente invención, la viscosidad intrínseca se ajusta por medio de una adición de múltiples etapas de peróxido, más preferiblemente en de dos a cinco etapas.

En una realización preferida adicional, se usan diferentes peróxidos en las diferentes etapas, como peróxidos alcalinos, por ejemplo, peróxido de sodio en combinación con peróxido de hidrógeno. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el peróxido para la adición de múltiples etapas es una combinación de peróxido de hidrógeno y peróxido alcalino, en el que la cantidad de peróxido alcalino controla el pH durante el procedimiento.

15 Según otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado proporcionado en la etapa b) se ajusta mediante la adición de al menos peróxido de hidrógeno, opcionalmente, en presencia de un peróxido alcalino, preferiblemente en de dos a cinco etapas.

Según una realización de la presente invención, el polisacárido modificado empleado en el procedimiento según la presente invención tiene un pH de desde 4,5 hasta 12, preferiblemente desde 7 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,0 hasta 10,5.

20 El polisacárido modificado puede proporcionarse como una disolución o como un material seco. Según una realización preferida, el polisacárido modificado está en forma de una disolución acuosa.

Según una realización de la presente invención, el aglutinante está en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de aglutinante de desde el 1 hasta el 70% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 30 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la disolución. La disolución de polisacárido modificado puede concentrarse, por ejemplo, mediante ultrafiltración, concentración térmica o secado. El polisacárido modificado seco se produce preferiblemente por secado térmico, más preferiblemente por secado por pulverización, y tiene un contenido de sólidos de más del 90, preferiblemente de desde el 95 hasta el 99,9% en peso, basándose en el peso total del polisacárido modificado.

Según una realización preferida de la presente invención, el aglutinante consiste sólo en al menos un polisacárido modificado, preferiblemente carboximetilcelulosa.

40 Etapa c)

En la etapa c) del procedimiento según la presente invención, el aglutinante de la etapa b) se mezcla con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral de la etapa a). Si el contenido de sólidos de la suspensión obtenida es menor del 45% en peso, el contenido se ajusta de modo que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

El contenido de sólidos de la suspensión puede ajustarse mediante los métodos conocidos por el experto en la técnica. Con el fin de ajustar el contenido de sólidos de una suspensión acuosa que comprende material mineral, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente mediante un procedimiento de filtración, centrifugación o evaporación. Alternativamente, puede añadirse agua al material mineral sólido (por ejemplo, resultante de la filtración), hasta obtener el contenido de sólidos deseado.

Según una realización preferida de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión que va a triturarse durante la etapa d) se ajusta de modo que sea de desde el 50 hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 60 hasta el 79% en peso, lo más preferiblemente desde el 65 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

Según una realización de la presente invención, en la etapa c), el aglutinante se añade a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10,0% en peso; preferiblemente en una cantidad desde el 0,2 hasta el 5% en peso; más preferiblemente en una cantidad desde el 0,25 hasta el 3,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

Según una realización de la presente invención, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes monovalentes. Preferiblemente los cationes

monovalentes se seleccionan de Li^+ , Na^+ y K^+ . Los cationes monovalentes pueden añadirse en forma de disolución acuosa, suspensión o polvo, y preferiblemente en forma de una disolución.

5 Los inventores hallaron que la adición de cationes polivalentes a la suspensión proporciona ventajas adicionales y especialmente proporciona propiedades de adsorción mejoradas del aglutinante que comprende polisacárido modificado a la superficie del mineral. Los cationes polivalentes pueden añadirse durante la preparación del polisacárido modificado, durante el procedimiento de ajuste del peso molecular o durante el procedimiento de trituración según la etapa d). Los cationes polivalentes también pueden producirse *in situ*, por ejemplo, mediante la adición de un ácido o una sal reactiva ácida. Los cationes polivalentes pueden añadirse en lugar de los cationes monovalentes, o en combinación con cationes monovalentes.

15 Según una realización, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes polivalentes. Preferiblemente los cationes multivalentes se seleccionan de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión o disolución.

20 Los cationes polivalentes pueden añadirse en una cantidad correspondiente a del 0,1 al 5% en peso, preferiblemente del 2 al 3% en peso, basándose en el peso total de la sal seca parcial o completamente neutralizada de CMC. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puede añadirse en una cantidad de desde 50 hasta 500 ppm, basándose en el peso total de los sólidos de pigmentos secos en la suspensión acuosa de material mineral, preferiblemente en una cantidad de desde 200 hasta 300 ppm

25 Los cationes polivalentes pueden añadirse en forma de una disolución acuosa, suspensión o un polvo, y preferiblemente en forma de una suspensión.

30 Según otra realización de la presente invención, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes polivalentes, formados *in situ*, mediante la adición de un ácido o una sal reactiva ácida. Preferiblemente el ácido es H_3PO_4 o una sal reactiva ácida del mismo tal como Na_2HPO_4 , preferiblemente CaHPO_4 .

35 El H_3PO_4 o sal reactiva ácida del mismo puede añadirse en una cantidad de desde 50 hasta 500 ppm, basándose en el peso total de los sólidos de pigmentos secos en la suspensión acuosa de material mineral; preferiblemente en una cantidad de desde 200 hasta 400 ppm, en forma de una suspensión o disolución acuosa.

40 Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, en los que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución, y en los que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li^+ , Na^+ o K^+ .

45 Etapa d)

En la etapa d) del procedimiento según la presente invención, la suspensión acuosa de material mineral de la etapa c) se tritura hasta que la fracción de partículas de pigmentos autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula menor de $1\ \mu\text{m}$ es mayor del 5% en peso.

50 Según una realización, el entorno acuoso de la suspensión que va a triturarse tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 8 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 10,5.

55 El procedimiento de trituración puede emprenderse mediante todas las técnicas y trituradoras conocidas por el experto en la técnica para la trituración en húmedo. La etapa de trituración puede llevarse a cabo con cualquier aparato de trituración convencional, por ejemplo, en condiciones tales que el refinamiento resulte predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de varas, un molino vibratorio, un molino de impacto centrífugo, un molino de cuentas vertical, un molino de atrición u otro de tales equipos conocidos por el experto en la técnica. La etapa de trituración d) puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua, preferiblemente de manera continua.

60 Según una realización de la presente invención, la etapa de trituración d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 30 hasta 110°C , preferiblemente desde 55 hasta 105°C .

65 Según una realización de la presente invención, el procedimiento de la invención no implica el uso o la adición de un agente dispersante durante la trituración.

Según otra realización de la presente invención, se añade un agente dispersante antes, durante o después de las etapas de procedimiento c) y/o d).

5 Según todavía otra realización opcional de la presente invención, se añade un agente de reticulación para grupos carboxilo e hidroxilo, tal como carbonato de zirconio y amonio antes, durante o después de las etapas de procedimiento c) o d).

10 Según una realización, el procedimiento de la invención puede conducir directamente a una suspensión de alto contenido de sólidos de partículas de pigmentos autoaglutinantes. De hecho, el procedimiento de la invención hace posible evitar una etapa de concentración obligatoria.

15 Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes que se obtiene por el procedimiento según la presente invención. La suspensión tiene un alto contenido de sólidos de partículas de pigmentos minerales autoaglutinantes, y preferiblemente está libre de agentes estabilizantes o dispersantes.

20 Las partículas de pigmentos autoaglutinantes obtenidas por el procedimiento de la invención pueden tener un valor d_{50} de desde 0,05 hasta 15 μm , desde 0,1 hasta 10 μm , desde 0,5 hasta 5 o desde 0,4 hasta 2 μm . El valor d_{50} se determina usando un aparato Sedigraph 5100 para el valor d_{50} entre 2 y 0,4 μm y un aparato Malvern Laser Mastersizer para el valor d_{50} entre 2 y 15 μm , y el valor d_{50} entre 0,05 y 0,4 μm .

25 Según una realización de la presente invención, la etapa de trituración d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmentos autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula menor de 1 μm es mayor del 20% en peso, preferiblemente mayor del 60% en peso, más preferiblemente mayor del 75% en peso y lo más preferiblemente mayor del 85% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmentos, tal como se mide con un aparato Sedigraph 5100.

30 Las propiedades mecánicas mejoradas reflejadas por una muy buena adhesión del aglutinante a la superficie de las partículas minerales permiten el uso de las partículas de pigmentos autoaglutinantes de la invención en varias aplicaciones, por ejemplo, aplicaciones de pinturas. Además, las buenas propiedades de cohesión (efecto aglutinante entre las partículas) proporcionan propiedades beneficiosas en las aplicaciones.

35 Según una realización de la presente invención, la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes que puede obtenerse por el procedimiento de la invención se usa en aplicaciones de papel, plásticos, pinturas, hormigón y/o agricultura. Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la suspensión de partículas autoaglutinantes que puede obtenerse por el procedimiento de la invención se usa en papel, por ejemplo, en el procedimiento de acabado en húmedo de una máquina de papel, preferiblemente en aplicaciones de revestimiento o papel de cigarrillos, o preferiblemente como soporte para la impresión por rotograbado, *offset* o digital. Otra aplicación es en el revestimiento de hojas de árboles u hojas de plantas, para la reducción de la exposición a la luz solar o a los rayos UV de la superficie de las hojas.

45 Se entiende que las realizaciones convenientes descritas anteriormente con respecto al método de la invención para la preparación de partículas de pigmentos autoaglutinantes pueden usarse también para la preparación o definición de la suspensión de la invención y su uso. En otras palabras, las realizaciones preferidas descritas anteriormente y cualquier combinación de estas realizaciones pueden aplicarse también a la suspensión de la invención y a su uso.

El alcance y el interés de la invención se entenderán mejor basándose en los siguientes ejemplos, que pretenden ilustrar determinadas realizaciones de la invención, y que no son limitativos.

50 Ejemplos

Métodos y materiales

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

55

Viscosidad Brookfield

60 Se midió la viscosidad Brookfield de la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes tras una hora de producción y tras un minuto de agitación a temperatura ambiente a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con un husillo apropiado.

Tamaño de partícula

65 Se midió la distribución de partículas de las partículas de pigmentos autoaglutinantes usando un aparato Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. El método y el instrumento los conoce el experto en la técnica y se usan comúnmente para la determinación del tamaño de grano de cargas y pigmentos. Se llevó a cabo la medición en una

disolución acuosa que comprendía el 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Se dispersaron las muestras usando un agitador de alta velocidad y supersonidos.

Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

5 Se determinó el contenido de sólidos (también conocido como “peso seco”) de la suspensión usando un instrumento Moisture Analyser HR73, de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes parámetros: temperatura de 120°C, apagado automático 3, secado estándar, de 5 a 20 g de suspensión.

Prueba de adhesión

10 Se llevó a cabo la prueba de adhesión mediante la determinación de la fuerza necesaria para separar una capa de revestimiento de un soporte. Con las suspensiones trituradas se revistió un soporte de plástico (láminas) con un intervalo de diferentes pesos de revestimiento, usando un aparato revestidor de laboratorio Typ Model 624 de la
15 compañía Erichsen, Alemania. Se obtuvieron las láminas de polipropileno (láminas YUPO Syntep) usadas en la prueba de adhesión de la compañía Fischer Papier AG, Suiza. El grosor de las láminas de color blanco semimate era de 80 μm . Se secaron las láminas de plástico revestidas hasta un contenido de humedad menor del 15% en peso. Se midió la adhesión a una altitud de 500 m sobre el nivel del mar, a 25°C y el 50% de humedad relativa, de la siguiente manera:

20 Se adhirió una tira de cinta adhesiva de 20 mm (longitud de alrededor de 30 mm, anchura de 19 mm, Scotch Magic 3M 810 producida por 3M) a la lámina revestida. Se unió el extremo sobresaliente a una balanza de resorte (balanza de precisión, tipo 20100, de Pesola, intervalo de medición de 0 a 100 g). Después del encolado de la lámina revestida al suelo, se tiró verticalmente de la balanza de resorte (ángulo de 90°) hasta el suelo a una
25 velocidad de alrededor de 30 cm/min, en el que se midió la desviación, es decir, la extensión del resorte. Se determinó la adhesión del revestimiento a la lámina de PP por el peso requerido para inducir una eliminación/despegamiento del revestimiento de la lámina de PP. Valores superiores a 100 g indican que el revestimiento no se despegó durante la medición.

Medición de la cohesión

30 Se llevó a cabo la medición de la cohesión con el fin de determinar la fuerza necesaria para separar las partículas de pigmentos entre sí. Con el fin de estudiar el carácter autoaglutinante de las partículas de pigmentos obtenidas, se prepararon comprimidos usando un procedimiento de filtración de membrana. Se usó un tipo de prensa de filtro de
35 alta presión, fabricado a partir de un tubo de acero hueco. El tubo podía cerrarse en la parte superior por medio de una tapa que tenía una entrada de tubo de presión y contenía la membrana de filtración en la parte inferior. Se introdujo entonces un volumen de 50 a 80 ml de una suspensión, en el que la suspensión era o bien una suspensión que contenía solo la materia inorgánica (que se usó para la fabricación de las muestras de referencia), o una suspensión que contenía las partículas autoaglutinantes según la invención (que se usaron para la fabricación de las
40 muestras para la prueba). Tras cerrar la tapa, se aplicó entonces una presión constante de 15 bares por medio del tubo de presión para eliminar el agua hasta obtener un comprimido de 20 mm de grosor. Se secó al aire el comprimido obtenido durante una semana. Puede encontrarse una descripción detallada del aparato y el método usados en “Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid update capacity” (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, págs. 91-102).

45 Se trituraron los bloques sólidos cuasicilíndricos de partículas de pigmentos usando un molino de discos (Jean Wirtz, Phoenix 4000) para obtener muestras con forma de discos que tenían un diámetro de 25 mm y un grosor de aproximadamente 15 mm. Puede encontrarse una descripción detallada de este procedimiento en: “Fluid transport into porous coating structures: some novel findings” (Tappi Journal, 83 (5), 2000, págs. 77-78).

50 Se sometieron las muestras obtenidas a una prueba de resistencia al aplastamiento en una máquina de tensión Zwick-Roell con una unidad de control WN158988, usando un sistema de vara/plana (con un extremo hemisférico). La fuerza de la celda fue de 20 kN. Se aplastaron las muestras a una velocidad de 3 mm/min a lo largo de una longitud de 10 mm. Se determinaron los valores de la fuerza para una deformación de 2 mm.

Viscosidad intrínseca

55 Se determinó la viscosidad intrínseca mediante un sistema Schott AVS 370. Se disolvieron las muestras en una disolución de NaCl, 0,2 M y, posteriormente, se ajustó el pH a 10 con NaOH. Se efectuaron las mediciones a 25°C
60 con un tipo de capilar 0a, y se corrigieron usando la corrección de Hagenbach.

Grado de carboxilación

65 Se determinó el grado de carboxilación por medio de valoración conductométrica según Katz *et al.* “The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps” (Svensk Papperstidn., 1984, 6, págs. 48-53).

Prueba de corte transversal

5 Se llevó a cabo la prueba de corte transversal según la norma DIN EN ISO 2409:2007, usando una cortadora de cartucho A NT (grosor de cuchilla: 0,38 mm), en el que la distancia entre los cortes era de 2 mm. Se preparó la muestra mediante el revestimiento de una placa de piedra con un revestimiento volumétrico húmedo de 35 ml/m² y secado del mismo en una corriente de aire caliente a 150°C durante 15 min.

Medición del índice de blancura (R457) y amarilleamiento

10 Se determinó el índice de blancura y amarilleamiento según la norma TAPPI T452 ISO 247. Se determinó el brillo según la norma DIN 54 502 / TAPPI 75.

Transformación de carbono nuclear de ¹⁴C en ¹⁴N.

15 Se midió la velocidad de transformación de carbono nuclear de ¹⁴C en ¹⁴N de los aglutinantes basándose en una etapa de preparación que consistió en una descomposición térmica a una alta temperatura (aproximadamente 1000°C), mediante la combustión o calcinación de la muestra para el análisis, seguido por la recogida del dióxido de carbono liberado que se atrapa a baja temperatura antes de su reducción mediante hidrogenación catalítica, para dar átomos de carbono elemental, cuya composición en isótopos de ¹³C/¹²C y ¹⁵N/¹⁴N, y también en isótopos de ¹⁴C se midió mediante un espectrofotómetro de masas.

20

Se determinó la velocidad de transformación de carbono nuclear de ¹⁴C en ¹⁴N de los aglutinantes tras la trituración del híbrido de pigmento de aglutinante mediante la dilución de la suspensión triturada con agua hasta el 1% en peso, filtración de la suspensión diluida a de 50 a 500 mbares, usando filtros de membrana de 0,2 μ, secado de la disolución transparente tras filtrar a 120°C hasta < 1% en peso de humedad y medición de la muestra tal como se describió anteriormente usando espectrometría de masas de acelerador (AMS) en el Laboratorio de Radiocarbono de la Universidad de Zurich.

25

Preparación de una suspensión mineral y trituración

30 Se trituró en húmedo una combinación de carbonato de calcio triturado seco, que tenía un valor d_{90} de 390 μm, un valor d_{50} de 165 μm, un valor d_{10} de 20 μm (determinado mediante tamizado) hasta un valor d_{50} de aproximadamente 0,7 μm. Se realizó la trituración en húmedo en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) que tenía un volumen de 1,5 litros en un modo de recirculación, usando cuentas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,2 mm de diámetro.

35

Ejemplo 1. Ejemplo comparativo

40 Se empleó un CaCO₃ natural de Italia, Avenza, como material de pigmento mineral, y se empleó una carboximetilcelulosa (CMC) disponible comercialmente (de ACROS Organics) como aglutinante polimérico. La CMC usada tenía un M_w de 250,000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2, y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g.

45 Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 45% en peso mediante la adición del 2% en peso de la CMC en forma de una disolución al 9,9% en peso en agua a la suspensión de material de pigmento mineral y la trituración en húmedo de la mezcla hasta lograr un valor d_{98} de 3 μm.

La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 92% en peso menor de 2 μm y el 64% en peso menor de 1 μm. Durante el procedimiento de trituración, la viscosidad Brookfield aumentó a un grado tal que ya no fue posible la trituración adicional a la alta concentración de contenido de sólidos.

50 Se diluyó la suspensión con agua con el fin de mantener la ejecución de la trituración. La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tenía un contenido de sólidos del 40,5% en peso, y una viscosidad Brookfield de 485 mPas.

Ejemplo 2 - Ejemplo comparativo

55 Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega que tenía una fineza correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral, y se empleó un poliácrlato neutralizado con sodio/magnesio disponible comercialmente que tenía un M_w de 6000 g/mol y un M_n de 2300 g/mol como aglutinante polimérico.

60 Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 77,5% en peso mediante la adición del 0,65% en peso del poliácrlato neutralizado con sodio/magnesio a la suspensión de material de pigmento mineral y trituración en húmedo de la mezcla en un molino de atrición vertical de 1,4 litros mediante recirculación hasta lograr un valor d_{50} de 0,8 μm.

65 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor de 2 μm, el 65% en peso menor de 1 μm y el 15% en peso menor de 0,2 μm.

La prueba de adhesión reveló que un revestimiento del producto obtenido se liberó o desprendió de la lámina a menos de 10 g.

5 La prueba de cohesión proporcionó una resistencia a la rotura del comprimido de $256 \text{ N} \pm 100$.

Ejemplo 3

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

10 Se disolvieron 214 g de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un M_w de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g en 2460 ml de agua, y se agitaron durante 12 h a temperatura ambiente. A continuación, se calentó la disolución hasta 80°C y se añadieron 800 μl de una disolución al 30% en peso de H_2O_2 , gota a gota. Después de 5 h, se añadieron gota a gota 60 μl de dicha disolución de H_2O_2 . Después de eso, se añadieron gota a gota, dos veces, otros 60 μl de dicha disolución de H_2O_2 , en intervalos de 1,5 h. Finalmente, se agitó la disolución durante otras 1,5 h a 80°C.

El aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 179 ml/g y un pH de 7.

20 Preparación de partículas de pigmentos autoaglutinantes

Se empleó un CaCO_3 natural de Italia, Avenza, como material de pigmento mineral.

25 Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 60% en peso mediante la adición del 2% en peso del aglutinante de CMC preparado en forma de una disolución al 9,9% en peso en agua a la suspensión de material de pigmento mineral, y trituration en húmedo de la mezcla a 55°C. Además, se añadieron 300 ppm de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante la trituration. Se llevó a cabo la trituration durante 25 min hasta lograr un valor d_{98} de 3 μm .

30 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 91% en peso menor de 2 μm y el 61% en peso menor de 1 μm . La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tenía un contenido de sólidos del 60,8% en peso, a pH de 9,4 y una viscosidad Brookfield de 922 mPas.

Pruebas de adhesión, cohesión y corte transversal

35 Se llevó a cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 5 g/m^2 , 21 g/m^2 y 47 g/m^2 . Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron de la lámina (despegamiento), aún cuando se tiró con una fuerza de balanza de 100 g.

40 La prueba de cohesión proporcionó una resistencia a la rotura del comprimido de 1583 N. Este ensayo se reprodujo tres veces, con una desviación de $\pm 250 \text{ N}$.

45 Se llevó a cabo el ensayo de corte transversal en una placa de piedra (no vidriada, tamaño: 15 x 15 cm^2 , "Villeroy & Boch", Alemania). La tabla 1 muestra los resultados obtenidos para las partículas de pigmentos autoaglutinantes obtenidas por el procedimiento de la invención y las partículas de pigmentos de la técnica anterior. Se muestra una fotografía del resultado obtenido para el ejemplo comparativo 2, en la figura 1, y una fotografía del resultado obtenido para partículas autoaglutinantes del ejemplo 3, en la figura 2.

Tabla 1

Muestra	Prueba de corte transversal (EN ISO 2409:2007) (Clasificación ISO)
Ejemplo 2 de pigmento (comparativo)	GT 5
Ejemplo 3 de pigmento	GT 2

50 Según EN ISO 2409:2007, la clasificación GT 2 significa que el revestimiento se astilla a lo largo de los bordes del corte y/o en las intersecciones de las líneas de la rejilla, y la superficie astillada es aproximadamente el 15% de las secciones. GT 5 se refiere a cada grado de escama que no puede incluso clasificarse por GT 4, en el que GT 4 se usa cuando el revestimiento se astilla a lo largo de los bordes del corte en tiras anchas y/o secciones individuales total o parcialmente, y la región astillada de superficie es aproximadamente el 65% de las secciones.

55 Los resultados compilados en la tabla 1 muestran que el producto de la invención del ejemplo 3 conduce a una adhesión mejorada sobre soportes totalmente diferentes tales como plástico o piedra, en comparación con el producto del ejemplo comparativo 2.

60 **Ejemplo 4**

Preparación de partículas de pigmentos autoaglutinantes

Se empleó un CaCO_3 natural de Italia, Avenza, como material de pigmento mineral.

Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 60% en peso mediante la adición del 2% en peso de un aglutinante de CMC preparado según el ejemplo 3 en forma de una disolución al 9,9% en peso en agua a la suspensión de material de pigmento mineral. Además, se añadieron 300 ppm de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 500 ppm de carbonato de zirconio y amonio (Bacote 20, MEL Chemicals), durante la trituración. Se llevó a cabo la trituración durante 25 min hasta lograr un valor d_{98} de 3 μm .

La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 91% en peso menor de 2 μm y el 61% en peso menor de 1 μm . La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tenía un contenido de sólidos del 61% en peso, un pH de 9,5 y una viscosidad Brookfield de 940 mPas.

Revestimiento sobre madera

Se revistió una placa de madera de balsa (de Costa Rica) con el pigmento autoaglutinante preparado anteriormente. El revestimiento volumétrico húmedo era de 35 ml/m^2 y se secó la muestra de madera en una corriente de aire caliente a 150°C.

Prueba de adhesión.

Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (despegaron) del soporte de madera aún cuando se tiró con una fuerza de balanza de 100 g.

Propiedades ópticas.

Tabla 2

Muestra	Blancura (R457)	Índice de amarilleamiento
Madera no revestida	46,8	34,9
Madera revestida	82,1	3,4

Los resultados compilados en la tabla 2 muestran que el pigmento autoaglutinante de la invención preparado en el ejemplo 4 puede usarse para modificar las propiedades de superficie óptica de una superficie de madera.

Ejemplo 5Preparación de partículas de pigmentos autoaglutinantes

Se empleó un CaCO_3 natural de Italia, Avenza, como material de pigmento mineral.

Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 50% en peso mediante la adición del 0,72% en peso de un aglutinante de CMC preparado según el ejemplo 3 en forma de una disolución al 9,6% en peso en agua a la suspensión de material de pigmento mineral. Además, se añadió el 1,28% en peso de una CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un M_w de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en forma de una disolución al 9,9% en peso en agua. Además, se añadieron 300 ppm de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante la trituración. Se llevó a cabo la trituración durante 25 min a 50°C hasta lograr un valor d_{98} de 3 μm .

La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 89% en peso menor de 2 μm y el 60% en peso menor de 1 μm . La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tenía un contenido de sólidos del 51,5% en peso, un pH de 9,2 y una viscosidad Brookfield de 954 mPas.

Prueba de adhesión y cohesión.

Se llevó a cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimientos de 7 g/m^2 , 15 g/m^2 y 40 g/m^2 . Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (despegaron) de la lámina aún cuando se tiró con una fuerza de balanza de 100 g.

La prueba de cohesión proporcionó una resistencia a la rotura del comprimido de 1659 N.

Los resultados obtenidos para los ejemplos comparativos 1 y 2 así como para los ejemplos 3 y 5 se resumen en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

	Contenido de sólidos [% peso]	Aglutinante [% en peso]	Ca(OH) ₂ [ppm]	Viscosidad Brookfield [mPas]	Cohesión [N]
Ejemplo 1 (comparativo)	40,5	2,00% en peso de CMC (comercial)		> 2000	
Ejemplo 2 (comparativo)	77,5	0,65% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio			256 ± 100
Ejemplo 3	60,0	2,00% en peso de CMC (invención)	300	922	1583 ± 250
Ejemplo 5	50,0	Combinación del 0,72% en peso de CMC (invención) y el 1,28% en peso de CMC (comercial)	300	954	1659

5 Puede deducirse un efecto ventajoso claro a partir de los resultados mostrados en la tabla 3 puesto que se observa una reducida viscosidad en combinación con un aumento del contenido de sólidos. Contrariamente al ejemplo comparativo 1, en los ejemplos 3 y 5, la trituración de la suspensión todavía es posible incluso a contenidos de sólidos superiores. El ejemplo comparativo 2 muestra el uso de poliacrilato en lugar de CMC. El poliacrilato lo conoce el experto en la técnica como polímero que permite la trituración a alto contenido de sólidos. Sin embargo, no proporciona las propiedades deseadas de cohesión y adhesión. Tal como puede observarse en la tabla 3, las mediciones de cohesión indican meramente valores de 265 N para el ejemplo comparativo 2 pero de 1583 N para el ejemplo 3 y 1659 N para el ejemplo 5. Por tanto, la CMC de la invención proporciona resultados mucho mejores que el ejemplo comparativo 2.

15 **Ejemplo 6**

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC).

20 Se disolvieron 90,8 g de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un M_w de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g en 1170 ml de agua y se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C, y se añadieron, gota a gota, 0,9 ml de una disolución al 30% en peso de H₂O₂. Después de 5,5 h, se añadieron, gota a gota, 0,5 ml de dicha disolución de H₂O₂. Después de 4 h, se añadieron gota a gota otros 0,2 ml de la disolución de H₂O₂. Después de eso, se agitó la disolución durante 2 h, y se añadieron otros 0,4 ml de la disolución de H₂O₂ gota a gota. Finalmente, se agitó la disolución durante otras 4 horas a 80°C. El aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 56 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10%.

Preparación de partículas de pigmentos autoaglutinantes

30 Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega obtenido en primer lugar mediante trituración en seco autógena de rocas de 10 a 300 mm de CaCO₃ hasta una fineza correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral.

35 Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 72,1% en peso mediante la adición del 0,69% en peso de la CMC preparada y 300 ppm de Ca(OH)₂ a la suspensión de material de pigmento mineral y trituración en húmedo de la mezcla en un molino de atrición vertical de 1,4 litros mediante recirculación hasta lograr un valor d_{50} de 0,8 μm .

40 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor de 2 μm , el 65% en peso menor de 1 μm y el 15% en peso menor de 0,2 μm . La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tenía un contenido de sólidos del 72,1% en peso, un pH de 9,6 y una viscosidad Brookfield de 273 mPas.

Prueba de adhesión

45 Se llevó a cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 10 g/m² y 35 g/m². Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (despegaron) de la lámina aún cuando se tiró con una fuerza de balanza de 100 g para un peso de revestimiento de 10 g/m², y los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (despegaron) de la lámina cuando se tiró con una fuerza de balanza de 35 g para un peso de revestimiento de 35 g/m².

Ejemplo 7Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

5 Se disolvieron 124 g de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un M_w de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en 1299 ml de agua y se agitó la mezcla durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C y se añadieron 2 ml de una disolución al 30% en peso de H_2O_2 gota a gota a lo largo de un periodo de 20 minutos. Después de 4,5 h, se añadieron 1,2 ml de dicha disolución de H_2O_2 gota a gota a lo largo de un periodo de 20 minutos. Después de 2 h, se añadieron gota a gota 0,8 ml adicionales de dicha disolución de H_2O_2 a lo largo de un periodo de 20 minutos. Después de eso, se agitó la disolución durante 7 h a 80°C. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, el aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 23,7 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10%.

Preparación de partículas de pigmentos autoaglutinantes

20 Se empleó un $CaCO_3$ natural de Noruega obtenido en primer lugar mediante trituration en seco autógena de rocas de 10 a 300 mm de $CaCO_3$ hasta una fineza correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral.

25 Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 73,8% en peso mediante la adición del 0,58% en peso de la CMC preparada a la suspensión de material de pigmento mineral y trituration en húmedo de la mezcla en un molino de atrición vertical de 1,4 litros mediante recirculación hasta lograr un valor d_{50} de 0,8 μm .

30 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor de 2 μm , el 65% en peso menor de 1 μm y el 15% en peso menor de 0,2 μm . La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tenía un contenido de sólidos del 73,8% en peso, un pH de 8,4 y una viscosidad Brookfield de 292 mPas.

Prueba de adhesión

35 Se llevó a cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 14 g/m². Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (despegaron) de la lámina hasta una fuerza de balanza de 40 g.

Ejemplo 8Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

40 Se disolvieron 93 g de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics), que tenía un M_w de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en 2255 ml de agua, y se agitó la mezcla durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C y se añadieron gota a gota 0,34 ml de una disolución al 30% en peso de H_2O_2 a lo largo de un periodo de 20 minutos. Después de 3 h, se añadieron 27 μl de dicha disolución de H_2O_2 . Finalmente, se agitó la disolución durante 2,5 h a 80°C. El aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 178 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10% después de enfriarse hasta temperatura ambiente.

Preparación de partículas de pigmentos autoaglutinantes

50 Se empleó un $CaCO_3$ natural de Noruega obtenido en primer lugar mediante trituration en seco autógena de rocas de 10 a 300 mm de $CaCO_3$ hasta una fineza correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral.

55 Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 68,2% en peso mediante la adición del 0,93% en peso de la CMC preparada y 300 ppm de $Ca(OH)_2$ a la suspensión de material de pigmento mineral y trituration en húmedo de la mezcla en un molino de atrición vertical de 1,4 litros mediante recirculación hasta lograr un valor d_{50} de 0,8 μm .

60 La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor de 2 μm , el 65% en peso menor de 1 μm y el 15% en peso menor de 0,2 μm . La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tenía un contenido de sólidos del 68,2% en peso, un pH de 9,5 y una viscosidad Brookfield de 1016 mPas.

Prueba de adhesión

65

Se llevó a cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 7 g/m², 26 g/m² y 48 g/m². Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron de la lámina aún cuando se tiró con una fuerza de balanza de 100 g para pesos de revestimiento de 7 g/m² y 26 g/m². Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (despegaron) de la lámina hasta una fuerza de balanza de 90 g para el peso de revestimiento de 48 g/m².

5

Los resultados obtenidos para los ejemplos 6 a 8 se resumen en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4

	Contenido de sólidos [% en peso]	Aglutinante de CMC [% en peso]	Ca(OH) ₂ [ppm]	Viscosidad Brookfield [mPas]
Ejemplo 6	72,1	0,69	300	273
Ejemplo 7	73,8	0,58	0	292
Ejemplo 8	68,2	0,93	300	1016

10

Ejemplo 9

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

15

Se disolvieron 3,4 kg de CMC disponible comercialmente (de ACROS Organics) que tenía un M_w de 250000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2 y una viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en 40 l de agua y se agitó la mezcla durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se calentó la disolución hasta 80°C y se añadieron gota a gota 150 ml de una disolución acuosa al 30% en peso de H₂O₂ a lo largo de un periodo de 2 h. Después de 22 h, se añadieron 20 ml adicionales de disolución de H₂O₂ a lo largo de un periodo de 2 h. Finalmente, se agitó la disolución durante 8 h a 80°C. El aglutinante de CMC obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 28 ml/g y un pH de 10, ajustado con NaOH acuoso al 10% después de enfriarse hasta temperatura ambiente. La disolución de CMC se secó mediante la pulverización.

20

Preparación de partículas de pigmentos autoaglutinantes

25

Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega obtenido en primer lugar mediante trituración en seco autógena de rocas de 10 a 300 mm de CaCO₃ hasta una fineza correspondiente a un valor d₅₀ de 42 a 48 µm como material de pigmento mineral.

30

Se preparó una suspensión con un contenido de sólidos del 76,1% en peso mediante la adición del 0,73% en peso de la CMC preparada y el 0,03% en peso de H₃PO₄ a la suspensión de material de pigmento mineral y trituración en húmedo de la mezcla en un molino de atrición vertical de 1,4 litros mediante recirculación a 60°C hasta lograr un valor d₅₀ de 0,8 µm.

35

La distribución de tamaño de partícula, medida en un aparato Sedigraph 5100, tenía una fracción del 90% en peso menor de 2 µm, el 65% en peso menor de 1 µm y el 15% en peso menor de 0,2 µm. La suspensión de partículas de pigmentos obtenida tenía un contenido de sólidos del 76,0% en peso, un pH de 8,7 y una viscosidad Brookfield de 482 mPas.

40

Prueba de adhesión

Se llevó a cabo la prueba de adhesión con pesos de revestimiento de 15 g/m². Los revestimientos no se liberaron ni se desprendieron (despegaron) de la lámina aún cuando se tiró con una fuerza de balanza de 100 g.

45

Propiedades ópticas

Tabla 5

Muestra	Brillo (Tappi 75) [%]
Lámina de polipropileno sin revestir (láminas YUPO)	15,5
Lámina de polipropileno (láminas YUPO Synteape) revestida con 15 g/m ² de una suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes del ejemplo 9	73,1

50

Los resultados obtenidos de la prueba de adhesión para los ejemplos 2, 3 y 5 a 8 se resumen en la tabla 6 a continuación.

Tabla 6

	Peso de revestimiento [g/m ²]	Peso aplicado [g]	Observaciones	Propiedades mecánicas

	Peso de revestimiento [g/m ²]	Peso aplicado [g]	Observaciones	Propiedades mecánicas
Ejemplo 2 (comparativo)	-	< 10	el revestimiento se descama	-
Ejemplo 3	5	> 100	sin descamación	+
	21	> 100	sin descamación	+
	47	> 100	sin descamación	+
Ejemplo 5	7	> 100	sin descamación	+
	15	> 100	sin descamación	+
	40	> 100	sin descamación	+
Ejemplo 6	10	100	sin descamación	+
	35	35	sin descamación	+
Ejemplo 7	14	40	sin descamación	+
Ejemplo 8	7	> 100	sin descamación	+
	26	> 100	sin descamación	+
	48	90	sin descamación	+

Se realizaron las mediciones de las propiedades mecánicas y de adhesión después del secado de la capa de revestimiento. Tal como puede deducirse de la tabla 6, los revestimientos de las partículas de pigmentos autoaglutinantes de la invención no se desprendieron ni se descamaron incluso a pesos superiores o a mayor doblado. Sólo se observó una descamación para el revestimiento del ejemplo comparativo 2.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas de pigmentos autoaglutinantes que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) proporcionar una suspensión acuosa de material de pigmento mineral;
- b) proporcionar al menos un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante comprende al menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g;
- 10 en el que el carbono del aglutinante muestra una velocidad de transformación nuclear de ^{14}C en ^{14}N de entre 900 y 920 transformaciones por hora y por gramo de carbono en el aglutinante;
- 15 c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de material de pigmento mineral de la etapa a) y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de modo que sea de desde el 45 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la suspensión;
- d) triturar la suspensión acuosa de material mineral de la etapa c) hasta que la fracción de partículas de pigmentos autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula menor de $1\ \mu\text{m}$ sea mayor del 5% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmentos,
- 20 en el que, en la etapa c), el aglutinante se añade a la suspensión acuosa de pigmentos minerales en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que, en la etapa c), el aglutinante se añade a la suspensión acuosa de pigmentos minerales en una cantidad de desde el 0,2 hasta el 5% en peso, preferiblemente del 0,25 al 3,0% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.
- 30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aglutinante está en forma de una disolución o un material seco, preferiblemente en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de aglutinante de desde el 1 hasta el 70% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 30 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la disolución.
- 35 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el aglutinante consiste sólo en al menos un polisacárido modificado, preferiblemente carboximetilcelulosa.
- 40 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el aglutinante se compone de una mezcla de dos o más tipos de polisacáridos modificados, en el que al menos uno tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g.
- 45 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el contenido de sólidos se ajusta de modo que sea de desde el 50 hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 60 hasta el 79% en peso, lo más preferiblemente desde el 65 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.
- 50 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes polivalentes, en el que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+} , y lo más preferiblemente de Ca^{2+} añadido en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o disolución.
- 55 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes polivalentes, formados *in situ* mediante la adición de un ácido, preferiblemente H_3PO_4 , o una sal reactiva ácida tal como Na_2HPO_4 , preferiblemente CaHPO_4 .
- 60 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de uno o más cationes monovalentes, en el que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li^+ ,
- 65

Na⁺ o K⁺.

- 5 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los grupos carboxílicos del al menos un polisacárido modificado se neutralizan al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de material de pigmento mineral, antes de o durante la etapa de trituración d), de una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, en el que los cationes polivalentes se seleccionan preferiblemente de Sr²⁺, Ca²⁺ o Mg²⁺, y lo más preferiblemente de Ca²⁺ añadido en forma de Ca(OH)₂ en suspensión y/o disolución, y en el que los cationes monovalentes se seleccionan preferiblemente de Li⁺, Na⁺ o K⁺.
- 10 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo hasta que la fracción de partículas de pigmentos autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula menor de 1 μm sea mayor del 20% en peso, preferiblemente mayor del 60% en peso, más preferiblemente mayor del 75% en peso y lo más preferiblemente mayor del 85% en peso, basándose en el peso total de las partículas de pigmentos.
- 15 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que antes de o durante o después de las etapas c) y/o d), se añade un agente dispersante.
- 20 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el material de pigmento mineral se selecciona de carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, cargas a base de carbonatos mixtos o mezclas de los mismos, y en el que los minerales que contienen carbonato de calcio comprenden preferiblemente dolomía, y las cargas a base de carbonatos mixtos se seleccionan preferiblemente de calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de talco-carbonato de calcio, mezclas de carbonato de calcio-caolín o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales, o coestructuras de minerales, preferiblemente coestructuras de talco-carbonato de calcio, talco-dióxido de titanio o carbonato de calcio-dióxido de titanio.
- 25 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.
- 30 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el grado de carboxilación del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 0,4 a 2,0, de 0,5 a 1,8, de 0,6 a 1,6 o de 0,7 a 1,5.
- 35 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la viscosidad intrínseca del al menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 5 a 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 220 ml/g y más preferiblemente de 10 a 200 ml/g.
- 40 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que 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 250 ml/g, preferiblemente de 5 a 150 ml/g y más preferiblemente de 10 a 100 ml/g.
- 45 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que 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 70 ml/g, preferiblemente de 5 a 50 ml/g y más preferiblemente de 10 a 30 ml/g.
- 50 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la viscosidad intrínseca del polisacárido modificado proporcionado en la etapa b) se ajusta mediante la adición de al menos peróxido de hidrógeno, opcionalmente, en presencia de un peróxido alcalino, en de dos a cinco etapas.
- 55 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo a una temperatura de desde 30 hasta 110°C, preferiblemente de 55 a 105°C.
- 60 22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la etapa de trituración d) se lleva a cabo de manera discontinua o continua, preferiblemente de manera continua.
- 65 23. Suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes, que puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
24. Uso de la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes según la reivindicación 23 en aplicaciones de papel, plásticos, pinturas, hormigón y/o agricultura.
25. Uso según la reivindicación 24, en el que la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes se usa en un procedimiento de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de revestimiento o

papel de cigarrillos, o como soporte para impresión por rotograbado y/u *offset* y/o digital.

26. Uso según la reivindicación 24, en el que la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes se usa para reducir la exposición a la luz solar y al UV de hojas de plantas.

5