



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 273 387**

(51) Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **98114080 .9**

(86) Fecha de presentación : **28.07.1998**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0894833**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **03.02.1999**

(54) Título: **Producto pigmentario seco, que comprende un pigmento que contiene carbonato aglomerado.**

(30) Prioridad: **28.07.1997 DE 197 32 429**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

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

(72) Inventor/es: **Weitzel, Hans-Joachim;**
Wermuth, Claude;
Strauch, Dieter y
Gysau, Detlef

(74) Agente: **Esteban Pérez-Serrano, María Isabel**

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

Producto pigmentario seco, que comprende un pigmento que contiene carbonato aglomerado.

5 La invención se refiere a un producto pigmentario seco, así como a procedimientos para su preparación así como a su uso en la fabricación de papel y en la industria de pinturas y barnices.

10 Cargas y pigmentos minerales son sustancias relativamente económicas, que se adicionan, por ejemplo, a materias primas, sustancias para pinturas, papel, plásticos y similares, para aumentar su volumen y/o peso, pero también frecuentemente para mejorar la aplicabilidad industrial.

Los términos carga y pigmento se usan frecuentemente como sinónimos. En este documento no se hace diferencia técnica o intrínseca alguna.

15 Un grupo de pigmentos de carbonato de calcio se compone, por ejemplo, de material de origen natural. A estos pertenecen caliza, mármol, creta así como las conchas de organismos que viven en el mar y en la costa, por ejemplo, conchas de ostras.

20 Las cargas minerales se deben moler en general para hacerlas adecuadas para las distintas posibilidades de aplicación. Cargas que contienen carbonato disponible en el mercado se tratan de acuerdo con el estado de la técnica como sigue:

25 Se explotan materias primas que contienen carbonato en todo el mundo en explotaciones a cielo abierto o subterráneas. Las materias primas que contienen carbonato extraídas presentan impurezas inorgánicas u orgánicas según cada zona de explotación, se purifican y a continuación se seca y/o tratan en húmedo. La molienda previa se realiza mediante molienda en molino de bolas y, en caso que se requiera, subsiguiente flotación.

30 En materiales de partida de este tipo se realiza una molienda en húmedo adicional en contenidos de sólido de 30 a 75% en peso mediante molino de bolas con dispositivo agitador. A este respecto se pueden seleccionar las condiciones de modo que los productos resulten con granulometrías de 50 a 100% en peso < 2 μm , con y sin dispersante.

Del documento US 4767464 ya se conocen pigmentos que contienen carbonato que se pueden usar, por ejemplo, en pinturas y papeles.

35 Del documento DE 4128570 A1 se conoce ya una suspensión, que contiene cargas minerales que contienen carbonato, pigmentos y materiales similares que se pueden usar en la industria del papel.

40 Muy en general se puede decir que el tamaño de partícula tiene una considerable influencia en las propiedades del producto que contiene la carga, por ejemplo, sobre la opacidad. Las cargas minerales, aún si se han molido muy finas, influyen siempre de forma negativa en la calidad de productos, por ejemplo, en la opacidad de papeles o en el poder de recubrimiento de pinturas. Por tanto según el estado de la técnica se ha investigado mejorar de distinta forma las propiedades de cargas minerales, especialmente con el uso en pinturas y en pastas de papel, especialmente mejorar la opacidad.

45 A este respecto ya se ha investigado también mantener la proporción en partículas inferiores de 0,2 μm tan baja como sea posible, si es posible en cero. Se hace referencia al documento DE 2808425, que describe una carga mineral, en la que están contenidos el corte superior a 2 μm , de 85 a 95% en peso de partículas < 1 μm y en la medida de lo posible ninguna partícula < 0,2 μm .

50 Estos experimentos han conducido hasta ahora a resultados no satisfactorios. Se ha usado por tanto carbonatos de calcio precipitados (en adelante abreviados como CCP) para conseguir en papeles una mayor opacidad que con carbonatos de calcio naturales.

55 Pero estos carbonatos de calcio precipitados muestran por su parte desventajas que son conocidas por el especialista en la técnica, por ejemplo, peor deshidratación sobre la maquinaria de papel y peores propiedades de resistencia del papel.

60 En los productos secos se indica adicionalmente una buena procesabilidad. Esto significa que se deben considerar especialmente la fluidez y la movilidad de polvos. Un aumento de la densidad a granel conduce a un aumento de la capacidad de transporte en volumen de tanque o silo predeterminado, lo que conduce a una reducción de los costes de transporte. Paralelamente a esto se aumenta la capacidad de almacenamiento existente.

Otro requisito en cargas, especialmente en pinturas, es una alta resistencia a la abrasión en húmedo.

65 Estos requerimientos no se podrían cumplir hasta hoy satisfactoriamente ni con carbonatos de calcio naturales conocidos con elevada opacidad ni con carbonatos de calcio precipitados.

ES 2 273 387 T3

Un objetivo de la presente invención es, por tanto, proporcionar un producto pigmentario seco para el uso en pinturas y la fabricación de papel, que sea ventajoso frente a los del estado de la técnica.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención con un producto pigmentario seco que se caracteriza por-
que se compone de 96 a 100% en peso de pigmento que contiene carbonato aglomerado, y de 0 a 4% en peso de
humedad residual en forma de agua, en donde el pigmento que contiene carbonato aglomerado presenta las siguientes
características granulométricas:

- a) de 80 a 99% en peso $< 2 \mu\text{m}$
- b) de 50 a 90% en peso $< 1 \mu\text{m}$
- c) de 0 a 10% en peso $< 0,2 \mu\text{m}$ y
- d) un factor de pendiente de 1,5 a 2,0 y
- e) una porosidad de 45 a 65%.

Preferiblemente están contenidos pigmentos con la siguiente granulometría:

- a) de 82 a 98% en peso $< 2 \mu\text{m}$
- b) de 51 a 89% en peso $< 1 \mu\text{m}$
- c) de 0 a 9% en peso $< 0,2 \mu\text{m}$, preferiblemente
- a) de 83 a 89% en peso $< 2 \mu\text{m}$
- b) de 54 a 88% en peso $< 1 \mu\text{m}$
- c) de 0 a 8% en peso $< 2 \mu\text{m}$, preferiblemente
- a) de 84 a 97% en peso $< 2 \mu\text{m}$
- b) de 55 a 85% en peso $< 1 \mu\text{m}$
- c) de 0 a 7% en peso $< 2 \mu\text{m}$.

Preferiblemente el factor de pendiente se encuentra en un intervalo de 1,5 a 1,9. Se obtienen muy buenos resultados
con un factor de pendiente de 1,5 a 1,8. Se dan resultados especialmente muy buenos con un factor de pendiente de
1,5 a 1,75.

Preferiblemente la porosidad es de 47 a 65%, es más preferida una porosidad de 49 a 63% y se prefiere una
porosidad de 51 a 61%.

Preferiblemente los pigmentos que contienen carbonato se componen de creta y/o caliza y/o mármol y/o carbonato
de calcio que contiene dolomita y/o dolomita o de creta natural y/o caliza y/o mármol y/o carbonato de calcio que
contiene dolomita y/o dolomita.

Los tecnicismos contenidos en la solución del objetivo establecido indicada anteriormente, se definen a continua-
ción con uso de los términos conocidos en el campo técnico, en donde también se describen los procedimientos de
medida:

Procedimientos de medida usados

Distribución de tamaños de grano

Todas las características granulométricas mencionadas en la presente solicitud de patente de los productos prepa-
rados de acuerdo con la invención y de los productos comparativos se determinaron con análisis de sedimentación en
campo magnético con el sedígrafo 5100 de la compañía Micromeritics, Estados Unidos. Este equipo es conocido por
el experto medio y se usa en todo el mundo para la determinación de la granulometría de cargas y pigmentos.

Las muestras se prepararon para la determinación de la granulometría como sigue:

Se adicionó a una muestra en suspensión que contiene pigmento que contiene carbonato de 3 g (atro) poli(ácido
acrílico) al 0,1% en peso. Esta muestra se llevó con una solución de dispersante catiónico acuoso al 0,3% hasta 75 ml
y se dispersó mediante agitador de alta velocidad (20.000 rpm) durante 1 minuto y mediante ultrasonidos durante 10
minutos.

ES 2 273 387 T3

Como solución de dispersante catiónico se usó:

Un copolímero compuesto por:

a) amida del ácido N-propil-N'-trimetil-amino-acrílico, y

b) un poli(ácido acrílico).

La relación de a) a b) se encuentra, de forma ideal, en 95% en moles, hasta 5% en moles.

La distribución de tamaños de grano medida se expresa como la curva de acumulaciones de diámetros y en forma tabulada.

La expresión del resultado se puede programar de modo que se pueden leer directamente todas las características granulométricas contenidas.

Factor de pendiente

El factor de pendiente se calcula según la siguiente fórmula:

$$\text{Factor de pendiente} = \frac{\text{Diámetro de partícula en } \mu\text{m a 50\% en peso}}{\text{Diámetro de partícula en } \mu\text{m a 20\% en peso}}$$

Porosidad

La medida de la porosidad se realiza con el tamizador Hg-Pore 9310, de la compañía Micromeritics, Estados Unidos.

El procedimiento de medida se basa en la penetración continua de mercurio en los poros abiertos de una muestra o de un cuerpo a vacío de hasta 20 psia (que corresponde a 138 kPa) así como mediante alta presión de hasta 25.000 psia (que corresponde a 172.400 kPa).

Según Washburn la presión es inversamente proporcional al diámetro de un cuerpo cilíndrico, que permite la penetración de mercurio, según la ecuación de más abajo. El volumen de mercurio que penetró se determina como volumen de poroso acumulativo por gramo de muestra con la variación de capacidad en cm³/g.

$$\text{Diámetro de poros} = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \sigma}{\text{Presión}}$$

γ = tensión superficial del mercurio

σ = ángulo de contacto entre mercurio y material de ensayo

El ángulo de contacto se encuentra, de forma ideal, a 130°.

La porosidad porcentual de la muestra se calcula según la siguiente fórmula:

$$P = \frac{V_{p\text{ total}} - V_{p\text{ marco}}}{v_{p\text{ micro}} - \frac{1}{\rho_M}}$$

V_p total = volumen de poros total por cantidad de muestra en cm³/g

V_p macro = volumen de macroporos por cantidad de muestra en cm³/g

V_p micro = volumen de microporos por cantidad de muestra en cm³/g

ρ_M = densidad de la muestra en cm³/g

A este respecto se observan poros > 10 μm como macroporos.

Humedad residual del pigmento seco

La humedad del producto seco se determina mediante una balanza de secado calentada por infrarrojos del tipo Sartorius MA30 de la compañía Sartorius AG, Göttingen, D. Se añaden aproximadamente 2 g del polvo que se va a ensayar a una columna de aluminio. La balanza de secado indica directamente la pérdida en peso por el agua evaporada

ES 2 273 387 T3

a 150°C.

Fluidez y movilidad de polvos

5 Se pueden determinar la fluidez y movilidad de polvos a partir de una serie de parámetros individuales. Para este fin se usó un “Analizador de características de polvo” modelo PT-N de la compañía Hosokawa Micron B.V., Doetinchem, Países Bajos.

10 El equipo detecta las propiedades del polvo de forma automática según las indicaciones de la compañía fabricante. Los resultados se expresan como cifras en forma tabulada y con una palabra clave como clasificación verbal.

Para la determinación de la fluidez se calculan los valores individuales ponderados de ángulo de reposo, ángulo de emplastamiento, compresibilidad y cohesión respecto a un índice fluidez.

15 a) Ángulo de reposo α_R . El ángulo de reposo α_R se define como aquel ángulo que se forma en la conformación cuidadosa de un cono de polvo entre la cúspide del cono y una horizontal dispuesta sobre la misma.

20 b) Ángulo de emplastamiento α_S . El ángulo de emplastamiento α_S se define como el ángulo que resulta cuando el emplastamiento claramente colmatado con polvo se separa verticalmente hacia la parte superior desde la masa polvo. El ángulo de emplastamiento α_S se define y determina de forma análoga al ángulo de reposo α_R .

25 c) Compresibilidad C. La compresibilidad de un polvo se calcula a partir de la densidad de masa apisonada y densidad a granel según la fórmula

$$C = \frac{P - A}{P} \cdot 100\%$$

30 c1) Densidad de masa apisonada P. La densidad de masa apisonada P se determina según la norma ISO 787/11. Se trata de la densidad aparente del polvo que se compactó en condiciones definidas más adelante.

35 c2) Densidad a granel A. La densidad a granel A es la densidad aparente de un polvo que se presenta suelto a granel.

d) Cohesión K. La cohesión K se determina en el equipo PT-N de modo que se hace vibrar el polvo sobre distintos tamices en condiciones exactamente definidas y se miden por gravimetría los residuos individuales.

40 Para la determinación de la *movilidad* se calculan los valores individuales ponderados de fluidez, ángulo de caída, ángulo diferencial, y dispersividad respecto a un índice de movilidad.

a) Fluidez. Para la fluidez se usa el valor obtenido anteriormente.

45 b) Ángulo de caída α_F . Previamente a la determinación del ángulo de caída α_F se hace vibrar el cono de polvo en el equipo de medida en condiciones estándar. El ángulo de caída se define y mide de forma análoga al ángulo de reposo.

50 c) Ángulo diferencial α_D . El ángulo diferencial α_D se calcula a partir del ángulo de reposo y del ángulo de caída $\alpha_D = \alpha_R - \alpha_F$.

d) Dispersividad D. Para la determinación de la dispersividad D se dejan caer en el aparato 10 g del producto seco a través de un cilindro. Se pesa la cantidad cargada M en un vidrio de reloj que se encuentra en la parte inferior. $D = (10 - M) \cdot 10t$

55

Poder de recubrimiento en seco

Se mide el poder de recubrimiento en seco según DIN 53140.

60 La carga que se va a ensayar se usa en una pintura estándar que contiene el 46,5% en peso de la carga que contiene carbonato. Esta pintura se aplica por medio de una rasqueta de ranura con una altura de ranura de 150 μm sobre un cartón de contraste de forma uniforme y se seca al aire.

Se define el poder de recubrimiento en seco como sigue:

65

$$\text{Poder de recubrimiento en seco} = \frac{R_{\gamma \text{ sobre oscuro}}}{R_{\gamma \text{ sobre blanco}}} \cdot 100\%$$

Los valores R_y son los valores de reflexión medidos sobre un cartón de contraste sobre un fondo oscuro respecto a uno blanco.

Poder de recubrimiento en húmedo

Igual que en la determinación del poder de recubrimiento en seco se aplica un cartón de contraste con la pintura estándar y se seca al aire. El cartón se introduce a continuación durante 30 minutos en agua e inmediatamente después se mide el poder de recubrimiento en húmedo en concordancia con DIN 53140.

Resistencia a la abrasión en húmedo

Se prepara y ensaya una pintura de dispersión interna con 13% en peso de la carga que se va a ensayar según DIN 53778-W-M.

A continuación se describe la preparación de los productos para experimentación de acuerdo con la invención:

En primer lugar se describe un procedimiento de preparación de acuerdo con la invención general, luego se describen otras formas de realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, que se refieren a los usos especiales de los productos de acuerdo con la invención.

Procedimiento de preparación general

- 1) El material de partida preparado de acuerdo con el estado de la técnica (véase página 2 anterior) se muele en una molienda en húmedo adicional, a un contenido en sólido de 25 a 40% en peso, mediante un molino de bolas con dispositivo agitador con macroporos de 1 a 2 mm de diámetro, sin dispersante hasta una granulometría de 50 a 90% en peso $< 1 \mu\text{m}$.
- 2) El tratamiento térmico subsiguiente sin dispersante provoca la aglomeración de las partículas ultrafinas del pigmento.
- 3) La suspensión aglomerada se deshidrata a continuación mecánica o térmicamente, por ejemplo, mediante centrífugas, filtros prensa de cámara o equipos de deshidratación térmica, a saber hasta 96 a 100% en peso del pigmento.

La etapa de procedimiento 2 (aglomeración térmica) se lleva a cabo individualmente como sigue:

La suspensión obtenida según la etapa de procedimiento 1 se incorpora a un recipiente agitado con buen aislamiento, que se puede calentar. Preferiblemente el recipiente agitado está construido de modo que se evite en lo posible la pérdida de agua durante la aglomeración (por ejemplo, se usa un dispositivo de condensación). La suspensión se agita ahora a una temperatura de 65°C a 80°C durante un periodo de tiempo (preferiblemente se agita lentamente) hasta que se completa la aglomeración requerida. Esto se controla de modo que a intervalos temporales adecuados, por ejemplo a un ritmo de 2 horas, se recogen muestras y se mide su distribución de tamaños de grano. Cuando el pigmento de la suspensión presenta las características granulométricas de acuerdo con la invención (distribución de tamaños de grano y factor de pendiente), entonces se ha completado la aglomeración.

Preparación de los productos de acuerdo con la invención

Ejemplo 1

Se preparó a partir de 25 kg de mármol noruego, sometido a flotación, premolido y secado mediante adición de agua una suspensión con el 35% en peso de granulometría $d_{50} = 12 \mu\text{m}$ (50% en peso $< 12 \mu\text{m}$). Se molió esta suspensión en un molino de bolas con dispositivo agitador (compañía Drais) en modo circuito cerrado. Las condiciones de molienda se ajustaron con velocidad periférica de 10 m/s y caudal volumétrico de 4 l/min.

La granulometría determinada después de 115 minutos de duración de la molienda fue: 96% en peso $< 2 \mu\text{m}$, 78% en peso $< 1 \mu\text{m}$, 11% en peso $< 0,2 \mu\text{m}$, factor de pendiente: 2,0.

La suspensión se trató posteriormente en un recipiente de doble pared de 7 l térmicamente a 65°C, sin adición de dispersante.

Después de 20 horas de aglomeración térmica se determinaron las siguientes granulometrías: 76% en peso $< 1 \mu\text{m}$, 5% en peso $< 0,2 \mu\text{m}$, con un factor de pendiente de 1,69.

Después de la deshidratación de acuerdo con la invención hasta 97,5% en peso del contenido en sólido la granulometría fue de 94% en peso $< 2 \mu\text{m}$ 70% en peso $< 1 \mu\text{m}$, 27% en peso $< 0,5 \mu\text{m}$, 6% en peso $< 0,2 \mu\text{m}$, con un factor

ES 2 273 387 T3

de pendiente de 1,70.

Ejemplo 2

- 5 Se muelen 25 kg de mármol noruego, sometido a flotación, premolido, seco, como en el ejemplo 1 durante 180 minutos. La granulometría resultante fue: 98% en peso < 2 μm , 82% en peso < 1 μm , 15% en peso < 0,2 μm , el factor de pendiente: 1,96. Después de 16 horas de aglomeración térmica la granulometría fue de 81% en peso < 1 μm , 7% en peso < 0,2 μm y el factor de pendiente: 1,55. Después de la deshidratación hasta 99,8% en peso de contenido en sólido la granulometría fue de 94% en peso < 2 μm , 72% en peso < 1 μm , 32% en peso < 0,5 μm , 8% en peso < 0,2 μm , con un factor de pendiente de 1,70.

Ejemplo 3

- 15 Se molieron 25 kg de mármol noruego, sometido a flotación, premolido, seco, como en el ejemplo 1. Después de 180 minutos de duración de molienda se determinaron las características granulométricas con el sedígrafo 5100. La granulometría fue de 99% en peso < 2 μm , 90% en peso < 1 μm , 14% en peso < 0,2 μm , el factor de pendiente 1,96. La suspensión se agitó lentamente a continuación durante 20 horas en un recipiente de doble pared a 65°C y se aglomeró en él.

- 20 Se consiguió una granulometría de 87% en peso < 1 μm , 6% en peso < 0,2 μm y un factor de pendiente de 1,64. Mediante la deshidratación se llevó a un contenido en sólido de 99,8% en peso. La granulometría resultante fue de 97% en peso < 2 μm , 75% en peso < 1 μm , 30% en peso < 0,5 μm y 7% en peso < 0,2 μm , el factor de pendiente 1,77.

Ejemplo 4

- 30 Se molieron 25 kg de mármol noruego, sometido a flotación, premolido, seco, como en el ejemplo 1, durante 115 minutos. Granulometría: 98% en peso < 2 μm , 82% en peso < 1 μm , 11% en peso < 0,2 μm , factor de pendiente: 1,96. Después de 16 horas de aglomeración térmica se determinó la siguiente granulometría: 84% en peso < 1 μm , 5% en peso < 0,2 μm , factor de pendiente: 1,66.

Después de la deshidratación hasta 99,6% en peso la granulometría fue de 94% en peso < 2 μm , 69% en peso < 1 μm , 29% en peso < 0,5 μm , 7% en peso < 0,2 μm y el factor de pendiente 1,72.

- 35 Todos los productos preparados de esta forma son de uso como pigmentos secos.

Observación

- 40 Todas las aglomeraciones térmicas de los ejemplos 1 a 4 se llevaron a cabo a 65°C.

Descripción de los productos comparativos

Como productos convencionales para carbonato de calcio natural (CCN) se usaron dos carbonatos de calcio que se pueden adquirir comercialmente.

- 45 CCN 1: OMYACARB EXTRA-CL de la compañía Clarianacal SA, L'Arboc, E. Las granulometrías en este producto se determinaron como sigue: 89% en peso < 2 μm , 62% en peso < 1 μm , 29% en peso < 0,5 μm , 7% en peso < 0,2 μm y el factor de pendiente 2,14. El contenido seco es de 99,8% en peso.

- 50 CCN 2: SETACARB-OG, de la compañía OMYA S.A., Orgon, F. Este producto presenta las siguientes granulometrías: 96% en peso < 2 μm , 79% en peso < 1 μm , 51% en peso < 0,5 μm , 28% en peso < 0,2 μm y el factor de pendiente 3,06. El contenido seco es de 99,8% en peso.

- 55 Como producto comparativo para carbonato de calcio precipitado (CCP) se recurrió a un producto comercial de carga conocido Socal P2 de la compañía Solvay Alkali GmbH, Rheinberg, D. Este carbonato de calcio precipitado, que se presenta seco (99,8% en peso de contenido sólido), se usa como patrón para pinturas con mayor opacidad. Características granulométricas: 72% en peso < 2 μm , 34% en peso < 1 μm , 13% en peso < 0,5 μm , 0% en peso < 0,2 μm y factor de pendiente: 2,16.

60

65

Tabla 1: características granulométricas de los ejemplos y de los productos comerciales

Ejemplos	% en peso de sólido	Granulometría < 2 µm, %	Granulometría < 1 µm, %	Granulometría < 0,5 µm, %	Granulometría < 0,2 µm, %	Factor de pendiente	Porosidad al Hg, %
Nº 1	97,5	94	70	27	6	1,70	55,6
Nº 2	99,8	94	72	32	8	1,70	56,0
Nº 3	99,8	97	75	30	7	1,77	53,2
Nº 4	99,6	94	69	29	7	1,72	55,2
Para comparación: CCN 1	99,8	89	62	29	7	2,14	33,1
Para comparación: CCN 2	99,8	96	79	51	28	3,06	36,2
Para comparación: CCP	99,8	72	34	13	0	2,16	59,2

ES 2 273 387 T3

Ejemplos de aplicación

TABLA 2

Ensayo del poder de recubrimiento, en seco y húmedo, en pinturas de dispersión estándar

Ejemplos	Poder de recubrimiento, %	Poder de recubrimiento en húmedo, %
Nº 1	98,0	72,8
Nº 2	97,8	72,1
Nº 3	97,7	71,9
Nº 4	97,9	72,5
Para comparación: CCN 1	93,6	63,1
Para comparación: CCN 2	77,7	41,4
Para comparación: CCP	95,2	56,1

La tabla 2 precedente muestra de forma convincente que se consiguió el objetivo de la presente invención, es decir, proporcionar productos pigmentarios secos de la clase mencionada al comienzo para la fabricación de pinturas, que dan lugar a un poder de recubrimiento en seco elevado en lo posible en la película de pintura, que conducen especialmente a poderes de recubrimiento en seco superiores a los de carbonatos de calcio naturales usados disponibles en el mercado y carbonatos de calcio precipitados usados disponibles en el mercado. Especialmente el poder de recubrimiento en húmedo se podría aumentar claramente frente a carbonatos de calcio naturales usados disponibles en el mercado y carbonatos de calcio precipitados usados disponibles en el mercado.

TABLA 3

Ensayo de la resistencia a la abrasión en húmedo según DIN 53778 en una pintura de dispersión interna altamente cargada

Ejemplos	Resistencia a la abrasión en húmedo después de 7 días Número de ciclos	Resistencia a la abrasión en húmedo después de 28 días Número de ciclos
Nº 1	945	1185
Nº 2	842	1067
Nº 3	894	1132
Nº 4	902	1141
Para comparación: CCN 1	1335	1376
Para comparación: PCC	819	849

Los resultados indicados en la tabla 3 presentan para los pigmentos secos 1 a 4 nivelados según DIN 53778 después de 28 días un número de ciclos > 1000. Con esto se cumple el criterio de DIN 53778-W-M, a saber, la característica

ES 2 273 387 T3

de calidad “estable al lavado”. Los carbonatos de calcio naturales usados disponibles en el mercado con opacidad claramente inferior cumplen también el criterio anteriormente mencionado, sin embargo no cumplen los carbonatos de calcio precipitados usados disponibles en el mercado que presentan una resistencia a la abrasión en húmedo < 1000 ciclos. Por ello los carbonatos de calcio precipitados usados disponibles en el mercado no cumplen el criterio de DIN 53778-W-M en las pinturas de dispersión mencionadas.

TABLA 4

Ensayo de la fluidez de cargas secas

Ejemplos	Índice de fluidez	Grado de fluidez
Nº 1	62,0	Normal
Nº 4	61,5	Normal
Para comparación: CCN 1	41,0	No buena
Para comparación: PCC	42,0	No buena

Los productos muy finos descritos en la invención presentan en la tabla 4 de forma convincente un buen índice de fluidez, que es extraordinariamente elevado para las cargas secas de esta granulometría. Los carbonatos de calcio naturales usados disponibles en el mercado y los carbonatos de calcio precipitados usados disponibles en el mercado con intervalos de granulometría similares presentan propiedades de fluidez deficientes.

TABLA 5

Ensayo de la movilidad de cargas secas

Ejemplos	Índice de movilidad	Grado de movilidad
Nº 1	73,0	Alto
Nº 4	72,0	Alto
Para comparación: CCN 1	48,0	Bajo
Para comparación: PCC	48,5	Bajo

Además se consigue un índice de movilidad muy elevado en la tabla 5 para las cargas secas de la clase mencionada al principio, lo que conduce a significativas ventajas en los procesos de bombeo neumático como en la carga y descarga de vehículos cisterna y camiones cisterna, lo que se traduce en un tiempo de carga muy reducido. En comparación directa, los carbonatos de calcio naturales usados disponibles en el mercado y carbonatos de calcio precipitados usados disponibles en el mercado tienen mala movilidad, lo que equivale a peor manipulación.

TABLA 6

Ensayo de la densidad a granel y densidad de masa apisonada de cargas secas

Ejemplos	Densidad a granel g/cm ³	Densidad de masa apisonada g/cm ³
Nº 1	0,52	0,63
Nº 4	0,50	0,61
Para comparación: CCN 1	0,36	0,63
Para comparación: CCN 2	0,42	0,70
Para comparación: CCP	0,30	0,57

Los resultados descritos en la tabla 6 muestran mejoras claras para los productos descritos de la presente invención, especialmente los resultados de densidad a granel muestran valores marcadamente altos. Con esto se pueden conseguir a igual volumen de carga y almacenamiento cargas útiles elevadas en silos y recipientes para transporte, que hasta ahora no se podían usar a pleno rendimiento con los productos de esta granulometría. Estas ventajas no se pueden conseguir con los carbonatos de calcio naturales usados disponibles en el mercado y carbonatos de calcio precipitados usados disponibles en el mercado.

El producto pigmentario seco de acuerdo con la invención se puede usar de forma ventajosa en la fabricación de papel, especialmente en la pasta de papel en papel pintado y en cartón, así como en la industria de pinturas y barnices, especialmente para la fabricación de sistemas de pintura acuosas.

REIVINDICACIONES

5 1. Producto pigmentario seco, que comprende un pigmento que contiene carbonato, **caracterizado** porque, se compone de 96 a 100% en peso de pigmento que contiene carbonato aglomerado, de 0 a 4% en peso de humedad residual en forma de agua, en donde el pigmento que contiene carbonato aglomerado presenta las siguientes características granulométricas

- a) de 80 a 99% en peso < 2 μm
- 10 b) de 50 a 90% en peso < 1 μm
- c) de 0 a 10% en peso < 0,2 μm y
- 15 d) un factor de pendiente de 1,5 a 2,0 y
- e) una porosidad de 45 a 65%,

en donde la porosidad se calcula según la siguiente fórmula:

$$20 \quad P = \frac{V_{p,\text{total}} - V_{p,\text{macro}}}{V_{p,\text{micro}} - \frac{1}{\rho_M}}$$

25 $V_{p,\text{total}}$ = volumen de poros total por cantidad de muestra en cm^3/g

$V_{p,\text{macro}}$ = volumen de macroporos por cantidad de muestra en cm^3/g

$V_{p,\text{micro}}$ = volumen de microporos por cantidad de muestra en cm^3/g

30 ρ_M = densidad de muestra en cm^3/g

35 2. Producto pigmentario seco según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se compone 96 a 100% de pigmento que contiene carbonato aglomerado, de 0 a 4% en peso de humedad en forma de agua, en donde el pigmento que contiene carbonato aglomerado presenta las siguientes características granulométricas:

- a) de 80 a 99% en peso < 2 μm
- 40 b) de 50 a 90% en peso < 1 μm
- c) de 0 a 10% en peso < 0,2 μm y
- d) un factor de pendiente de 1,5 a 2,0 y
- 45 e) una porosidad de 45 a 65%,

50 en donde la aglomeración del pigmento que contiene carbonato se efectúa de modo que en primer lugar se prepara mediante molienda en húmedo a partir de un material de partida conocido con un contenido en sólido de 25 a 40% en peso sin dispersante una suspensión con un pigmento que contiene carbonato con una granulometría de 50 a 90% en peso < 1 μm y luego se somete esta suspensión a un tratamiento con calor hasta que se completa la aglomeración.

55 3. Producto pigmentario seco según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el pigmento que contiene carbonato aglomerado se compone de creta y/o caliza y/o mármol y/o carbonato de calcio que contiene dolomita y/o dolomita y/o creta natural y/o caliza natural y/o carbonato de calcio que contiene dolomita natural y/o dolomita natural.

4. Producto pigmentario seco según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el pigmento que contiene carbonato aglomerado presenta las siguientes características granulométricas:

- 60 a) de 82 a 98% en peso < 2 μm
- b) de 51 a 89% en peso < 1 μm
- c) de 0 a 9% en peso < 0,2 μm , preferiblemente
- 65 a) de 83 a 89% en peso < 2 μm
- b) de 54 a 88% en peso < 1 μm

ES 2 273 387 T3

c) de 0 a 8% en peso < 2 μm , preferiblemente

a) de 84 a 97% en peso < 2 μm

5 b) de 55 a 85% en peso < 1 μm

c) de 0 a 7% en peso < 2 μm .

10 5. Producto pigmentario seco según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el factor de pendiente es de 1,5 a 1,9, preferiblemente de 1,5 a 1,8 y preferiblemente de 1,5 a 1,75.

6. Producto pigmentario seco según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la porosidad es de 47 a 65%, preferiblemente de 49 a 63% y preferiblemente de 51 a 61%.

15 7. Procedimiento para la preparación del producto pigmentario seco según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque

20 a) se muele un material de partida preparado según el estado de la técnica en una molienda en húmedo a un contenido en sólido de 25 a 40% en peso sin dispersante hasta una granulometría de 50 a 90% en peso < 1 μm ,

25 b) a continuación se lleva a cabo la aglomeración de las partículas ultrafinas mediante tratamiento térmico con calentamiento de la suspensión de 65°C a 80°C y agitación de la suspensión durante un periodo de tiempo, hasta que se completa la aglomeración. En donde el tratamiento se efectúa sin dispersante,

c) a continuación se deshidrata la suspensión aglomerada hasta un contenido en sólido de al menos el 96% en peso de pigmento.

30 8. Uso del producto pigmentario seco según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en la industria de pinturas y barnices, especialmente para la fabricación de sistemas de pintura acuosos así como en la fabricación de papel, especialmente en la pasta de papel, en papel pintado y en cartón.

35

40

45

50

55

60

65