

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2011.08.31	(73) Titular(es): OMYA INTERNATIONAL AG	
(30) Prioridade(s):	BASLERSTRASSE 42 4665 OFTRINGEN	CH
(43) Data de publicação do pedido: 2013.03.06	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: 2014.01.01 059/2014	JOACHIM SCHOELKOPF	CH
	PATRICK A.C. GANE	CH
	DANIEL GANTENBEIN	CH
	(74) Mandatário:	
	NUNO MIGUEL OLIVEIRA LOURENÇO	
	RUA CASTILHO, Nº 50 - 9º 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PIGMENTO AUTOLIGANTE HÍBRIDO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO É DESTINADA A UM PROCESSO PARA PREPARAR PARTÍCULAS DE PIGMENTO AUTOLIGANTE QUE COMPREENDE AS SEGUINTE ETAPAS: A) FORNECER UMA SUSPENSÃO DE MATERIAL DE PIGMENTO MINERAL AQUOSO; B) FORNECER PELO MENOS UM LIGANTE POLIMÉRICO, EM QUE O LIGANTE COMPREENDE PELO MENOS UM POLISSACARÍDEO MODIFICADO COM UM GRAU DE CARBOXILAÇÃO NA ESCALA DE 0,4 A 2,0 E COM UMA VISCOSIDADE INTRÍNSECA NA ESCALA DE > 300 A 500 ML/G, C) MISTURAR O LIGANTE DA ETAPA B) COM A SUSPENSÃO DE MATERIAL DE PIGMENTO MINERAL AQUOSO DA ETAPA A) E AJUSTAR O TEOR DE SÓLIDOS DA SUSPENSÃO OBTIDA DE MODO QUE SEJA ≥ 45 A 95% EM PESO, DE PREFERÊNCIA DE 45 A 80% EM PESO, COM BASE NO PESO TOTAL DA SUSPENSÃO E D) TRITURAR A SUSPENSÃO DE MATERIAL MINERAL AQUOSO DA ETAPA C).

RESUMO

"PIGMENTO AUTOLIGANTE HÍBRIDO"

A presente invenção é destinada a um processo para preparar partículas de pigmento autoligante que compreende as seguintes etapas: a) fornecer uma suspensão de material de pigmento mineral aquoso; b) fornecer pelo menos um ligante polimérico, em que o ligante compreende pelo menos um polissacarídeo modificado com um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e com uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g, c) misturar o ligante da etapa b) com a suspensão de material de pigmento mineral aquoso da etapa a) e ajustar o teor de sólidos da suspensão obtida de modo que seja ≥ 45 a 95% em peso, de preferência de 45 a 80% em peso, com base no peso total da suspensão e d) triturar a suspensão de material mineral aquoso da etapa c).

DESCRIÇÃO
"PIGMENTO AUTOLIGANTE HÍBRIDO"

Os ligantes e os materiais minerais estão entre os constituintes principais das tintas e das cores de revestimento de papel. O formador, em geral, à base de látex e na forma de suspensões ou dispersões aquosas, fornece a adesão necessária a um suporte e uma coesão entre os elementos que formam os bens a serem produzidos, tais como tinta ou papel, mas também tal como fertilizante agrícola. O último, comumente carbonato de cálcio, pode fornecer melhorias, por exemplo, na qualidade do papel e da pintura e das propriedades agrícolas, notavelmente em relação às suas propriedades óticas. O conceito de partículas de pigmento autoligante é conhecido na indústria: refere-se a partículas sólidas, distintas formadas de material mineral e ligante que estão intimamente ligadas umas às outras. As forças de coesão internas são tais como, para fornecer as partículas de pigmento autoligante com excelente estabilidade mecânica. Estas partículas podem ser diretamente implementadas numa variedade de aplicações.

A implementação de partículas de pigmento autoligante evita as dificuldades de logística do manuseamento dos materiais minerais e dos ligantes em separado, e também evita as indesejadas interações físicas e químicas desenvolvidas em misturas comparáveis de minerais e de ligantes.

As partículas de pigmento autoligante são preparadas através de um processo que implementa pelo menos uma etapa de trituração de materiais minerais na presença do ligante, em que a trituração se refere a uma operação que conduz a uma redução no tamanho da partícula; os materiais minerais

nas partículas de pigmento autoligante têm um diâmetro mais pequeno do que o material mineral inicial utilizado para a sua produção. estas partículas de pigmento autoligante são descritas em diversos documentos, incluindo WO 2006/008657, WO 2006/128814 e WO 2008/139292.

No entanto, os processos para preparação de partículas de pigmento mineral autoligante conhecidos na técnica são limitados à preparação ou à cotrituração de suspensões tendo um baixo teor de sólidos. Suspensões de elevado teor de sólido apenas poderiam ser processadas se os dispersantes correspondentes pudessem ser adicionados conforme mencionado, por exemplo, no documento EP 1 747 252, que se refere a um método para produção de enchimentos ou pigmentos inorgânicos de superfície modificada de um tamanho de partícula desejado. O método referido é caracterizado por o enchimento ou a pasta fluida de pigmento de enchimentos ou pigmentos inorgânicos serem triturados até ao tamanho de partícula desejado sob a ação de forças compressivas e de corte sendo utilizadas as dispersões poliméricas em combinação com os agentes de trituração e/ou dispersantes. A adição do dispersante, no entanto, *inter alia* afeta a adsorção do ligante às partículas durante a cotrituração.

Por outro lado, a preparação de suspensões de baixo teor de sólidos tem a desvantagem de o produto triturado obtido ter de ser concentrado antes de ser enviado para outras instalações para processamento adicional. Durante a etapa de concentração de consumo de tempo e energia, muito frequentemente, é observada uma perda indesejada de ligante polimérico e, adicionalmente, são formados aglomerados indesejados. Além disso, os processos da técnica anterior conduziam frequentemente a uma suspensão com um elevado

teor orgânico total da fase aquosa da suspensão de trituração.

Em vista do anterior, a melhoria do processo de produção de partícula de pigmento autoligante continua a ser de interesse para os entendidos da técnica. Deve ser especialmente desejável fornecer um processo para o fabrico de partículas de pigmento mineral autoligante que pode ser aplicado às suspensões de pigmento mineral com um elevado teor de sólidos, evitando, desse modo, uma etapa de superconcentração de consumo de tempo e energia e, por exemplo, a formação de quantidades significantes de aglomerados indesejados.

Um outro objetivo da presente invenção é a redução ou eliminação das matérias-primas do ligante de base fóssil para seguir, na maioria, o protocolo de Quioto no sentido de reduzir a poluição de CO₂ fóssil da atmosfera durante a combustão dos bens finais.

O protocolo de Quioto é um acordo internacional ligado à Convenção Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas. A característica principal do Protocolo de Quioto é que esse determina objetivos de ligação para 37 países industrializados e a Comunidade Europeia no sentido de reduzir as emissões de gás de estufa (GHG). Este determina uma média de cinco por cento contra os níveis de 1990 no período de cinco anos de 2008 a 2012. O Protocolo de Quioto foi adotado em Quioto, Japão, a 11 de dezembro de 1997 e entrou em vigor a 16 de fevereiro de 2005.

Enquanto o Requerente conhece como uma solução, o Pedido de Patente Europeia não publicado Número 11 160900.4 que descreve um processo para a preparação de partículas de pigmento autoligante que compreendem as etapas de: a)

fornecer uma suspensão de pigmento mineral aquoso, b) fornecer pelo menos um ligante polimérico, em que o ligante compreende pelo menos uma carboximetilcelulose tendo um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e tendo uma viscosidade intrínseca na escala de 3 a 300 ml/g, c) misturar o ligante da etapa b) com a suspensão de material de pigmento mineral aquoso da etapa a) e ajustar o teor de sólidos da suspensão obtida de modo que essa seja de 45 a 80% em peso, com base no peso total da suspensão e d) triturar a suspensão de material mineral aquoso da etapa c), e o Pedido de Patente Europeia não publicado Número 11 160926.9 que descreve um processo para a preparação de partículas de pigmento autoligante que compreende as etapas de: a) fornecer uma suspensão de pigmento mineral aquoso, b) fornecer pelo menos um ligante polimérico, em que o ligante compreende pelo menos um polissacarídeo modificado com um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e com uma viscosidade intrínseca na escala de 3 a 300 ml/g, em que o carbono do ligante mostra uma taxa de transformação nuclear de ^{14}C em ^{12}C entre 900 e 920 transformações por hora e por grama de carbono no ligante; c) misturar o ligante da etapa b) com a suspensão de material de pigmento mineral aquoso da etapa a) e ajustar o teor de sólidos da suspensão obtida de modo que essa seja de 45 a 80% em peso, com base no peso total da suspensão e d) triturar a suspensão de material mineral aquoso da etapa c) até que a fração das partículas de pigmento autoligante com um tamanho de partícula menor do que 1 μm seja maior do que 5% em peso, com base no peso total das partículas de pigmento, o objetivo anterior e os outros são resolvidos através do material em causa conforme definido neste documento nas reivindicações independentes.

O documento US 5,708,162 A descreve um processo para a preparação de polissacarídeos de baixo peso molecular que

podem ser utilizados ligantes tanto para a melhoria da capacidade adesiva como das propriedades da formação da película.

De acordo com um aspeto da presente invenção, é fornecido um processo para preparação de partículas de pigmento autoligante, em que o processo compreende as seguintes etapas:

- a) fornecer uma suspensão de material de pigmento mineral aquoso;
- b) fornecer pelo menos um ligante polimérico, em que o ligante compreende pelo menos um polissacarídeo modificado tendo um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e tendo uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g,
- c) misturar o ligante da etapa b) com a suspensão de material de pigmento mineral aquoso da etapa a) e ajustar o teor de sólidos da suspensão obtida de modo que essa seja ≥ 45 a 95% em peso, de preferência de 45 a 80% em peso, com base no peso total da suspensão;
- d) triturar a suspensão de material mineral aquoso da etapa c) em que na etapa c) o ligante é adicionado à solução de pigmento mineral aquoso numa quantidade desde 0,1 a 10,0% em peso com base no peso total da suspensão.

Os inventores da presente invenção verificaram que é possível preparar partículas de pigmento autoligante diretamente numa suspensão de elevado teor de sólidos do pigmento mineral. Isto é conseguido através do fornecimento numa primeira etapa de uma suspensão de material de pigmento mineral aquoso. Além disso, é fornecido um ligante específico. O ligante é misturado com a suspensão de material de pigmento mineral aquoso. Depois de ajustar a suspensão até um elevado teor de sólidos de desde 45 a 80% em peso, com base no peso total da suspensão, a suspensão é

triturada a fim de se obterem partículas de pigmento autoligante com o tamanho de partícula desejado.

De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção refere-se a uma suspensão de partícula de pigmento autoligante que se pode obter através do processo de acordo com a presente invenção.

Um outro aspecto da presente invenção refere-se à utilização da suspensão de partícula de pigmento autoligante da invenção em papel, plásticos, tinta, betão e/ou aplicações agrícolas.

Formas de realização vantajosas do método da invenção são definidas nas correspondentes sub-reivindicações.

De acordo com uma forma de realização, na etapa c), o ligante é adicionado à suspensão de pigmento mineral aquoso numa quantidade de 0,1 a 10,0% em peso, de preferência 0,2 a 5% em peso, mais preferencialmente 0,25 a 3,0% em peso, com base no peso total da suspensão. De acordo com outra forma de realização, o ligante está na forma de uma solução ou um material seco, de preferência na forma de uma solução aquosa com uma concentração de ligante desde 0,5 a 50% em peso, de preferência de 1 a 40% em peso, mais preferencialmente de 3 a 20% em peso e, ainda mais preferencialmente de 4 a 10% em peso, com base no peso total da solução.

De acordo com uma forma de realização, o ligante consiste apenas em pelo menos um polissacarídeo modificado. De acordo com outra forma de realização o, pelo menos um, polissacarídeo modificado é carboximetilcelulose. De acordo com ainda outra forma de realização o ligante é composto por uma mistura de dois ou mais tipos de polissacarídeos

modificados, em que pelo menos um tem um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g.

De acordo com uma forma de realização o teor de sólidos da suspensão obtida na etapa c) é ajustado de modo que essa seja desde de 45 a 80% em peso, de preferência desde de 45 a 60% em peso, mais preferencialmente desde de 48 a 58% em peso e, ainda mais preferencialmente de 50 a 55% em peso, com base no peso total da suspensão.

De acordo com uma forma de realização, os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são, pelo menos, parcialmente neutralizados através da adição na suspensão de material de pigmento mineral aquoso, antes ou durante a etapa de trituração d), de um ou mais catiões polivalentes, em que os catiões polivalentes são selecionados de preferência a partir de Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} e, mais preferencialmente a partir de Ca^{2+} adicionado na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em suspensão e/ou solução. De acordo com outra forma de realização os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são, pelo menos, parcialmente neutralizados através da adição à suspensão de material de pigmento mineral aquoso, antes ou durante a etapa de trituração d), um ou mais catiões polivalentes, formados *in situ*, através da adição de um ácido, de preferência H_3PO_4 , ou sal de reação acídica, de preferência CaHPO_4 . De acordo ainda com outra forma de realização os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são, pelo menos, parcialmente neutralizados através da adição à suspensão de material de pigmento mineral aquoso, antes ou durante a etapa de trituração d), um ou mais catiões monovalentes, em que os catiões monovalentes são selecionados de preferência a partir de Li^+ , Na^+ ou K^+ .

De acordo com uma forma de realização, os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são, pelo menos, parcialmente neutralizados através da adição à suspensão de material de pigmento mineral aquoso, antes ou durante a etapa de trituração d), uma combinação de um ou mais catiões polivalentes e um ou mais catiões monovalentes, em que os catiões polivalentes são selecionados de preferência a partir de Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} e, mais preferencialmente de Ca^{2+} adicionado na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em suspensão e/ou solução e em que os catiões monovalentes são selecionados de preferência a partir de Li^+ , Na^+ ou K^+ . De acordo com uma forma de realização a etapa de trituração d) é efetuada até que a fração das partículas de pigmento autoligante tenham um tamanho de partícula menor do que $1\text{ }\mu\text{m}$ seja maior do que 5% em peso, de preferência maior do que 20% em peso, mais preferencialmente maior do que 60% em peso, mais preferencialmente maior do que 75% em peso e, ainda mais preferencialmente maior do que 85% em peso, com base no peso total das partículas de pigmento. De acordo com outra forma de realização é adicionado um agente dispersante antes ou durante ou depois das etapas c) e/ou d).

De acordo com uma forma de realização, o referido material de pigmento mineral é selecionado a partir de carbonato de cálcio, minerais contendo carbonato de cálcio, enchimentos à base de carbonato misturado, ou misturas dos mesmos, e em que os minerais contendo carbonato de cálcio compreendem de preferência dolomite, e os enchimentos à base de carbonato misturado são selecionados de preferência a partir de cálcio associado com magnésio, argila, talco, misturas de talco-carbonato de cálcio, misturas de carbonato de cálcio-caulim ou misturas de carbonato de cálcio natural com hidróxido de alumínio, mica ou com fibras sintéticas ou naturais ou coestruturas de minerais, de preferência

coestruturas de talco-carbonato de cálcio ou carbonato de cálcio-dióxido de titânio ou talco-dióxido de titânio. De acordo com uma forma de realização o carbonato de cálcio é um carbonato de cálcio natural triturado, um carbonato de cálcio precipitado, um carbonato de cálcio modificado ou uma mistura dos mesmos.

De acordo com uma forma de realização o grau de carboxilação de pelo menos um polissacarídeo modificado está na escala de 0,4 a 2,0, 0,5 a 1,8, 0,6 a 1,0 ou 0,7 a 0,9. De acordo com outra forma de realização, pelo menos um polissacarídeo modificado tem um grau de carboxilação menor do que 1, e uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g, de preferência 320 a 450 ml/g e mais preferencialmente 330 a 350 ml/g. De acordo ainda com outra forma de realização o, pelo menos um, polissacarídeo modificado tem um grau de carboxilação de 1 ou menos, e uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g, de preferência 320 a 450 ml/g e mais preferencialmente 330 a 350 ml/g.

De acordo com uma forma de realização a etapa de trituração d) é efetuada a uma temperatura de 25 a 110 °C, de preferência de 35 a 70 °C. De acordo com outra forma de realização a etapa de trituração d) é efetuada em lote ou de forma contínua, de preferência de forma contínua. De acordo com uma forma de realização a suspensão de partícula de pigmento autoligante é usada no processo final húmido de uma máquina de papel, no papel de cigarro e/ou em aplicações de revestimento, como suporte para rotogravura e/ou offset e/ou impressão digital.

De acordo com outra forma de realização, a suspensão de partícula de pigmento autoligante é usada para reduzir a luz solar e a exposição a UV das folhas de plantas.

Através da totalidade do presente documento, o "grau de carboxilação" é especificado em relação à quantidade total de grupos hidroxilo por unidade de monómero não modificado do polissacarídeo original.

O termo "viscosidade intrínseca" conforme utilizado no contexto da presente invenção é uma medida da capacidade de um polímero na solução para intensificar a viscosidade da solução e é especificado em ml/g.

Através da totalidade do presente documento, o "tamanho de partícula" de um produto de carbonato de cálcio é descrito através da sua distribuição de tamanhos de partícula. O valor d_x representa o diâmetro em relação àquele $x\%$ em peso das partículas que têm diâmetros inferiores a d_x . Isto significa que o valor d_{20} é o tamanho de partícula em que 20% em peso de todas as partículas é mais pequeno, e o valor d_{75} é o tamanho de partícula em que 75% em peso de todas as partículas é menor. O valor d_{50} é, por isso, o tamanho de partícula médio em peso, isto é, 50% em peso de todos os grãos são maiores ou menores do que esse tamanho de partícula. Para o propósito da presente invenção, o tamanho de partícula é especificado como o tamanho de partícula médio em peso d_{50} a não ser que indicado de outra maneira. Para a determinação do tamanho de partícula médio em peso, o valor d_{50} de partículas com um valor d_{50} entre 0,4 e 2 μm , pode ser utilizado um dispositivo Sedigraph 5120 da Micromeritics, EUA.

Uma "suspensão" ou "pasta fluida" no significado da presente invenção compreende sólidos insolúveis e água e, opcionalmente, outros aditivos e, usualmente, contém grandes quantidades de sólidos e, por isso, é mais viscoso

e pode ser de maior densidade do que o líquido a partir do qual é formada.

O processo da invenção para preparação de partículas de pigmento autoligante fornece diversas vantagens importantes. Em primeiro lugar, o processo da invenção fornece uma absorção muito boa do ligante na superfície da partícula. Adicionalmente, a formação de agregados indesejados é reduzida através da aplicação do processo da invenção uma vez que pode ser evitada uma etapa de concentração subsequente devido ao processamento de uma suspensão de elevado teor de sólidos. A eficiência de trituração também é melhorada seguindo o processo da invenção.

No que se segue, os detalhes e as formas de realização preferidas do processo da invenção serão apresentados em maior detalhe. Deve ser entendido que esses detalhes técnicos e as formas de realização também se aplicam à suspensão de partícula do pigmento autoligante da invenções e à utilização dos mesmos.

Etapa a)

Na etapa a) do processo de acordo com a presente invenção aquoso é fornecida uma suspensão de material de pigmento mineral. A suspensão de material de pigmento mineral aquoso é obtida através da mistura de um material de pigmento mineral com água.

O material de pigmento mineral a ser processado de acordo com o processo da invenção pode ser selecionado a partir de carbonato de cálcio, carbonato de cálcio contendo minerais, enchimentos à base de carbonato misturado, ou misturas dos mesmos.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o material de pigmento mineral é um carbonato de cálcio. O carbonato de cálcio pode ser um carbonato de cálcio natural triturado, também denominado carbonato de cálcio pesado, um carbonato de cálcio precipitado, também denominado carbonato de cálcio leve, um carbonato de cálcio modificado, ou uma mistura do mesmo.

O "carbonato de cálcio natural triturado" (GNCC) no significado da presente invenção é um carbonato de cálcio obtido a partir de fontes naturais, tal como calcário, mármore, calcite ou giz e processado através de um tratamento a seco e/ou húmido tal como trituração, avaliação e/ou fracionamento, por exemplo, por um ciclone ou classificador.

O "carbonato de cálcio modificado" (MCC) no significado da presente invenção pode caracterizar um carbonato de cálcio natural triturado ou precipitado com uma modificação da estrutura interna ou um produto de reação de superfície. De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o carbonato de cálcio modificado é um carbonato de cálcio reagido na superfície.

O "carbonato de cálcio precipitado" (PCC) no significado da presente invenção é um material sintetizado, geralmente obtido através da precipitação que se segue à reação de dióxido de carbono e cal num ambiente aquoso ou através da precipitação de uma fonte de ião de cálcio e carbonato em água ou através da precipitação dos iões de cálcio e carbonato, por exemplo CaCl_2 e Na_2CO_3 , fora da solução. O carbonato de cálcio precipitado existe em três formas cristalinas primárias: calcite, aragonite e vaterite e existem muitos polimorfos diferentes (formas cristalinas) para cada uma destas formas cristalinas. A calcite tem uma

estrutura trigonal com formas cristalinas típicas tais como escalenoédrica (S-PCC), romboédrica (R-PCC), prismática hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbica e prismática (P-PCC). A aragonite é uma estrutura ortorrômbica com formas cristalinas típicas de cristais hexagonais prismáticos geminados, bem como um agrupamento diverso de cristais prismáticos alongados finos, laminados curvados, piramidais abruptos, na forma de cinzel, na forma de árvore ramificada e na forma de coral ou do tipo minhoca.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, o material contendo carboneto de cálcio compreende dolomite.

De acordo com uma forma de realização preferida, os enchimentos com base em carbonato misturado são selecionados a partir de cálcio associado com magnésio e análogos ou derivados, várias substâncias tais como argila ou talco ou análogos ou derivados, e misturas desses enchimentos, tais como, por exemplo, misturas de talco-carbonato de cálcio ou carbonato de cálcio-caulim ou misturas de carbonato de cálcio natural com hidróxido de alumínio, mica ou com fibras sintéticas ou naturais ou coestruturas de minerais tais como coestruturas de talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio ou carbonato de cálcio-dióxido de titânio.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, a suspensão de material de pigmento mineral aquoso tem um teor de sólido de 50 a 90% em peso, de preferência desde 55 a 80% em peso, mais preferencialmente desde 60 a 75% em peso e ainda mais preferencialmente desde 65 a 70% em peso, com base no peso total da suspensão.

Etapa b)

Na etapa b) do processo de acordo com a presente invenção é fornecido pelo menos um ligante polimérico, em que o ligante compreende pelo menos um polissacarídeo modificado com um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e com uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g.

De acordo com outra forma de realização da presente invenção, o ligante é composto por uma mistura de dois ou mais tipos de polissacarídeos modificados, em que pelo menos um tem um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, o polissacarídeo modificado tem um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0, de preferência de 0,5 a 1,8, mais preferencialmente de 0,6 a 1,0 e ainda mais preferencialmente de 0,7 a 0,9.

De acordo com outra forma de realização preferida da presente invenção, a viscosidade intrínseca do, pelo menos um, polissacarídeo modificado está na escala de > 300 a 500 ml/g, de preferência 320 a 450 ml/g e ainda mais preferencialmente de 330 a 350 ml/g.

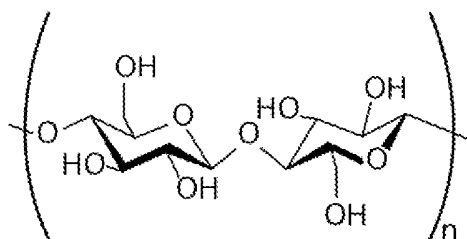
De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção o, pelo menos um, polissacarídeo modificado tem um grau de carboxilação menor do que 1, e uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g, de preferência 320 a 450 ml/g e mais preferencialmente 330 a 350 ml/g.

Os polissacarídeos são estruturas de carboidrato poliméricas, formadas a partir de unidades de repetição (pelo menos 10) unidas em conjunto através das ligações glicosídicas. Estas estruturas podem ser lineares, mas

também podem conter vários graus de ramificação. Os polissacarídeos também podem conter modificações leves da unidade de repetição. Polissacarídeos exemplares são amido, celulose, ou glicogénio, mas também polissacarídeos estruturais tais como celulose e quitina.

Os "polissacarídeos modificados" no significado da presente invenção são polissacarídeos, em que pelo menos uma parte dos grupos hidroxilo é carboxilada. Adicionalmente, os polissacarídeos modificados podem conter outras modificações tais como grupos aldeído.

Os polissacarídeos modificados de acordo com a presente invenção podem compreender a seguinte estrutura:



em que uma parte dos grupos hidroxilo é carboxilada e "n" é indiretamente representado através da viscosidade intrínseca.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção o, pelo menos um, polissacarídeo modificado é carboximetilcelulose (CMC).

A carboximetilcelulose (CMC) pode ser preparada a partir da celulose através da reação com ácido monocloraacético na presença de soda cáustica de modo a formar o sal de sódio da carboximetilcelulose. Cada repetição da unidade de D-glicose contém três grupos hidroxilo capazes de

eterificação, de forma a conferir uma densidade de carga máxima dos três grupos carboxílicos por unidade monomérica (isto é, um grau de substituição de três). De acordo com uma forma de realização da presente invenção, o polissacarídeo modificado utilizado no processo de acordo com a presente invenção tem um pH de 4,5 a 12, de preferência de 7 a 11 e mais preferencialmente de 8,0 a 10,5.

O polissacarídeo modificado pode ser fornecido como solução ou material seco. De acordo com uma forma de realização preferida, o polissacarídeo modificado está na forma de uma solução aquosa.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, o ligante está na forma de uma solução aquosa com uma concentração de ligante de 0,5 a 50% em peso, de preferência de 1 a 40% em peso, mais preferencialmente de 3 a 20% em peso e ainda mais preferencialmente de 4 a 10% em peso, com base no peso total da solução. A solução do polissacarídeo modificado pode ser concentrada, por exemplo, por ultrafiltração ou térmica ou secagem. O polissacarídeo modificado seco é de preferência produzido através da secagem térmica, mais preferencialmente através de secagem por pulverização e tem um teor de sólido de mais do que 90% em peso e de preferência de 95 a 99,9% em peso, com base no peso total do polissacarídeo modificado.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o ligante consiste apenas em pelo menos um polissacarídeo modificado, de preferência carboximetilcelulose.

Etapa c)

Na etapa c) do processo de acordo com a presente invenção, o ligante da etapa b) é misturado com a suspensão do material de pigmento mineral aquoso da etapa a). O teor dos sólidos da suspensão obtida, se abaixo de 45% em peso, é ajustado de modo que esse seja ≥ 45 a 95% em peso, de preferência de 45 a 80% em peso, com base no peso total da suspensão.

O teor de sólidos da suspensão pode ser ajustado pelos métodos conhecidos pelos entendidos na técnica. Para ajustar o teor de sólidos de um material mineral aquoso que compreende a suspensão, a suspensão pode ser parcialmente ou totalmente desumidificada através de um processo de filtração, centrifugação ou evaporação. Alternativamente, pode ser adicionada água ao material mineral sólido (por exemplo, resultante da filtração) até ser obtido o teor de sólidos desejado.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o teor de sólidos da suspensão a serem triturados durante a etapa d) é ajustado de modo que esse seja de 45 a 80% em peso, de preferência de 45 a 60% em peso, mais preferencialmente de 48 a 58% em peso e ainda mais preferencialmente de 50 a 55% em peso, com base no peso total da suspensão.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, na etapa c) o ligante é adicionado à suspensão de pigmento mineral aquoso numa quantidade de 0,1 a 10,0% em peso, de preferência numa quantidade de 0,2 a 5% em peso, preferencialmente numa quantidade de 0,25 a 3,0% em peso, com base no peso total da suspensão.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são pelo menos parcialmente neutralizados através da adição de um ou mais cátions monovalentes à suspensão de material de pigmento mineral aquoso antes ou durante a etapa de trituração d). De preferência, os cátions monovalentes são selecionados a partir de Li^+ , Na^+ e K^+ . Os cátions monovalentes podem ser adicionados na forma de uma solução aquosa, suspensão ou pó e de preferência na forma de uma solução.

Foi verificado, pelos inventores, que a adição de cátions polivalentes à suspensão fornece vantagens adicionais e especialmente fornece propriedades de adsorção melhoradas do ligante compreendendo polissacarídeo modificado à superfície do mineral. Os cátions polivalentes podem ser adicionados durante a precipitação do polissacarídeo modificado, o processo de ajuste de peso molecular e/ou durante o processo de trituração de acordo com etapa d). Os cátions polivalentes também podem ser produzidos *in situ*, por exemplo, através da adição de um ácido ou de um sal de reação ácida. Podem ser adicionados os cátions polivalentes em vez dos cátions monovalentes ou em combinação com os cátions monovalentes.

De acordo com uma forma de realização, os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são pelo menos parcialmente neutralizados através da adição de um ou mais cátions polivalentes à suspensão de material de pigmento mineral aquoso antes ou durante a etapa de trituração d). De preferência, os cátions multivalentes são selecionados a partir de Sr^{2+} , Ca^{2+} , ou Mg^{2+} e mais preferencialmente a partir de Ca^{2+} adicionado na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em suspensão e/ou solução.

Os catiões polivalentes podem ser adicionados numa quantidade correspondente a 0,1 a 5% em peso, de preferência 2 a 3% em peso, com base no peso total do sal neutralizado parcialmente ou totalmente seco de CMC. O Ca(OH)_2 pode ser adicionado na quantidade de 50 a 500 ppm, com base no peso total dos sólidos de pigmento secos na suspensão de material mineral aquoso, de preferência numa quantidade de 200 a 300 ppm.

Os catiões polivalentes podem ser adicionados na forma de uma solução aquosa, suspensão ou pó e de preferência na forma de uma suspensão.

De acordo com outra forma de realização da presente invenção, os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são pelo menos parcialmente neutralizados através da adição de um ou mais catiões polivalentes, formados *in situ*, à suspensão de material de pigmento mineral aquoso antes ou durante a etapa de trituração d), através da adição de um ácido ou sal de reação acídica. De preferência, o ácido é H_3PO_4 ou um sal de reação acídica do mesmo tal como Na_2HPO_4 , de preferência CaHPO_4 .

O H_3PO_4 ou o sal de reação acídica do mesmo, pode ser adicionado na quantidade de 50 a 500 ppm, com base no peso total dos sólidos de pigmento secos na suspensão de material mineral aquoso, de preferência numa quantidade de 200 a 400 ppm, na forma de uma solução aquosa ou suspensão.

De acordo com uma forma de realização exemplar da presente invenção, os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são pelo menos parcialmente neutralizados através da adição de uma combinação de um ou mais catiões polivalentes e um ou mais catiões monovalentes

a uma suspensão de material de pigmento mineral aquoso antes ou durante a etapa de trituração d), em que os catiões polivalentes de preferência são selecionados a partir de Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} e mais preferencialmente de Ca^{2+} adicionado na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em suspensão e/ou solução e em que os catiões monovalentes são, de preferência, selecionados a partir de Li^+ , Na^+ , ou K^+ .

Etapa d)

Na etapa d) do processo de acordo com a presente invenção, a suspensão de material mineral aquoso da etapa c) é triturada.

De acordo com uma forma de realização, o ambiente aquoso da suspensão a ser triturada tem um pH de 7 a 12, de preferência de 8 a 11 e preferencialmente de 8,5 a 10,5.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o teor de sólidos da suspensão a ser triturado durante a etapa d) é ajustado de modo a que esse seja de 45 a 80% em peso, de preferência de 45 a 60% em peso, mais preferencialmente de 48 a 58% em peso e ainda mais preferencialmente de 50 a 55% em peso, com base no peso total da suspensão.

O processo de trituração pode ser efetuado através de todas as técnicas e trituradores bem conhecidos pelos entendidos na técnica de trituração a húmido. A etapa de trituração pode ser efetuada com qualquer dispositivo de trituração convencional, por exemplo, sob condições tais que o refinamento predominantemente resulte a partir de impactos com um corpo secundário, isto é num ou mais de: um moinho de esfera, um moinho de bastão, um moinho de vibração, um moinho de impacto centrífugo, um moinho de grânulo vertical, um moinho de atrito, ou outro equipamento

conhecido pelos entendidos na técnica. A etapa de trituração d) pode ser efetuada em lote ou de maneira contínua, de preferência de maneira contínua.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, a etapa de trituração d) é efetuada a uma temperatura de 25 a 110 °C, de preferência de 37 a 70 °C.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, o processo da invenção não envolve a utilização ou A adição de um agente de dispersão durante a trituração.

De acordo com outra forma de realização da presente invenção, um agente de dispersão é adicionado antes, durante ou depois das etapas c) e/ou d) do processo.

De acordo com ainda outra forma de realização opcional da presente invenção, um reticulador para os grupos carboxilo e hidroxilo tal como carbonato de zircónio amónio é adicionado antes, durante ou depois das etapas c) e/ou d) do processo.

De acordo com uma forma de realização, o processo da invenção pode conduzir diretamente a uma suspensão de sólidos elevados das partículas de pigmento de autoligantes. De facto, o processo da invenção torna possível evitar uma etapa de concentração obrigatória.

De acordo com um segundo aspeto, a presente invenção refere-se a uma suspensão de partícula de pigmento autoligante que é obtida através do processo de acordo com a presente invenção. Tal suspensão contém um elevado teor de sólidos das partículas de pigmento mineral autoligante e de preferência está livre dos agentes de estabilização e/ou de dispersão.

De acordo com uma terceira forma de realização, o processo da invenção é mais eficiente na trituração, isto é, é requerida menor energia de forma a obter o mesmo tamanho de partícula.

As partículas de pigmento autoligante obtidas através do processo da invenção podem ter um valor d_{50} de 0,05 a 15 μm , de 0,1 a 10 μm , de 0,5 a 5, ou de 0,4 a 2 μm . O valor d_{50} é determinado utilizando um Sedigraph 5120 para o valor d_{50} entre 2 a 0,4 μm e um Malvern Laser Mastersizer para o valor d_{50} entre 2 e 15 μm e para o valor d_{50} entre 0,05 e 0,4 μm .

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, a etapa de trituração d) é efetuada até que a fração das partículas de pigmento autoligante com um tamanho de partícula menor do que 1 μm seja maior do que 5% em peso, de preferência maior do que 20% em peso, mais preferencialmente maior do que 60% em peso, mais preferencialmente maior do que 75% em peso e ainda mais preferencialmente maior do que 85% em peso, com base no peso total das partículas de pigmento, conforme medido com um Sedigraph 5120.

As propriedades mecânicas melhoradas refletidas por uma adesão muito boa do ligante à superfície das partículas minerais permitem a utilização das partículas de pigmento autoligante da invenção em diversas aplicações, por exemplo, aplicações de papel. As propriedades de boa coesão (efeito de ligação entre as partículas) também fornecem propriedades benéficas nessas aplicações.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção a suspensão de partícula de pigmento autoligante obtida

através do processo da invenção é usada em papel, plásticos, tinta, betão e/ou aplicações de agricultura. De acordo com uma forma de realização exemplar da presente invenção, a suspensão de partícula autoligante obtida através do processo da invenção é usada em papel, por exemplo, no processo final húmido de uma máquina de papel, de preferência no papel de cigarro e/ou em aplicações de revestimento, ou de preferência como suporte para rotogravura e/ou offset e/ou impressão digital. Mais preferencialmente a suspensão de partícula autoligante obtida através do processo da invenção é usada no papel no processo húmido final para a produção de papel SC e/ou papel de fotocópia. Outra aplicação é o revestimento de folhas de árvores e/ou folhas de plantas de forma a reduzir a luz solar e a exposição UV da superfície da folha.

Deve ser entendido que as formas de realização vantajosas descritas acima em relação ao método da invenção de forma a fabricar partículas de pigmento autoligante também podem ser utilizadas para a preparação ou definição da suspensão da invenção e para a sua utilização. Em outras palavras, as formas de realização preferidas descritas acima e quaisquer combinações dessas formas de realização também podem ser aplicadas à suspensão da invenção e à sua utilização.

O âmbito e o interesse da invenção serão melhor entendidos com base nos seguintes exemplos que são pretendidos ilustrar certas formas de realização da invenção e não são limitativos.

EXEMPLOS

Métodos e Materiais

No que se segue, são descritos os materiais e métodos de medida implementados nos exemplos.

Viscosidade de Brookfield

A viscosidade de Brookfield da suspensão de partículas de pigmento autoligante foi medida depois de uma hora de produção e depois de um minuto de agitação à temperatura ambiente a 100 rpm através da utilização de um viscómetro Brookfield tipo RVT equipado com um eixo apropriado.

Tamanho da partícula

A distribuição do tamanho da partícula das partículas de pigmento autoligante foi medida utilizando um Sedigraph 5120 a partir de companhia Micromeritics, USA. O método e o instrumento são conhecidos aquela pessoa habilitada e são comumente utilizados para determinar o tamanho do grão dos enchimentos e pigmentos. A medida foi efetuada numa solução aquosa compreende 0,1% em peso de Na₄P₂O₇. As amostras foram dispersadas utilizando um agitador de velocidade alta e supersônica.

Teor de sólidos de uma suspensão aquosa

O teor de sólidos da suspensão (também conhecido como "peso seco") foi determinado através da utilização de um analisador de Humidade HR73 da Empresa Mettler-Toledo, Suíça, com os seguintes ajustes: temperatura de 120 °C, desligamento automático 3, secagem padrão, 5 a 20 g de suspensão.

Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca foi determinada através de um sistema Schott AVS 370. As amostras foram dissolvidas numa solução 0,2 M de NaCl e subsequentemente, o pH foi ajustado a 10 com NaOH. As medições foram efetuadas a 25 °C com um tipo capilar 0a e corrigidas utilizando a correção Hagenbach.

Grau de carboxilação

O grau de carboxilação foi determinado através da titulação condutométrica de acordo com Katz e outros. "The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps" (Svensk Papperstidn., 1984, 6, pg. 48-53).

Medida do índice de brancura (R457) e amarelidão

O índice de brancura e amarelidão foi determinado de acordo com a norma TAPPI T452 / ISO 247. O brilho foi determinado de acordo com DIN 54 502 / TAPPI 75.

Aspereza PPS ISO 8791-4

A forma geométrica de uma superfície de papel é definida como o desvio a partir do nível de morte ideal. Quanto mais a superfície se aproxima do nível ideal, mais suave é o papel. O método de medida (PPS) é baseado na medida do vazamento de ar entre a superfície do papel e uma cabeça par. No caso da aspereza PPS, a profundidade dos poros é medida através de um círculo definido. Quanto maior o valor medido, "mais áspera" é a superfície do papel.

1. Teste das propriedades autoligante das partículas de pigmento obtidas através da presente invenção

Teste de esmagamento de comprimido

Este teste é uma medida para a força autoligante de um pigmento. É uma medida para a força necessária para esmagar os comprimidos que foram formados a partir das pastas fluidas de pigmento autoligante.

De forma a demonstrar a adequabilidade para o caráter autoligante das partículas pigmentárias obtidas desse modo, os comprimidos foram formulados utilizando um processo de filtração de membrana. Nesse aspeto, foi utilizado um dispositivo do tipo pressão de filtro de elevada pressão,

fabricado a partir de um tubo de aço oco. O referido tubo é fechado na parte superior por uma tampa e contém a membrana de filtração na parte inferior.

Um volume de 80 ml da suspensão obtida nos Exemplos 1 a 5 foi introduzido dentro do tubo pressão de filtro de elevada pressão. Uma pressão constante de 15 bar foi então aplicada, o que permitiu que a água fosse eliminada através do filtro de membrana, até ser obtido um comprimido de 20 mm de espessura.

Os comprimidos obtidos foram então secos a uma temperatura de 60 °C durante 2 dias.

O dispositivo e método utilizados são descritos em detalhes no documento intitulado "Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity" (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, pg. 91-102).

Os comprimidos sólidos quase cilíndricos das partículas pigmentárias foram então triturados utilizando um moinho de disco (Jean Wirtz, Phoenix 4000) na forma de amostras em forma de disco com um diâmetro de 2,0 - 2,1 cm e uma espessura de 0,6 - 0,7 cm. Este procedimento é descrito no documento intitulado "Fluid transport into porous coating structures: some novel findings" (Tappi Journal, 83 (5), 2000, pg. 77-78).

As amostras obtidas desse modo sofreram um teste de resistência ao esmagamento numa máquina de tensão Zwick-Roell com uma unidade de controlo WN158988, utilizando um sistema bastão/plano (com uma extremidade hemisférica). A força da célula foi de 20 kN.

As amostras foram esmagadas a uma velocidade de 3 mm/min num comprimento de 10 mm. A força máxima necessária para esmagar o comprimido foi registada. Os resultados para os Exemplos 1 a 5 estão listados na Tabela 1.

Exemplo 1 - Exemplo comparativo

As partículas de pigmento deste exemplo estão comercialmente disponíveis como Hydrocarb 90 - ME a partir da Omya. O produto está na forma de uma pasta fluida de um CaCO_3 natural e tem um teor de sólido de 78,0% em peso.

A distribuição do tamanho de partícula do material de pigmento mineral, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 90% em peso era menor do que 2 μm , 65% em peso era menor do que 1 μm e 15% em peso era menor do que 0,2 μm .

O teste de esmagamento do comprimido deu uma força máxima F_{max} de 256 N.

Exemplo 2 - Exemplo da invenção

Um CaCO_3 natural originário da Noruega tendo uma delicadeza correspondente a um valor d_{50} de 42 a 48 μm foi utilizado como material de pigmento mineral e uma carboximetilcelulose (comercialmente disponível a partir da Sigma Aldrich, N°. 419273) foi utilizada como o ligante polimérico.

A viscosidade intrínseca da carboximetilcelulose (CMC) era de 327 ml/g e o grau de substituição era de 0,7.

O CaCO_3 natural foi utilizado na forma de um bolo de filtração com um teor de sólidos de 70,0% em peso. A partir deste bolo de filtração foi preparada uma pasta fluida com

um teor de sólido de 50,0% em peso, através da adição de 2,0% em peso de uma solução 4,7% da carboximetilcelulose acima.

A trituração a húmido da pasta fluida foi efetuada em água da torneira (15° dH) num moinho de atrito vertical (Dynomill®, Bachofen, Suíça) com um volume de 0,6 litros num modo de recirculação, utilizando pérolas de silicato de zircónio de 0,6 a 1,0 mm de diâmetro, até ser obtido um valor d_{50} de 0,6 µm.

A distribuição do tamanho de partícula do material de pigmento mineral, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 95% em peso era menor do que 2 µm, 75% em peso era menor do que 1 µm e 13% em peso era menor do que 0,2 µm.

O teste de esmagamento do comprimido deu uma força máxima F_{max} de 1.300 N.

Exemplo 3 - Exemplo da invenção

Um CaCO_3 natural da Noruega tendo uma delicadeza correspondente a um valor d_{50} de 42 a 48 µm foi utilizado como material de pigmento mineral e uma carboximetilcelulose (comercialmente disponível a partir da Sigma Aldrich, N°. 419281) foi utilizada como o ligante polimérico.

A viscosidade intrínseca da carboximetilcelulose (CMC) era de 460 ml/g e o grau de substituição era de 1,2.

O CaCO_3 natural foi utilizado na forma de um bolo de filtração tendo um teor de sólidos de 70,0% em peso. A partir deste bolo de filtração foi preparada uma pasta

fluida com um teor de sólido de 45,0% em peso, através da adição de 2,0% em peso de uma solução 2,5% da carboximetilcelulose acima.

A trituração a húmido da pasta fluida foi efetuada em água da torneira (15° dH) num moinho de atrito vertical (Dynomill®, Bachofen, Suíça) com um volume de 0,6 litros num modo de recirculação, utilizando pérolas de silicato de zircónio de 0,6 a 1,0 mm de diâmetro, até ser atingido um valor d_{50} de 0,6 μm .

A distribuição do tamanho de partícula do material de pigmento mineral, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 95% em peso era menor do que 2 μm , 75% em peso era menor do que 1 μm e 13% em peso era menor do que 0,2 μm .

O teste de esmagamento do comprimido deu uma força máxima F_{max} de 970 N.

Exemplo 4 - Exemplo da invenção

Um CaCO_3 natural da Noruega tendo uma delicadeza correspondente a um valor d_{50} de 42 a 48 μm foi utilizado como material de pigmento mineral e uma carboximetilcelulose (comercialmente disponível a partir da Sigma Aldrich, N°. 419311) foi utilizada como o ligante polimérico.

A viscosidade intrínseca da carboximetilcelulose (CMC) foi de 460 ml/g e o grau de substituição foi de 0,7.

O CaCO_3 natural foi utilizado na forma de um bolo de filtração tendo um teor de sólidos de 70,0% em peso. Para este bolo de filtração foi preparada a pasta fluida com um

teor de sólido de 45,0% em peso através da adição de 2,0% em peso de uma solução 2,5% da carboximetilcelulose acima.

A trituração a húmido da pasta fluida foi efetuada em água da torneira (15° dH) num moinho de atrito vertical (Dynomill®, Bachofen, Suíça) com um volume de 0,6 litros num modo de recirculação, utilizando pérolas de silicato de zircónio de 0,6 a 1,0 mm de diâmetro, até ser atingido um valor d_{50} de 0,6 μm .

A distribuição do tamanho de partícula do material de pigmento mineral, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 95% em peso era menor do que 2 μm , 75% em peso era menor do que 1 μm e 13% em peso era menor do que 0,2 μm .

O teste de esmagamento do comprimido deu uma força máxima F_{max} de 2.663 N.

Tabela 1: Resultados do teste de esmagamento do comprimido

Exemplo		Comentário	F_{max} [N]
1	Comparativo	Co-trituração com Poliacrilato	256
2	Da invenção	Co-trituração com CMC (327 ml/g; 0,7)	1.300
3	Da invenção	Co-trituração com CMC (460 ml/g; 1,2)	970
4	Da invenção	Co-trituração com CMC (460 ml/g; 0,7)	2.663

A partir dos resultados listados na Tabela 1 é claramente evidente que as partículas de pigmento obtidas através da presente invenção mostram uma força autoligante muito melhor comparada com as partículas de pigmento que foram preparadas pelo mesmo processo, no entanto, com a utilização de outro ligante polimérico, denominado um ligante de poliacrilato.

2. Teste das propriedades de força mecânica do papel contendo o pigmento autoligante de acordo com a presente invenção

Preparação e avaliação da folha de teste

O estudo da folha de teste e o teste consequente das propriedades de força mecânica do papel é uma medida para a capacidade do pigmento autoligante se ligar a outras superfícies semelhantes às fibras celulósicas.

A polpa termomecânica (TMP) 85% e a polpa Pine Kraft (15%) refinada a 27° SR (Schopper-Riegler) foram utilizadas para o estudo da folha de teste. A mistura da polpa termomecânica e da polpa Pine Kraft tinha 80° SR. 60 g da combinação de polpa (seca) foram diluídas em 10 dm³ de água da torneira e depois foi adicionado o enchimento. O enchimento era uma mistura de 25% de Intramax 50 (Argila, comercialmente disponível a partir da Imerys International Ltd, Reino Unido) e 75% dos produtos descritos nos exemplos 5, 6 ou 7. A suspensão foi agitada durante 30 minutos. Subsequentemente foi adicionada 0,06% (com base no peso seco) de uma poliacrilamida (Polymin 1530, comercialmente disponível a partir da BASF, Ludwigshafen, Alemanha) como um auxiliar de retenção e foram formadas folhas de 52 g/m² utilizando o formador da folha de teste Rapid-Köthen. Cada folha foi seca utilizando o secador Rapid-Köthen. O conteúdo do enchimento nas folhas de teste foi determinado através da combustão de um quarto de uma folha de teste seca numa fornalha silenciadora aquecida a 570 °C. Depois de a combustão estar completa, o resíduo foi transferido num dessecador e foi permitido que arrefecesse. Quando foi atingida a temperatura ambiente, o peso do resíduo foi medido e a massa foi relacionada com o peso medido inicialmente, de um quarto da folha de teste seca. O conteúdo do enchimento nos exemplos 6 - 8 era de 41 - 42%.

As folhas foram acetinadas com uma calandra Voith para 0,95 - 1,05 PPS de aspereza.

As propriedades de força mecânica das folhas de teste foram caracterizadas pelo índice de tração e ligação interna de acordo com ISO 1924-2 e SCAN-P80:98 / TAPPI T541, respectivamente, depois da secagem das folhas de teste. Os resultados para as propriedades de força mecânica dos papéis testados estão listados na Tabela 2.

Exemplo 5 - Exemplo comparativo

As partículas de pigmento utilizadas neste exemplo estão comercialmente disponíveis como Hydrocarb HO - ME a partir da Omya. O produto está na forma de uma pasta fluida de um CaCO_3 natural e tem um teor de sólido de 65,0% em peso.

A distribuição do tamanho de partícula do material de pigmento mineral, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 85% em peso era menor do que 2 μm , 60% em peso era menor do que 1 μm e 20% em peso era menor do que 0,2 μm .

O índice de tração medido da folha de teste preparada com as partículas de pigmento obtidas neste exemplo era de 17 Nm/g e a ligação interna medida era de 560 kPa.

Exemplo 6 - Exemplo comparativo

Um CaCO_3 natural da Noruega tendo uma delicadeza correspondente a um valor d_{50} de 42 a 48 μm foi utilizado como material de pigmento mineral e uma carboximetilcelulose (CMC) foi utilizada como ligante polimérico. A viscosidade intrínseca da carboximetilcelulose (CMC) foi de 179 ml/g e o grau de substituição foi de 1,2.

Preparação do ligante da carboximetilcelulose (CMC)

214 g comercialmente disponível CMC (da ACROS Organics) tendo um Mw de 250.000 g/mol, um grau de carboxilação de 1,2 e uma viscosidade intrínseca de 774 ml/g, foram dissolvidas em 2.460 ml de água e agitadas durante 12 h à temperatura ambiente. De seguida, a solução foi aquecida a 80 °C e 800 µl de 30% em peso da solução de H₂O₂ foram adicionadas em gota a gota. Depois de 5 h, foram adicionados 60 µl da referida solução de H₂O₂ em gota a gota. Depois disso, 2 vezes outros 60 µl da referida solução de H₂O₂ foram adicionados em gota a gota em intervalos de 1,5 h. Finalmente, a solução foi agitada durante mais 1,5 h a 80 °C. O ligante CMC obtido tem uma viscosidade intrínseca de 179 ml/g e um pH de 7.

Uma pasta fluida com um teor de sólido de 60% em peso foi preparada através da adição de 2% em peso do ligante CMC preparado na forma de 9,9% em peso da solução em água à suspensão do material de pigmento mineral.

A trituração a húmido da pasta fluida foi efetuada em água da torneira (15° dH) num moinho de atrito vertical (Dynomill®, Bachofen, Suíça) com um volume de 0,6 litros num modo de recirculação, utilizando pérolas de silicato de zircónio de 0,6 a 1,0 mm de diâmetro, até ser atingido um valor d_{50} de 0,8 µm.

A distribuição do tamanho de partícula do material de pigmento mineral, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 90% em peso era menor do que 2 µm, 65% em peso era menor do que 1 µm e 20% em peso era menor do que 0,2 µm.

O índice de tração medido da folha de teste preparada com as partículas de pigmento obtidas neste exemplo foi de 23 Nm/g e a ligação interna medida foi de 610 kPa.

Exemplo 7 - Exemplo da invenção

Um CaCO_3 natural da Noruega tendo uma delicadeza correspondente a um valor d_{50} de 42 a 48 μm foi utilizado como material de pigmento mineral e uma carboximetilcelulose (CMC) (comercialmente disponível a partir da Sigma Aldrich, N°. 419273) foi utilizada como o ligante polimérico.

A viscosidade intrínseca da CMC foi de 327 ml/g e o grau de substituição foi de 0,7.

O CaCO_3 natural foi utilizado na forma de um bolo de filtração tendo um teor de sólidos de 70,0% em peso. Para este bolo de filtração foi preparada a pasta fluida com um teor de sólido de 50,0% em peso através da adição de 2,0% em peso da solução a 4,7% da carboximetilcelulose acima.

A trituração a húmido da pasta fluida foi efetuada em água da torneira (15° dH) num moinho de atrito vertical (Dynomill®, Bachofen, Suíça) com um volume de 0,6 litros num modo de recirculação, utilizando pérolas de silicato de zircão de 0,6 a 1,0 mm de diâmetro, até ser atingido um valor d_{50} de 0,6 μm .

A distribuição do tamanho de partícula do material de pigmento mineral, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 95% em peso era menor do que 2 μm , 75% em peso era menor do que 1 μm e 13% em peso era menor do que 0,2 μm .

O índice de tração medido da folha de teste preparada com as partículas de pigmento obtidas nesse exemplo foi de 25 Nm/g e a ligação interna medida foi de 630 kPa.

Tabela 2: Propriedades da força mecânica para os papéis testados

Exemplo		Comentário: Ligante polimérico (viscosidade intrínseca; grau de carboxilação)	Índice de tração [Nm/g]	Ligação interna [kPa]
6	Comparativo	Cotrituração com Poliacrilato	17	560
7	Comparativo	Cotrituração com CMC (179 ml/g; 1,2)	23	610
8	Da Invenção	Cotrituração com CMC (327 ml/g; 0,7)	25	630

É claramente evidente a partir da Tabela 2 que os pigmentos de autoligante preparados através do processo da invenção mostram uma capacidade melhorada para se ligar a outras superfícies como as fibras celulósicas. Isto é demonstrado pelo índice de tração do exemplo da invenção 8 (25 Nm/g) que é maior do que os índices de tração dos exemplos comparativos 6 (17 Nm/g) e 7 (23 Nm/g). Além disso, a ligação interna do exemplo da invenção 8 (630 kPa) também é maior do que a ligação interna dos exemplos comparativos 6 (560 kPa) e 7 (610 kPa).

3. Eficiência de trituração

É pretendido que os seguintes exemplos demonstrem a eficiência da trituração do processo da invenção da presente invenção.

Exemplo 8 - Exemplo comparativo

Um CaCO_3 natural da Noruega tendo uma delicadeza correspondente a um valor d_{50} de 42 a 48 μm foi utilizado como material de pigmento mineral e uma carboximetilcelulose (CMC) (comercialmente disponível a

partir da CP Kelco, Atlanta, utilizada sob o nome comercial Finnfix 5) como ligante polimérico. A viscosidade intrínseca da carboximetilcelulose (CMC) foi de 118 ml/g e o grau de substituição foi de 0,7.

O CaCO_3 natural foi utilizado na forma de um bolo de filtração tendo um teor de sólidos de 70,0% em peso. A partir do bolo de filtração foi preparada a pasta fluida com um teor de sólido de 50,0% em peso através da adição de 2,0% em peso de uma solução a 4,7% da carboximetilcelulose acima.

A trituração a húmido da pasta fluida foi efetuada em água da torneira (15° dH) num moinho de atrito vertical (Dynomill®, Bachofen, Suíça) com um volume de 0,6 litros num modo de recirculação, utilizando pérolas de silicato de zircónio de 0,6 a 1,0 mm de diâmetro. A recirculação foi efetuada seis vezes.

A distribuição do tamanho de partícula das partículas obtidas depois de passar seis vezes pelo moinho, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 97% em peso era menor do que 2 μm , 68% em peso era menor do que 1 μm e o d_{50} foi 0,8 μm .

Exemplo 9 - Exemplo da invenção

Um CaCO_3 natural da Noruega tendo uma delicadeza correspondente a um valor d_{50} de 42 a 48 μm foi utilizado como material de pigmento mineral e uma carboximetilcelulose (comercialmente disponível a partir da Sigma Aldrich, N°. 419273) foi utilizada como o ligante polimérico.

A viscosidade intrínseca da carboximetilcelulose (CMC) foi de 327 ml/g e o grau de substituição foi de 0,7.

O CaCO_3 natural foi utilizado na forma de um bolo de filtração tendo um teor de sólidos de 70,0% em peso. Para este bolo de filtração foi preparada a pasta fluida com um teor de sólido de 50,0% em peso através da adição de 2,0% em peso da solução a 4,7% da carboximetilcelulose acima.

A trituração a húmido da pasta fluida foi efetuada em água da torneira (15° dH) num moinho de atrito vertical (Dynomill®, Bachofen, Suíça) com um volume de 0,6 litros num modo de recirculação, utilizando pérolas de silicato de zircónio de 0,6 a 1,0 mm de diâmetro. A recirculação foi efetuada seis vezes.

A distribuição do tamanho de partícula das partículas obtidas depois de passar seis vezes pelo moinho, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 98% em peso era menor do que 2 μm , 87% em peso era menor do que 1 μm e o d_{50} foi 0,5 μm .

Exemplo 10 - Exemplo da invenção

Um CaCO_3 natural da Noruega tendo uma delicadeza correspondente a um valor d_{50} de 42 a 48 μm foi utilizado como material de pigmento mineral e uma carboximetilcelulose (comercialmente disponível a partir da Sigma Aldrich, N°. 419311) foi utilizada como o ligante polimérico.

A viscosidade intrínseca da carboximetilcelulose (CMC) foi de 460 ml/g e o grau de substituição foi de 0,7.

O CaCO_3 natural foi utilizado na forma de um bolo de filtração tendo um teor de sólidos de 70,0% em peso. A partir deste bolo de filtração foi preparada a pasta fluida com um teor de sólido de 45,0% em peso através da adição de 2,0% em peso de uma solução 2,5% da carboximetilcelulose acima.

A trituração a húmido da pasta fluida foi efetuada em água da torneira (15° dH) num moinho de atrito vertical (Dynomill®, Bachofen, Suíça) com um volume de 0,6 litros num modo de recirculação, utilizando pérolas de silicato de zircónio de 0,6 a 1,0 mm de diâmetro. A recirculação foi efetuada seis vezes.

A distribuição do tamanho de partícula das partículas obtidas depois de passar seis vezes pelo moinho, medida num Sedigraph 5120, foi conforme se segue: 99% em peso era menor do que 2 μm , 85% em peso era menor do que 1 μm e o d_{50} foi 0,5 μm .

A partir dos resultados obtidos pelo teste é evidente que o processo da invenção fornece uma fração muito maior de partículas mais finas do que 1 μm (denominadas 87% em peso e 85% em peso, respetivamente) em comparação com o exemplo comparativo (68% em peso). Isto também é confirmado por um d_{50} de 0,5 μm para os exemplos da invenção, em comparação com o d_{50} de 0,8 μm para o exemplo comparativo.

Lisboa, 17 de Março de 2014

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de partículas de pigmento autoligante, compreendendo as seguintes etapas:
 - a) fornecimento de uma suspensão de material de pigmento mineral aquoso;
 - b) fornecimento de pelo menos um ligante polimérico, em que o ligante compreende pelo menos um polissacarídeo modificado tendo um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e tendo uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g,
 - c) mistura do ligante da etapa b) com a suspensão de material de pigmento mineral aquoso da etapa a) e ajuste do teor de sólidos da suspensão obtida de modo que seja ≥ 45 a 95% em peso, de preferência de 45 a 80% em peso, com base no peso total da suspensão;
 - d) trituração da suspensão de material mineral aquoso da etapa c).
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um polissacarídeo modificado é carboximetilcelulose.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que na etapa c) o ligante é adicionado à suspensão de pigmento mineral aquoso numa quantidade de 0,1 a 10,0% em peso, de preferência de 0,2 a 5% em peso, mais preferencialmente de 0,25 a 3,0% em peso, com base no peso total da suspensão.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o ligante está na forma de uma solução ou um material seco, de preferência na forma de uma solução aquosa com uma concentração de ligante de 0,5 a

50% em peso, de preferência de 1 a 40% em peso, mais preferencialmente de 3 a 20% em peso e, ainda mais preferencialmente de 4 a 10% em peso, com base no peso total da solução.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que o ligante consiste apenas em pelo menos um polissacarídeo modificado, de preferência carboximetilcelulose.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o ligante é composto por uma mistura de dois ou mais tipos de polissacarídeos modificados, em que pelo menos um tem um grau de carboxilação na escala de 0,4 a 2,0 e uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que o teor de sólidos da suspensão obtida na etapa c) é ajustado de modo que seja de 45 a 80% em peso, de preferência de 45 a 60% em peso, mais preferencialmente de 48 a 58% em peso e, ainda mais preferencialmente de 50 a 55% em peso, com base no peso total da suspensão.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são, pelo menos, parcialmente neutralizados através da adição à suspensão de material de pigmento mineral aquoso, antes ou durante a etapa de trituração d), de um ou mais catiões polivalentes, em que os catiões polivalentes são selecionados de preferência a partir de Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} e mais preferencialmente de Ca^{2+} adicionado na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em suspensão e/ou solução.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são, pelo menos, parcialmente neutralizados através da adição à suspensão de material de pigmento mineral aquoso, antes ou durante a etapa de trituração d), de um ou mais catiões polivalentes, formados *in situ*, através da adição de um ácido, de preferência H_3PO_4 , ou sal de reação acídica tal como Na_2HPO_4 , de preferência CaHPO_4 .
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são, pelo menos, parcialmente neutralizados através da adição à suspensão de material de pigmento mineral aquoso, antes ou durante a etapa de trituração d), de um ou mais catiões monovalentes, em que os catiões monovalentes são selecionados, de preferência, a partir de Li^+ , Na^+ ou K^+ .
11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que os grupos carboxílicos de pelo menos um polissacarídeo modificado são, pelo menos, parcialmente neutralizados através da adição à suspensão de material de pigmento mineral aquoso, antes ou durante a etapa de trituração d), de uma combinação de um ou mais catiões polivalentes e um ou mais catiões monovalentes, em que os catiões polivalentes são selecionados de preferência a partir de Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} e mais preferencialmente de Ca^{2+} adicionado na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em suspensão e/ou solução e em que os catiões monovalentes são selecionados de preferência a partir de Li^+ , Na^+ ou K^+ .
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que a etapa de trituração d) é efetuada até que a fração de partículas de pigmento autoligante que têm um tamanho de partícula menor do que $1\ \mu\text{m}$ seja

maior do que 5% em peso, de preferência maior do que 20% em peso, mais preferencialmente maior do que 60% em peso, mais preferencialmente maior do que 75% em peso e, mais preferencialmente maior do que 85% em peso, com base no peso total das partículas de pigmento.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que é adicionado um agente dispersante antes ou durante ou depois das etapas c) e/ou d).
14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, em que o referido material de pigmento mineral é selecionado a partir de carbonato de cálcio, minerais contendo carbonato de cálcio, enchimentos à base de carbonato misturado ou misturas dos mesmos e em que os minerais contendo carbonato de cálcio compreendem de preferência dolomite e os enchimentos à base de carbonato misturado são selecionados, de preferência, a partir de cálcio associado com magnésio, argila, talco, misturas de talco-carbonato de cálcio, misturas de carbonato de cálcio-caulim ou misturas de carbonato de cálcio natural com hidróxido de alumínio, mica ou com fibras sintéticas ou naturais ou coestruturas de minerais, de preferência coestruturas de talco-carbonato de cálcio ou talco-dióxido de titânio ou carbonato de cálcio-dióxido de titânio.
15. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que o carbonato de cálcio é um carbonato de cálcio natural triturado, um carbonato de cálcio precipitado, um carbonato de cálcio modificado ou uma mistura dos mesmos.
16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, em que o grau de carboxilação de pelo menos um

polissacarídeo modificado está na escala de 0,4 a 2,0, 0,5 a 1,8, 0,6 a 1,0 ou 0,7 a 0,9.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, em que a viscosidade intrínseca de pelo menos um polissacarídeo modificado está na escala de > 300 a 500 ml/g, de preferência 320 a 450 ml/g e mais preferencialmente de 330 a 350 ml/g.
18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, em que pelo menos um polissacarídeo modificado tem um grau de carboxilação de 1 ou menos e uma viscosidade intrínseca na escala de > 300 a 500 ml/g, de preferência de 320 a 450 ml/g e mais preferencialmente de 330 a 350 ml/g.
19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, em que a etapa de trituração d) é efetuada a uma temperatura de 25 a 110 °C, de preferência de 35 a 70 °C.
20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, em que a etapa de trituração d) é efetuada em lote ou de maneira contínua, de preferência de maneira contínua.
21. Suspensão de partícula de pigmento autoligante, obténível através do processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 20.
22. Utilização de uma suspensão de partícula de pigmento autoligante conforme definido na reivindicação 21, em papel, plásticos, tinta, betão e/ou aplicações agrícolas.
23. Utilização de acordo com a reivindicação 22, em que a suspensão de partícula de pigmento autoligante é usada

no processo final húmido de uma máquina de papel, em papel de cigarro e/ou aplicações de revestimento ou como um suporte para rotogravura e/ou offset e/ou impressão digital.

24. Utilização de acordo com a reivindicação 22, em que a suspensão de partícula de pigmento autoligante é usada para reduzir a luz solar e a exposição à UV das folhas de planta.

Lisboa, 17 de Março de 2014