



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 339 573**

(51) Int. Cl.:

C09C 3/00 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05742659 .5**

(96) Fecha de presentación : **10.05.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1747252**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **31.01.2007**

(54) Título: **Cargas y pigmentos inorgánicos modificados en la superficie.**

(30) Prioridad: **12.05.2004 DE 10 2004 023 864**
21.05.2004 DE 10 2004 025 008

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.05.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.05.2010

(73) Titular/es: **Alpha Calcit Füllstoff Gesellschaft mbH**
Otto-Hahn-Strasse 9-11
50997 Köln, DE

(72) Inventor/es: **Munchow, Dieter**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Cargas y pigmentos inorgánicos modificados en la superficie.

5 Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de materiales de carga y pigmentos inorgánicos, modificados en la superficie, de un tamaño de grano definido, los materiales de carga y pigmentos, así obtenidos, y su uso.

10 En muchos sectores de la técnica pigmentos o materiales de carga inorgánicos se ligán con agentes aglutinantes en forma de dispersiones de polímeros, por ejemplo en la producción de pinturas de dispersión, adhesivos o papel.

15 El documento EP 0 515 928 B1 se refiere a pigmentos en forma de plaquitas, modificados en la superficie, con un comportamiento mejorado en agitación, así como a sus procedimientos de preparación y uso. Los pigmentos en forma de plaquitas, por ejemplo metales, óxidos de metales y pigmentos de mica en forma de plaquitas, y demás sustratos en forma de plaquitas, se revisten en un recipiente de mezcladura, bajo agitación, con un poliacrilato o polimetacrilato, o sus sales solubles en agua y, eventualmente, un disolvente o mezcla de disolventes.

20 Por ejemplo, en la producción de papel se emplea una gran cantidad de materiales de carga. Casi la totalidad de los papeles se mezclan con materiales de carga que proporcionan, en especial a papeles de impresión y de escritura, una formación uniforme, una mejor blandura, blancura y tacto.

25 Los papeles de impresión naturales (papeles no estucados) contienen hasta 35% en peso de papel estucado y 25% en peso a 50% en peso de materiales de carga. La cantidad de material de carga depende en gran medida de la finalidad de uso del papel. Papeles con cargas elevadas poseen menores resistencias mecánicas y una peor capacidad de encolado.

30 La proporción de materiales de carga en la masa de papel se encuentra habitualmente entre 5 y 35% en peso y se compone de pigmentos primarios o pigmentos para estucado reciclados que pueden proceder de colores para estucado residuales o costeros de estucado. Junto a la blancura del material de carga, que es importante para papeles de tonalidad blanca, el tamaño de los granos juega un papel esencial, ya que influye grandemente sobre el rendimiento del material de carga y las propiedades físicas del papel, en particular la porosidad. La cantidad de material de carga, remanente en el papel, oscila entre 20 y 80% en peso de la cantidad añadida a la suspensión de fibras. El rendimiento depende tanto del tipo de material de carga como de la composición del material, del grado de molienda, de la fijación de las partículas del material de carga por parte de resina y sulfato de aluminio, del peso del papel, de la velocidad de la máquina de papel, del tipo de extracción de agua y de la finura del tamiz.

35 De manera correspondiente al consumo, los siguientes productos tienen la mayor importancia como material de carga y pigmento para estucado: caolín, carbonato de calcio, silicatos y oxihidratos de aluminio sintéticos, dióxido de titanio, blanco satino, talco y silicato de calcio.

40 El documento EP 0 595 723 B1 describe un procedimiento para la preparación de pigmentos de carga sobre una base mineral, caracterizado porque en medio acuoso se lleva a cabo una molienda en común de un mineral de compactación, un mineral estratificado y/o un pigmento sintético en presencia de al menos un coadyuvante de la molienda que comprende al menos un agente dispersante. Sin embargo, este documento es demasiado vago en relación con las condiciones en la molienda en común de mineral y pigmento sintético y no menciona el empleo de agentes dispersantes.

45 El documento DE 102 09 448 A1 se refiere a suspensiones acuosas de materiales de carga de partículas finas que, al menos en parte, están revestidos con polímeros, y que se pueden obtener mediante tratamiento de suspensiones acuosas de materiales de carga de partículas finas con al menos un agente aglutinante para colores para estucado de papel, a la preparación de las suspensiones acuosas y a su uso como aditivo a la pasta de papel en la fabricación de papel con contenido en materiales de carga, cartón a modo de material de carga o cartulina con contenido en materiales de carga mediante deshidratación de la pasta de papel.

50 El documento WO 98/01621 describe un procedimiento para el reciclaje de materiales de carga y pigmentos para estucado de la fabricación de papel, cartulina y cartón a partir de los lodos de las aguas residuales del estucado, instalaciones de destintado, instalaciones de clarificación internas o dispositivos de depósito, así como el uso de una suspensión de pigmentos, que resulta de esta forma, para la producción de una masa para estucado para la industria papelería o para su empleo en masa en la fabricación de papel. Un elemento esencial de la invención consiste en un procedimiento para el reciclaje de materiales de carga y pigmentos para estucado de la fabricación de papel, cartulina y cartón a partir de los lodos de las aguas residuales del estucado, instalaciones de destintado, instalaciones de clarificación internas o dispositivos de depósito, que se caracteriza porque los lodos de las aguas residuales con contenido en materiales de carga y pigmentos para estucado se aportan a la mezcladura y, a continuación de la molienda, a una suspensión de pigmentos con pigmento reciente o material de carga reciente en forma de polvo, suspensión con contenido en pigmento reciente y/o con contenido en materiales de carga recientes.

65 La misión de la presente invención consiste en la mejora del contacto de materiales de carga y pigmentos inorgánicos y agentes aglutinantes (ligantes) en forma de dispersiones de polímeros y, con ello, en una reducción de la cantidad

necesaria de agentes aglutinantes o en una unión mejorada de los materiales de carga o de los pigmentos entre sí y al sustrato para la preparación de suspensiones de materiales de carga o pigmentos, en particular en la industria del papel y demás sectores de aplicación, tales como la industria de las pinturas o la industria de los adhesivos.

5 De acuerdo con la invención, se encontró que pigmentos inorgánicos de un tamaño de grano definido, cuya superficie se puso en contacto durante la molienda con agentes aglutinantes, en lo que sigue denominadas dispersiones de polímeros, se pueden emplear ventajosamente en muchos sectores de la técnica, por ejemplo en la industria papelera y en la industria de las pinturas o la industria de los adhesivos.

10 Por consiguiente, una primera forma de realización de la presente invención consiste en un procedimiento para la preparación de materiales de carga o pigmentos inorgánicos, modificados en la superficie, de un tamaño de grano deseado, caracterizado porque suspensiones de materiales de carga o de pigmentos de materiales de carga o pigmentos inorgánicos con un contenido en sólidos de 40 a 95% en peso se muelen, bajo la acción de fuerzas de compresión y de cizalladura y con el empleo de

15 (a) dispersiones de polímeros en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, referido a los materiales de carga o pigmentos, seleccionados de caucho natural, caucho sintético, resinas sintéticas y materiales sintéticos a base de poliuretano, estireno/butadieno, estireno/ácido o éster de ácido acrílico, estireno/butadieno/ácido o éster de ácido acrílico, así como acetato de vinilo/ácido o éster de ácido acrílico y

20 (b) coadyuvantes de molienda y/o agentes dispersantes, en sí conocidos, en una cantidad de más de 0,2 a 0,4% en peso (sustancia activa), referido a los materiales de carga o pigmentos,

25 a un tamaño de grano de los materiales de carga o pigmentos de 10 a 95% de partículas $< 1 \mu\text{m}$, referido al diámetro equivalente, los agentes aglutinantes de las dispersiones de polímeros se frotan sobre los materiales de carga o pigmentos y se les cubre con ello con una película.

30 Se encontró que dispersiones de polímeros las cuales, habitualmente, deberían presentar un efecto adhesivo, son adecuadas para poner a disposición materiales de carga y pigmentos inorgánicos en una forma que confieran una capacidad de unión incrementada a materiales de carga y pigmentos de la misma granulometría, conocidos por el estado de la técnica, si durante la molienda de los materiales de carga y pigmentos al tamaño de grano deseado se ponen en contacto agentes aglutinantes con superficies de materiales de carga y pigmentos. Los agentes aglutinantes pueden proceder, en este caso, de materiales reciclables, por ejemplo lodos de aguas residuales, o pueden añadirse también directamente.

35 Sorprendentemente, se encontró que las partículas de polímero no conducen a un pegado o aglomeración de las partículas de los materiales de carga y las partículas de pigmentos, sino que, evidentemente, forman una película fina sobre la superficie de los materiales de carga o pigmentos que presentan una mucho mejor adherencia entre sí y con el sustrato, por ejemplo fibras en la industria del papel.

40 Un material de carga o pigmento particularmente preferido para la modificación en el sentido de la presente invención es carbonato de calcio, en especial carbonato de calcio natural y/o precipitado.

45 Junto a carbonato de calcio se pueden emplear, también, materiales de carga y pigmentos conocidos en el estado de la técnica tales como, por ejemplo, caolín, silicatos y oxihidratos de aluminio sintéticos y/o naturales, dióxido de titanio, blanco satino, dolomita, mica, escamas de metales, en particular de aluminio, bentonita, rutilo, hidróxido de magnesio, yeso, silicatos estratificados, talco, silicato de calcio, así como demás rocas y tierras.

50 Al aplicar los materiales de carga o pigmentos, por ejemplo como componente del color para estucado en la fabricación de papel, migra a la superficie del papel, habitualmente, una elevada proporción del agente aglutinante. Una gran parte del agente aglutinante se absorbe en el papel soporte, antes de que se produzca la formación de la película. La capa de estucado más superior se empobrece en agentes aglutinantes y se produce el denominado arranque superficial. Sin embargo, si el agente aglutinante polímero se muele sobre el material de carga o el pigmento, no se produce la migración del agente aglutinante o sólo aparece en escasa medida; es decir, la resistencia al offset (resistencia al arranque superficial) es mayor, ya que no se pierde (o se pierde poco) agente aglutinante debido a la absorción. Por el contrario, en el estado conocido de la técnica la pérdida de agente aglutinante debe compensarse mediante una proporción incrementada de agente aglutinante en el color para estucado.

60 Dispersiones de polímeros en el sentido de la presente invención comprenden los materiales sólidos de resinas en sí y sus dispersiones (látices) de polímeros naturales y/o sintéticos finamente divididos, en particular en un tamaño de partículas de 0,05 a $6 \mu\text{m}$. Habitualmente, estos materiales se encuentran en forma de agentes dispersantes acuosos, rara vez no acuosos. Quedan incluidas en ello dispersiones de polímeros tales como látex de caucho (natural) y caucho sintético (látex sintético), como también de resinas sintéticas (dispersiones de resinas sintéticas) y materiales sintéticos (dispersiones de materiales sintéticos), tales como polímeros, policondensados y compuestos de poliadición, en particular a base de poliuretano, estireno/butadieno, estireno/ácido o éster de ácido acrílico, estireno/butadieno/ácido o éster de ácido acrílico, así como acetato de vinilo/ácido o éster de ácido acrílico, así como suspensiones con contenido en acrilonitrilo.

Bajo las denominaciones de producto Basonal®, Acronal® y Styronal® se pueden adquirir en el comercio correspondientes dispersiones de polímeros en calidad de agentes aglutinantes para la industria de pinturas de dispersión y, también, para el estucado de papel y cartón. Estas dispersiones de polímeros se incorporan, en el estado conocido de la técnica, sin una intensa cizalladura y mediante agitación, en las suspensiones de materiales de carga o pigmentos, habitualmente ajustadas a pH neutro hasta alcalino, sin que en este caso se manifieste una variación del tamaño de grano de las partículas de materiales de carga o de las partículas de pigmentos. Sin embargo, en el sentido de la presente invención, estas dispersiones se ponen en contacto directamente con los materiales de carga y pigmentos inorgánicos mediante la acción de fuerzas de compresión y de cizalladura. Naturalmente, esto mismo es válido para la preparación de suspensiones de materiales de carga o pigmentos tales como, por ejemplo, en la producción de adhesivos, en los que no se añade por separado agua alguna. Bajo la acción de fuerzas de compresión y de cizalladura en la molienda se obtienen materiales de carga y pigmentos inorgánicos, modificados en la superficie, que presentan un efecto de unión mejorado con respecto al estado conocido de la técnica. Es particularmente preferido en el sentido de la presente invención moler en húmedo, al tamaño de grano deseado, los materiales de carga o pigmentos inorgánicos, en presencia de dispersiones de polímeros. Con ello, es posible crear, en el caso de materiales de carga o pigmentos blancos, una gran variación de la distribución del blanco y del tamaño de los materiales de carga o pigmentos, pudiendo controlarse esta variación, en particular, mediante el tipo y la duración de la molienda.

La cantidad de las dispersiones de polímeros que se pone en contacto con los materiales de carga o pigmentos inorgánicos es de una cierta importancia. Así, en el sentido de la presente invención, se prefiere particularmente poner en contacto los materiales de carga o pigmentos inorgánicos con una cantidad de 0,1 a 50, en particular de 5 a 15% en peso de dispersión de polímeros (sólidos), referido a la cantidad de pigmento. Las dispersiones de polímeros se presentan, habitualmente, en forma acuosa o no acuosa, con un contenido en sólidos de 40 a 60% en peso, en particular de 50% en peso.

Junto a las dispersiones de polímeros, en el sentido de la presente invención se ponen en contacto, además, los materiales de carga o pigmentos inorgánicos con agentes dispersantes o coadyuvantes de la molienda en sí conocidos, en particular poliacrilatos. Poliacrilatos de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 515 928 B1 mencionado al comienzo, al que se hace referencia en su totalidad.

En el sentido de la presente invención, los materiales de carga o pigmentos se ponen en contacto con la sustancia activa de agente de dispersión antes mencionada en una cantidad de 0,1 a 0,4% en peso, referido a la sustancia sólida.

En los lodos de las aguas residuales del estucado de las instalaciones del papel y de destintado, instalaciones internas o dispositivos de depósito, los materiales de carga y los pigmentos para estucado se encuentran, a menudo, en forma aglomerada y con un blanco escaso, lo cual limita o, incluso, hace imposible un reciclaje directo en el tratamiento de materias primas, en particular en el estucado de papel.

Con ayuda de la presente invención del procedimiento antes descrito se obtiene una suspensión de pigmentos o suspensión de materiales sólidos definida y concentrada, también con el empleo de lodos de aguas residuales que se pueden emplear, por ejemplo, en la fabricación de papel, cartulina y cartón, o en la industria de las pinturas y de los adhesivos.

En la fabricación de papel es habitual emplear los materiales de carga y pigmentos para estucado tanto en forma de polvo como en forma de una suspensión concentrada que presenta 50 a 80% en peso de partes de materiales sólidos. Habitualmente, estos materiales de carga y pigmentos se ponen a disposición por parte de los fabricantes con la blancura y granulometría deseadas. Un elemento esencial de la presente invención consiste, entonces, en el empleo de los materiales de carga y pigmentos inorgánicos en un tipo de “granos base”, preferiblemente en forma de sólido o también en forma de suspensión muy concentrada, por ejemplo con un contenido en sólidos de 70% en peso a 85% en peso o más, por ejemplo con un diámetro medio de los granos de $50\% < 1\ \mu\text{m}$ a $50\% < 15\ \mu\text{m}$, en particular de $50\% < 3\ \mu\text{m}$ a $50\% < 8\ \mu\text{m}$, y molienda en presencia de la dispersión de polímeros, en particular en fase acuosa, al tamaño de granos deseado. Por consiguiente, por ejemplo en la industria del papel, mediante mezclado y, a continuación, molienda de pigmento reciente o material de carga reciente en forma de polvo, puede molerse a la blancura y finura deseadas suspensión con contenido en pigmento reciente y/o material de carga reciente y después puede emplearse como material de carga o pigmento para estucado. Los materiales de carga y pigmentos minerales mencionados se muelen al tamaño de grano deseado, habitualmente en el procedimiento en húmedo o en seco. En el caso de la molienda en húmedo es necesaria, por naturaleza, una parte de agua. Una parte o toda la cantidad del agua necesaria para la molienda de los pigmentos inorgánicos puede ser reemplazada por los lodos de aguas residuales. Habitualmente, los aglomerados, presentes en los lodos de aguas residuales, de los materiales de carga o pigmentos no molestan en este caso o molestan poco, ya que éstos son desmenuzados a los tamaños de grano deseados en el transcurso del proceso de molienda.

Las partículas de pigmentos y materiales de carga del lodo de las aguas residuales, que están previstas para su empleo como material de carga o pigmento, actúan en este caso como coadyuvante de la molienda y coadyuvante de la dispersión para la destrucción de los aglomerados en el proceso de molienda. Al mismo tiempo, el lodo de las aguas residuales, incluidas las partículas cargadas, actúan como coadyuvante de la dispersión y coadyuvante de la molienda para los materiales de carga y pigmentos añadidos en el proceso de molienda, de manera que, conforme a la invención, se pueden reducir las cantidades habituales de agentes aglutinantes, coadyuvantes de la dispersión y coadyuvantes de la molienda.

ES 2 339 573 T3

De manera correspondiente, conforme a la invención es particularmente preferido ajustar el lodo de las aguas residuales con una concentración en sólidos de 0,02% en peso a 60% en peso, en particular 1% en peso a 30% en peso para la mezcladura y subsiguiente molienda con dispersión de polímeros y pigmento reciente o material de carga reciente en forma de polvo, suspensión con contenido en pigmento reciente y/o suspensión con contenido en materiales de carga recientes. En el caso de una concentración demasiado baja, el proceso de reciclaje se vuelve no rentable.

En los lodos de las aguas residuales de la industria del papel la relación de los materiales de carga y/o pigmentos a las fibras puede variar en una amplia anchura de banda. Es particularmente preferido, en el sentido de la presente invención, emplear lodos de las aguas residuales con una concentración, eventualmente enriquecida en materiales de carga y/o pigmentos, que se encuentra en el intervalo de 1% en peso a 80% en peso, en particular 20% en peso a 60% en peso, referido al contenido en sólidos. Así, la proporción de fibras, por una parte, o la proporción de materiales de carga y/o pigmentos, por otra parte, puede variar, por ejemplo, de 2 a 98% en peso o de 98 a 2% en peso. También en la industria del papel se pueden emplear conforme a la invención, naturalmente, lodos de las aguas residuales exentos de fibras.

A título de ejemplo se pueden mencionar aquí las composiciones preferidas de distintas aguas residuales o lodos de aguas residuales. Preferiblemente, el agua residual de la producción comprende 0,5 a 5% en peso, en particular 2,5% en peso de pérdida de sustancia en el caso de una demanda especial de agua reciente de 10 a 100 l/kg, en particular 20 l/kg. La concentración de los lodos de las aguas residuales asciende, preferiblemente, a 0,02 hasta 5,0, en particular a 1,5% en peso. En el sentido de la invención se prefiere particularmente una relación cuantitativa de partes de fibras a partes de material de carga y/o pigmentos de 20 a 80% en peso o de 80 a 20% en peso, en particular fibras a pigmento en la relación de 40 a 60% en peso de un agua residual procedente de la producción de papel.

De acuerdo con la invención, se muele una suspensión con un contenido en sólidos de 40 a 95% en peso, en particular de 40 a 80% en peso.

Esto permite una reacción, flexible y rápida, sobre los requisitos de calidad y producción, por ejemplo de las distintas materias primas del papel para la masa de papel, los materiales de carga o pigmentos o suspensiones para el estucado previo, estucado de cubrición y estucado sencillo o la pigmentación sola, así como la mezcladura con otros materiales de carga o pigmentos.

En el sentido de la presente invención, aditivos en sí conocidos tales como agentes humectantes, agentes estabilizantes, coadyuvantes de la molienda y coadyuvantes de la dispersión pueden emplearse durante la mezcladura y/o la molienda de los materiales de carga y pigmentos inorgánicos.

Las suspensiones de pigmentos, obtenibles con ayuda de la presente invención, pueden emplearse, de manera particularmente ventajosa, en la industria del papel, en particular para la preparación de un color para estucado para el estucado de papel, o en la masa de papel. Se prefiere particularmente el uso para la preparación de una suspensión de pigmentos para estucado para papel offset. Además de ello, las suspensiones de acuerdo con la invención se adecúan también para la preparación de una masa de estucado para papeles estucados, de bajo gramaje, en particular también en el caso de una elevada velocidad de aplicación, así como para la fabricación de papeles offset en rollos, en particular para la fabricación de papeles offset en rollos de bajo gramaje y estucados, el estucado de cartón y papel especial, tal como etiquetas, papeles pintados, papel en bruto de silicona, papeles de autocopio, papeles de embalaje, así como en la mezcladura de papeles de huecograbado. En este sentido, las suspensiones de pigmentos para estucado, obtenibles de acuerdo con la invención, se pueden emplear, en especial, en el offset en pliegos, en particular para el estucado sencillo de offset en pliegos, estucado doble de offset en pliegos: estucado previo de offset en pliegos y estucado de cubrición de offset en pliegos; - en el offset en rollos, en particular para el estucado sencillo de offset en rollos de bajo gramaje (LWC - siglas en inglés), estucado doble de offset en rollos: estucado previo de offset en rollos y estucado de cubrición de offset en rollos; - en el huecograbado, en particular para el estucado sencillo por huecograbado LWC, estucado doble por huecograbado: estucado previo por huecograbado y estucado de cubrición por huecograbado; - en el cartón, en particular para el estucado doble de cartón: estucado previo de cartón y estucado de cubrición de cartón, así como impresión flexográfica y para papeles especiales, en particular para etiquetas y envases flexibles. Los materiales de carga y pigmentos de acuerdo con la invención también pueden emplearse ventajosamente en papel para procesos de impresión digitales.

El procedimiento ofrece la posibilidad de emplear las suspensiones de pigmentos, preparadas conforme a la invención, sin merma de la calidad en los papeles en bruto fabricados con ellas, estucados y, en particular, las calidades finales.

La presente invención se puede emplear también, en particular, para la producción de adhesivos. De manera conocida, los adhesivos son sustancias no metálicas, que unen los componentes mediante adherencia de la superficie (adhesión) y resistencia interna (cohesión). Adhesivo es un concepto genérico e incluye otros términos habituales para tipos de adhesivo que son elegidos de acuerdo con puntos de vista físicos, químicos o de la técnica de tratamiento tales como, por ejemplo, cola, engrudo, adhesivos por dispersión, disolventes, de reacción, de contacto. Las definiciones de los adhesivos contienen, a menudo, adiciones para caracterizar las sustancias base (por ejemplo engrudo de almidón, cola de resina sintética, cola animal), las condiciones de tratamiento (por ejemplo colas en frío, adhesivos por sellado en caliente o de fusión, cola de montaje), finalidad de uso (por ejemplo, adhesivo de papel, colas para madera, adhesi-

ES 2 339 573 T3

vo de metales, engrudo para papeles pintados, adhesivo de caucho) y forma de entrega (por ejemplo adhesivo líquido, solución de cola, polvo de cola, cola en placas, jalea de cola, masilla, cinta adhesiva, lámina adhesiva).

Los adhesivos se basan, predominantemente, en compuestos orgánicos, pero también se emplean adhesivos inorgánicos.

La norma DIN 16 920 divide tipos de adhesivos en adhesivos de unión física (colas, engrudos, disolventes, adhesivos en dispersión, plastisol y de fusión) y de unión química (por ejemplo adhesivos de cianoacrilato). Los adhesivos de unión física pueden estar exentos de disolventes (adhesivos de fusión) o pueden contener disolventes. Estos producen la unión por la variación del estado del agregado (líquido → sólido) o por evaporación de los disolventes, antes o durante el proceso de pegado y, por lo general, son de un solo componente.

Los adhesivos de reacción, de unión química, de uno o varios componentes, pueden basarse en todas las reacciones de polimerización: sistemas bicomponentes a base de resinas epoxídicas y anhídridos de ácidos o bien poliaminas reaccionan según mecanismos de poliadición, los cianoacrilatos o metacrilatos según mecanismos de polimerización y los sistemas a base de aminoplastos o fenoplastos según mecanismos de policondensación.

La gama de monómeros o polímeros, utilizables como materias primas de adhesivos, es ampliamente variable y hace posible pegamentos de casi todos los materiales. Es muy problemático el pegado de materiales sintéticos.

El objetivo dominante de los actuales desarrollos de adhesivos es el cambio (obligatorio desde un punto de vista ecológico y económico) de los sistemas con contenido en disolventes orgánicos a sistemas exentos de disolventes o con contenido de agua en calidad de disolvente.

Los materiales de carga o pigmentos de acuerdo con la invención son también adecuados para la fabricación de pinturas y barnices. De manera particularmente preferida, los materiales de carga o los pigmentos sirven para la producción de pinturas de dispersión y colorantes de dispersión. Por estos últimos se entiende un grupo de colorantes sintéticos, difícilmente solubles en agua (en la mayoría de los casos colorantes azo o derivados de antraquinona, también colorantes naftol-AS) los cuales, junto con agentes dispersantes y muy finamente molidos, se utilizan para la tinción y estampación de fibras de acetato, poliéster, poliamida, poliacrilonitrilo, PVC y poliuretano. En el caso de la tinción, las porciones de colorante, molecularmente disueltas en el baño de tinción, penetran por difusión en las fibras, forman allí una solución sólida y, con ello, proporcionan coloraciones auténticas. Una variante moderna es la denominada impresión por transferencia, en la que los colorantes de dispersión son transferidos térmicamente desde el papel al sustrato.

De esta forma, es posible aportar materiales de carga o pigmentos inorgánicos, relativamente toscos, a una molienda fina. En este caso, el usuario de los materiales de carga y pigmentos de acuerdo con la invención no está ligado a tamaños preestablecidos de las partículas por parte de los proveedores de las materias primas. En muchos sectores del estado conocido de la técnica es usual caracterizar a suspensiones finales de materiales de carga o pigmentos de los proveedores de materias primas con el número del porcentaje en peso en partículas menores que $2\text{ }\mu\text{m}$, por ejemplo como calidad, finura o tipo 95, 90, 75, 60, 50, etc.

En muchos sectores de la técnica la granulometría juega un papel particular en el caso de emplear los materiales de carga o pigmentos. En el sentido de la presente invención es particularmente preferido emplear materiales de carga o pigmentos que presenten una granulometría de 10 a 95% en peso de partículas $< 1\text{ }\mu\text{m}$, en cada caso referida al diámetro equivalente.

Particularmente preferidos en el sentido de la presente invención son materiales de carga o pigmentos con una granulometría de

- a) 95 a 100% en peso de partículas $< 20\text{ }\mu\text{m}$ y/o
- b) 50 a 100% en peso de partículas $< 2\text{ }\mu\text{m}$, en particular 50 a 95% en peso de partículas $< 2\text{ }\mu\text{m}$, y/o
- c) 27 a 99% en peso de partículas $< 1\text{ }\mu\text{m}$, en particular 27 a 75% en peso de partículas $< 1\text{ }\mu\text{m}$, y/o
- d) 0,1 a 55% en peso de partículas $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$, en particular 0,1 a 35% en peso de partículas $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$, en cada caso referida al diámetro equivalente.

En lo que sigue se tratan sectores de aplicación preferidos del procedimiento de acuerdo con la invención y de los materiales de carga o pigmentos, así obtenidos.

Industria de las pinturas

La receta clásica de una pintura de dispersión interna contiene, por norma general, una proporción de alrededor de 10% de una dispersión de polímeros a base de acrilato de estireno. Una receta clásica de pintura para fachadas contiene, por norma general, una proporción de 18 a 25% de una dispersión de polímeros.

De acuerdo con la invención se encontró que, con el empleo de una suspensión de materiales de carga revestida con una dispersión de polímeros, puede reducirse la proporción de la dispersión total o de la proporción de resina en la receta final manteniendo la misma resistencia como hasta ahora, o que en el caso de una misma proporción de resina en las recetas como hasta ahora aumenta claramente la resistencia. En el presente caso, se dota a una receta estándar de forma que pueda intercambiarse el 50% del agente aglutinante contenido en la receta. Condicionado por la necesidad de que, como base de los ensayos, se toma una suspensión de carbonato de calcio revestida, se recurre entonces, análogamente a ello, a la proporción de sólidos del carbonato de calcio en la receta estándar y se modifica en la receta comparativa de manera que los materiales de carga incorporados, hasta ahora, en seco en la dispersión se emplean de forma adecuada por la misma cantidad de suspensión calculada como sólido. Esto tiene como consecuencia que están presentes dos recetas iguales, con cantidades iguales adecuadas de agentes aglutinantes y cantidades iguales de materiales de carga inorgánicos. En este último caso, sin embargo, una parte de la proporción de la hasta ahora receta estándar, tal como se ha descrito antes, se sustituyó por la suspensión de carbonato revestida de nueva configuración de acuerdo con la invención. Con ello se demostró que la resistencia aumenta de forma adecuada al material de estucado, tomándose en este caso como base la capacidad de lavado según la norma DIN. Las pinturas fabricadas utilizando los materiales de carga o pigmentos de acuerdo con la invención presentaban una capacidad de resistencia claramente mejorada.

En otro caso, se redujo la proporción de resina en la receta con respecto a la receta estándar en un 20% en peso. El 80% en peso restante de las resinas contenidas en la receta fue reemplazado empleando, visto desde un punto de vista absoluto, este restante 80% en peso en cada caso la mitad por la adición de una dispersión estándar normal y la otra mitad la suspensión de carbonato revestida de acuerdo con la invención de acuerdo con el nuevo procedimiento. También en este caso se midió de nuevo la capacidad de lavado en comparación con el patrón. Las pinturas fabricadas utilizando los materiales de carga o pigmentos de acuerdo con la invención presentaban una capacidad de resistencia claramente mejorada.

Industria de los adhesivos

Una receta de adhesivo contiene, clásicamente, para un adhesivo para suelos típico para el pegado de material textil o demás suelos una proporción de 35% de una dispersión terpolímera con una proporción de resina del 50%.

En el presente caso se sustituyó una parte del agente aglutinante por una parte a base de la presente invención, de modo que la proporción total de resina en la receta se mantuvo igual como hasta ahora, igualmente la proporción de materiales de carga en la receta se mantuvo igual con respecto al patrón. Se debía demostrar que la resistencia mecánica había mejorado claramente con respecto al patrón.

Las recetas, así preparadas, se utilizaron efectuando un pegado con un suelo de moqueta estándar previamente establecido sobre una base sólida, tras lo cual se comparó la fuerza que era necesaria para separar las capas pegadas de esta manera una con otra. Los pegamentos fabricados utilizando los materiales de carga y pigmentos de acuerdo con la invención presentaban fuerzas de separación en capas claramente mayores.

Industria del papel

En la industria del papel se utilizan para el revestimiento de superficies habitualmente colores para estucado que contienen aproximadamente 10% en peso de una dispersión de polímeros (sólidos). En el presente caso, el color para estucado estándar se basó en carbonato de calcio con 10% en peso de una dispersión de polímeros (sólidos). Como alternativa, se preparó la misma receta con cantidades iguales de carbonato y agente aglutinante, modificándose, sin embargo, una parte de la receta actual, sustituyendo tanto el agente aglutinante como el carbonato de calcio de forma adecuada por una suspensión de carbonato de calcio revestida de acuerdo con la invención, utilizándose para el revestimiento la misma dispersión de polímeros que la añadida hasta ahora a la receta únicamente como componente. Se comparó a continuación la resistencia al arranque superficial del revestimiento, revistiéndose en ambos casos con la receta antes mencionada un papel soporte con aproximadamente 14 a 15 g/m², por una parte con el patrón, por otra parte con la alternativa. La resistencia al arranque superficial explica qué película de revestimiento está mejor unida con el papel soporte. La resistencia al arranque superficial con el uso de los materiales de carga y pigmentos de acuerdo con la invención se había claramente mejorado con respecto a materiales de carga y pigmentos estándares.

Con estos tres ejemplos se pudo demostrar, desde el punto de vista de la técnica de aplicación, que un revestimiento en fase líquida del material de carga inorgánico proporciona una clara mejora de los valores de resistencia mecánica del revestimiento con respecto a la aplicación tradicional, mezclándose simplemente dispersiones y materiales de carga inorgánicos.

Una aplicación particularmente preferida de la presente invención se refiere al empleo de lodos de las aguas residuales, en particular en la industria del papel.

En la fabricación de papel aparecen pérdidas de colores para estucado o componentes de colores para estucado, que se encuentran entre 4% en peso y 12% en peso del material empleado.

ES 2 339 573 T3

Estos colores para estucado residuales o rechazos caen principalmente en la posición A de la figura:

- en los agregados para estucado, por ejemplo por el cambio de tipos, demoliciones, parada y puesta en marcha de la instalación,
- en el tratamiento de los colores para estucado, por ejemplo en el caso de cargas defectuosas, filtración,
- en el almacén de materias primas, en la descarga de camiones cisterna y vaciado de contenedores.

Perturbaciones de este tipo están ligadas a trabajos de limpieza, de manera que las aguas de rechazo presentan, por norma general, sólo escasos contenidos en sólidos en torno a 1 -2% en peso. Los rechazos se reúnen la mayoría de las veces - al igual que en el presente ejemplo del caso - sin separación en un “contenedor recolector de materiales residuales” en la posición B.

En este lugar, la fábrica papelera puede tomar diferentes caminos, por ejemplo

a) *El camino al vertedero*

En la mayoría de los casos - al igual que en el ejemplo del caso aquí descrito - los rechazos se floculan, por ejemplo mediante centrífuga (posición C) o un proceso de sedimentación (posición D), se deshidratan y se llevan a un contenido máximo en sólidos (> 55%) y se “evacuan” de esta forma en el vertedero. Se pierden en el proceso de producción materiales muy valiosos tales como pigmentos y agentes aglutinantes.

b) *Retorno al proceso de estucado del papel con ayuda de la presente invención*, con simultánea ganancia de la calidad para el pigmento de carbonato de calcio. Para ello, la presente invención se integra en el circuito de producción de la fábrica papelera.

Primeramente se floculan los rechazos bajo la adición de productos catiónicos. Pigmentos y ligantes coagulados son separados del agua. Para ello pueden servir dispositivos de sedimentación (posición D) o decantadores (posición E). También puede utilizarse el centrado de la centrífuga, posición C; el agua de la clarificación resultante se utiliza como agua de fabricación o pasa a la instalación de clarificación, sin lastrar a ésta.

Las posiciones C y D son, habitualmente, partes de la fábrica papelera, la posición E es parte de la presente invención. En el caso de aplicación aquí descrito, el rechazo concentrado procedente del embudo de sedimentación propio de la fábrica pasa a la instalación de molienda. Ésta se compone de los elementos siguientes:

Posición F	contenedor de tampón para rechazo floculado y concentrado,
posición G	silo para género en polvo de CaCO_3 ,
posición H	mezclador para mezclas de CaCO_3 seco y rechazo,
posición I	contenedor de reserva para suspensión de CaCO_3 ,
posición K	molino de bolas de 2 etapas,
evtl. posición L	eventual contenedor intermedio para suspensión de CaCO_3 molido final.

En este caso - al igual que en el caso de aplicación - se trabaja como sigue:

- rechazo concentrado se reúne en el contenedor de tampón F. Si no precipita rechazo alguno, el contenedor se carga con agua.
- en el mezclador H se dispone rechazo y, eventualmente, agente dispersante y después se dispersa el polvo de CaCO_3 procedente del silo G a 75 hasta 85% en peso,
- en el contenedor de reserva I se almacena de forma intermedia la suspensión y desde allí
- se carga continuamente el molino de bolas K. En el molino la suspensión se muele a la finura deseada bajo la adición de coadyuvantes de la molienda. Esta suspensión de carbonato de calcio se
- almacena de forma intermedia en el contenedor L y la misma suspensión se mezcla a continuación, tras el control del tamaño de partículas, sólidos, viscosidad y valor del pH, con la dispersión de polímeros en la cocina de estucado, y el color para estucado, así creado, se

- transporta al contenedor de reserva M de la instalación de estucado. En el caso del funcionamiento continuo puede renunciarse en el procedimiento de acuerdo con la invención también a los contenedores F e I.

5 En el reciclaje de los rechazos conforme a la presente invención, en teoría los pigmentos pueden ser separados y devueltos solos. Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con la invención prevé también un retorno del agente aglutinante, ya que la molienda del pigmento con el agente aglutinante es de decisiva importancia para la calidad del pigmento de carbonato preparado. En este caso, es irrelevante si el agente aglutinante está presente en su forma original como dispersión de polímeros finamente dividida o en estado floculado, es decir, coagulado como un montón de esferas, dado que también como coagulado posee el agente aglutinante su potencial de acción. En el caso de la molienda, mediante el trabajo de trituración mecánico entre las esferas del agente aglutinante - indistintamente en forma de partículas individuales o de aglomerado - se extiende sobre las partículas de pigmento y se forma una película debido a la alta temperatura. Las partículas de materiales de carga o de pigmentos están cubiertas con una película, por lo tanto, con agente aglutinante.

15 Por lo tanto, esta porción de agente aglutinante ya está fijamente anclada y ya no se puede absorber en el sustrato absorbente (papel soporte o cartón soporte). La absorción significa la pérdida de agente aglutinante o el empobrecimiento del estucado en agente aglutinante y, con ello, se reducen, por ejemplo, la resistencia al arranque superficial y el brillo de impresión. La absorción también puede tener lugar de forma irregular, si en el papel soporte están presentes zonas de distinta absorción. Esto conduce entonces a una imagen impresa con manchas (moteado).

20 Por el contrario, si en el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica un material de carga o pigmento sobre el papel/cartón, que ya está cubierto con agente aglutinante, no se produce migración alguna de este agente aglutinante. El "rendimiento" del agente aglutinante es mayor; se obtienen estucados más densos, una mayor resistencia al arranque superficial y un mejor brillo de impresión, empleando menos agente aglutinante. En el caso de un reparto homogéneo del pigmento para estucado, el agente aglutinante está también repartido uniformemente, lo cual conduce a una absorción uniforme de la tinta de impresión y contrarresta el moteado. Esto se ha demostrado mediante ensayos y experiencias con diferentes agentes aglutinantes, tanto en forma de dispersión de polímeros estabilizada como en forma de agente aglutinante desestabilizado, es decir, aglomerados de agente aglutinante.

30 La realización del proceso de acuerdo con la invención en una fábrica papelera habitual puede describirse como sigue:

35 Silos de un tamaño arbitrario, por ejemplo de 50 a 1000 m³, sirven para el alojamiento y almacenamiento de materiales de carga y pigmentos secos con una granulación base unitaria o eventualmente diferente, por ejemplo carbonato de calcio. Mediante dispositivos dosificadores se garantiza una descarga del polvo de materiales de carga y/o pigmentos con el subsiguiente transporte, eventualmente a un contenedor o contenedores de silos diurnos, eventualmente con dispositivos de limpieza, dispositivos dosificadores para el o los polvos, eventualmente gobernados a través de controles programables por memoria (SPS - siglas en alemán) con las recetas electrónicamente integradas determinan gravimétrica y/o volumétricamente las cantidades de los componentes a mezclar, necesarias para la mezclado con agua, agua fresca o agua del circuito de la fábrica papelera. De acuerdo con la invención, en lugar del agua fresca o del agua del circuito puede emplearse, en parte o por completo, un lodo de las aguas residuales con un contenido en sólidos de, en particular, 0,02 a 50% en peso, eventualmente bajo la adición de agua a una mayor concentración del lodo de las aguas residuales. De manera correspondiente, son eventualmente necesarios contenedores para el almacenamiento del lodo de las aguas residuales que determinan gravimétrica o volumétricamente la cantidad a emplear. Junto a ello son necesarios contenedores para el alojamiento de la mezcla a base de pigmentos recientes o materiales de carga recientes en forma de polvo, suspensión con contenido en pigmentos recientes y/o con contenido en materiales de carga recientes y lodo de las aguas residuales/agua, eventualmente coadyuvante de la molienda y coadyuvante de la dispersión o demás coadyuvantes. Para la dispersión y el ajuste de la estabilidad son necesarios dispositivos de dispersión (disolvedores) o demás mecanismos de agitación.

50 La preparación de materiales de carga y pigmentos modificados en la superficie se puede llevar a cabo, de acuerdo con el invento, de forma continua en molinos de bolas con mecanismo agitador usuales, por ejemplo con una capacidad de 700 a 5000 l o mayores. Pasan a emplearse medios de molienda, preferiblemente bolas de molienda, en particular con un diámetro de 1 a 4 mm.

55 Para el tratamiento de los lodos de las aguas residuales se emplean habitualmente tamices, preferiblemente tamices de arco para la separación de las impurezas (rotura de las bolas, sustancias separadoras, herrumbre, etc.). Instrumentos de medición por láser sirven para la determinación y el control de la finura de la molienda durante el proceso de molienda y el gobierno, sustentado por ordenador, de la instalación del molino de bolas con mecanismo agitador. Eventualmente, son necesarios otros dispositivos de inyección dosificadores para la dosificación posterior de coadyuvantes de la dispersión y de la molienda en el molino de bolas con mecanismo agitador. Después de la descarga de la suspensión de pigmentos son necesarios, eventualmente, tamices para la separación renovada de sustancias nocivas con un tamaño mayor que 20 µm. Típicamente, el material de pigmentos recientes y/o de materiales de carga empleado, en particular polvo de carbonato de calcio empleado en forma seca, presenta un grado de blancura según la norma DIN 53163 de más del 90%, en particular un grado de blancura de más del 95% en una finura de $d_{97} \leq 25 \mu\text{m}$, una finura no mayor $d_{97} \leq 100 \mu\text{m}$, una pureza del carbonato $\geq 98\%$, una proporción de $\text{SiO}_2 \leq 1,0$, en particular $\leq 0,2\%$.

ES 2 339 573 T3

Porciones variables, por ejemplo de carbonato, mezcladas con la dispersión de polímeros se muelen para formar una suspensión que presenta un contenido en sólidos que puede ser ajustado, por ejemplo, a una pintura para estucado utilizable. Eventualmente, el contenido en sólidos también se puede ajustar a un valor más alto si la suspensión de pigmentos debe ser almacenada transitoriamente durante más tiempo. La finura de la suspensión se determina, en particular, por el tiempo de permanencia y/o la absorción de energía durante la producción en el molino de bolas con mecanismo agitador.

El grado de blancura de la suspensión de pigmentos resulta, entre otros, de la relación de mezcla de pigmento reciente a agua o lodo de las aguas residuales y, en particular, del tipo de pigmento reciente empleado.

Ejemplos de realización

En un ensayo práctico se pudieron confirmar las siguientes investigaciones:

- Fábrica papelera con una máquina para la fabricación de papel y una producción anual de 100.000 t de papel estucado.
- Máquina para la fabricación de papel con grupos de estucado en línea previstos para el estucado previo y el estucado de cubrición.
- Consumo total de pigmentos 40.000 t, de ellas 20.000 t de CaCO_3 de una calidad de finura de 60 para el estucado previo.
- Cantidad de rechazos 3.200 t/año.
- Capacidad de la instalación para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención 24 t/día con CaCO_3 (finura de 60*).
- Objetivo: molienda de 20 t de pigmento reciente con 1 t de rechazos con un contenido en sólidos de 75% en peso.
- (finura de 60 significa una proporción de 60% en peso de partículas menores que $2 \mu\text{m}$).

La integración de la instalación de molienda comienza con la recolección de los rechazos ya floculados y espesados hasta aprox. 40% en peso en el contenedor de tampón F, que ya contienen la dispersión de polímeros.

En el mezclador H se dispuso el rechazo, así como agente dispersante y del silo G se incorporó CaCO_3 seco (calidad de 30), hasta alcanzar un 75% en peso de sólidos. La suspensión obtenida se bombeó al contenedor de reserva I y allí se añadieron 1,8% en peso de un coadyuvante de la molienda usual en el comercio (poliacrilato), referido al pigmento.

A partir del contenedor de reserva I se cargaron entonces de forma continua los molinos de bolas K de 2 etapas. En este caso el CaCO_3 de calidad 30 se molió a CaCO_3 de calidad 60. Para la molienda, por cada t se tuvieron que emplear 85 kW. La suspensión de calidad 60, así preparada, se almacenó en el contenedor intermedio L, hasta alcanzar el tamaño de partículas, la viscosidad, el contenido en sólidos y el valor del pH y después se bombeó al contenedor de reserva M para el pigmento para estucado previo de la cocina de estucado. A continuación, también este pigmento para estucado previo se mezcló con aprox. 16% en peso (género comercial) de una dispersión de polímeros usual en el comercio (Acronal®), de manera que se obtuvo un color para estucado previo.

En el caso de aplicación, aquí descrito, el color para estucado previo en el ensayo se componía de 60% en peso de carbonato estándar de finura 60 más 40% en peso de AlphaCarb® de finura 60, consistiendo esta proporción de 40% en peso en 15% en peso de rechazos y 25% en peso de CaCO_3 de finura 30, de modo que la proporción del rechazo en el color para estucado previo era de aprox. 7% en peso de rechazo. A una velocidad de estucado de 820 m/min, se aplicaron en la prensa de película en el estucado previo 10-11 g/m²/hoja. El comportamiento a la igualación del color para estucado en la prensa de película era irreprochable y el estucado de cubrición se aplicó exento de tiras.

El producto acabado del ensayo, estucado de esta manera, se comparó con papel recubierto de forma estándar.

Resultado

Estucados con el pigmento de acuerdo con la invención proporcionaron, respecto a estucados con el pigmento 60 estándar

- una mayor resistencia al arranque superficial en el test de offset de nota 1 respecto a nota 2,
- un mayor brillo de la tinta de impresión de 82 frente a 75,

ES 2 339 573 T3

- un comportamiento de absorción más lento de la tinta de impresión en aprox. 15 s después del ensayo test de absorción,
- una mejor uniformidad de impresión (enjuiciado visualmente) de nota 2 frente a nota 3.

También en el caso del examen óptico y sensorial con el empleo de papeles fabricados con el empleo del procedimiento de acuerdo con la invención se estableció una extraordinaria calidad en los papeles de ensayo.

Ejemplos de la molienda de CaCO_3 con color para estucado

Para la preparación de una suspensión de pigmentos de carbonato de calcio con una proporción de finura de más del 90% en peso $< 2 \mu\text{m}$ se empleó en un molino de bolas, utilizando Calcell[®]30, una dispersión aniónica acuosa de copolímeros a base de acrilato de n-butilo, acrilonitrilo y estireno, exenta de plastificantes y disolventes (Acronal[®]S360 D). Esta dispersión de polímeros tenía un contenido en sólidos de aprox. 50% en peso y un valor del pH de aproximadamente 8.

La cantidad de carbonato de calcio Calcell[®]30 en la suspensión ascendió a 75% en peso. Como bolas de molienda se emplearon bolas SAZ con un diámetro de 1,6 a 2,5 mm. El contenido útil del molino era de 3 l. El rendimiento era de 1,3 kW a un número de revoluciones de 450 a 1500 rpm.

Al carbonato de calcio y agua en las cantidades mencionadas en la Tabla 1 se agregó un color para estucado concentrado (68,7% en peso de contenido en sólidos). Con el fin de preparar la suspensión se agregaron a las tandas en cada caso 1% en peso de la dispersión de polímeros antes mencionada (base de cálculo: proporción de materiales de carga).

La siguiente Tabla 1 muestra el programa de ensayo:

TABLA 1

Ejemplo	Agua	Color para estucado	Material de carga Calcell [®] 30
2	500 g	0 g	1500 g
3	971 g	29 g	3000 g
4	706,5 g	43,5 g	2250 g
5	663 g	87 g	2010 g
6	619,5 g	130,5 g	1890 g
7	576 g	174 g	1320 g

La finura de los materiales empleados se determinó según el método de difracción por láser con el aparato Cilas:

Medición del carbonato de calcio bruto utilizado:

D50	4,63 μm
D100	27,83 μm
$< 1 \mu\text{m}$	15,30%
$< 2 \mu\text{m}$	30,20%

ES 2 339 573 T3

Medición del color para estucado utilizado:

D50 1,17 μm

D100 9,95 μm

< 1 μm 41,50%

< 2 μm 76,10%

Ejemplo 2

Resultaron los resultados del análisis siguiente con agua pura:

Cantidad de bolas: 2,0 l

cantidad de suspensión: 0,9 l

número de revoluciones: aprox. 1100 rpm.

Las muestras para la medición de la granulometría se tomaron al cabo de 20, 40, 60, 80, 100 ó 120 min. Durante el ensayo de molienda, el molino se refrigeró con agua.

TABLA 2

Evaluación de las mediciones con Cilas 850/1

Tiempo/min	D50/ μm	D100/ μm	< 2 $\mu\text{m}/\%$
20	1,85	8,98	53,4
40	1,70	7,97	58,2
60	1,31	5,96	73,0
80	1,13	4,48	81,9
100	1,04	4,46	84,9
120	1,20	7,84	81,6

Valores de color (aparato de medición Elrepho) del material de carga procedente de la suspensión al cabo de 120 min:

Rx = 90,3/ Ry = 90,1/ Rz = 88,8/ BGW = -1,7

Medición de la viscosidad (muestra al cabo de 120 min):

Temperatura: 20°C

Viscosímetro: Brookfield HBTD

TABLA 3

Husillo 2

Velocidad	100	50	20
indicador	2,2	1,0	0,4
viscosidad	70,4 mPa*s	64,0 mPa*s	64,0 mPa*s

ES 2 339 573 T3

Ejemplo 3

TABLA 4

Evaluación de las mediciones con Cilas 850/1

Tiempo/min	D50/ μm	D100/ μm	< 2 μm
20	1,83	8,96	53,9
40	1,52	6,97	63,2
60	1,27	6,43	72,8
80	1,09	4,97	80,3
100	1,00	4,48	84,2
120	0,97	4,47	85,3
130	0,97	3,99	86,5
140	0,97	4,43	86,1

Ejemplo 4

TABLA 5

Evaluación de las mediciones con Cilas 850/1

Tiempo/min	D50/ μm	D100/ μm	< 2 μm
20	1,81	10,0	54,3
40	1,51	8,0	64,9
60	1,27	8,0	75,0
80	1,15	7,0	80,7
100	1,08	4,96	84,1
110	1,03	4,48	85,9

Valores de color (aparato de medición Elrepho) del material de carga procedente de la suspensión al cabo de 110 min:

Rx = 92,2/ Ry = 92,0/ Rz = 90,7/ BGW = -1,6

Medición de la viscosidad (muestra al cabo de 110 min):

Temperatura: 20°C

Viscosímetro: Brookfield HBTB

ES 2 339 573 T3

TABLA 6

Husillo 2

Velocidad	100	50	20
indicador	2,0	1,1	0,4
viscosidad	64,0 mPa*s	70,4 mPa*s	64,0 mPa*s

Ejemplo 5

TABLA 7

Evaluación de las mediciones con Cilas 850/1

Tiempo/min	D50/ μm	D100/ μm	< 2 μm
20	1,94	9,96	51,1
40	1,53	7,96	64,2
60	1,32	6,94	72,7
80	1,20	7,65	77,5
100	1,08	4,97	80,6
120	0,99	3,98	87,6

Valores de color (aparato de medición Elrepho) del material de carga procedente de la suspensión al cabo de 120 min:

Rx = 92,4/ Ry = 92,2/ Rz = 90,9/ BGW = -1,6

Medición de la viscosidad (muestra al cabo de 120 min):

Temperatura: 20°C

Viscosímetro: Brookfield HBTD

TABLA 8

Husillo 2

Velocidad	100	50	20
indicador	1,7	0,8	0,3
viscosidad	54,4 mPa*s	51,2 mPa*s	48,0 mPa*s

ES 2 339 573 T3

Ejemplo 6

TABLA 9

Evaluación de las mediciones con Cilas 850/1

Tiempo/min	D50/ μm	D100/ μm	< 2 μm
20	1,77	9,96	55,5
40	1,47	8,91	65,8
60	1,26	6,95	74,5
80	1,15	4,98	80,2
100	1,06	4,96	84,3
120	1,02	4,92	86,4

Ligero residuo en el tamiz de 40 μm , formación de espuma, ligero pegado de las bolas.

Valores de color (aparato de medición Elrepho) del material de carga procedente de la suspensión al cabo de 120 min:

Rx = 91,7/ Ry = 91,6/ Rz = 90,4/ BGW = -1,4

Medición de la viscosidad (muestra al cabo de 120 min):

Temperatura: 20°C

Viscosímetro: Brookfield HBTD

TABLA 10

Husillo 2

Velocidad	100	50	20
indicador	1,3	0,6	0,3
viscosidad	41,6 mPa*s	38,4 mPa*s	48,0 mPa*s

Ejemplo 7

TABLA 11

Evaluación de las mediciones con Cilas 850/1

Tiempo/min	D50/ μm	D100/ μm	< 2 μm
20	1,72	8,96	57,2
40	1,47	7,94	67
60	1,28	5,95	74,7
80	1,21	5,46	77,7
100	1,18	5,96	77,9
120	1,02	4,95	86,3

ES 2 339 573 T3

Residuo en el tamiz de 40 μm más intenso que en el Ejemplo 6, formación más intensa de espuma y pegado más intenso de las bolas.

5 *Valores de color (aparato de medición Elrepho) del material de carga procedente de la suspensión al cabo de 120 min:*

Rx = 90,6/ Ry = 90,4/ Rz = 89,1/ BGW = -1,7

10 *Medición de la viscosidad (muestra al cabo de 120 min):*

Temperatura: 20°C

15 Viscosímetro: Brookfield HBTD

TABLA 12

Husillo 2

Velocidad	100	50	20
indicador	1,3	0,6	0,3
viscosidad	41,6 mPa*s	38,4 mPa*s	48,0 mPa*s

TABLA 13

Evaluación de las mediciones con Cilas 850/1

Tiempo/min	D50/ μm	D100/ μm	< 2 μm
20	2,14	10,96	47,4
40	1,72	8,96	57,2
60	1,36	7,92	69,9
80	1,24	7,83	76,2
100	1,16	4,98	80,3
120	1,08	4,96	84,9

55 *Valores de color (aparato de medición Elrepho) del material de carga procedente de la suspensión al cabo de 120 min:*

Rx = 92,0/ Ry = 91,8/ Rz = 90,9/ BGW = -1,2

60 *Medición de la viscosidad (muestra al cabo de 120 min):*

Temperatura: 20°C

Viscosímetro: Brookfield HBTD

ES 2 339 573 T3

TABLA 14

Husillo 2

Velocidad	100	50	20
índice de viscosidad	1,1	0,4	0,2
viscosidad	35,2 mPa*s	25,6 mPa*s	32,0 mPa*s

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de materiales de carga o pigmentos inorgánicos, modificados en la superficie, de un tamaño de grano deseado, **caracterizado** porque suspensiones de materiales de carga o de pigmentos de materiales de carga o pigmentos inorgánicos con un contenido en sólidos de 40 a 95% en peso se muelen, bajo la acción de fuerzas de compresión y de cizalladura y con el empleo de
 - (a) dispersiones de polímeros en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, referido a los materiales de carga o pigmentos, seleccionados de caucho natural, caucho sintético, resinas sintéticas y materiales sintéticos a base de poliuretano, estireno/butadieno, estireno/ácido o éster de ácido acrílico, estireno/butadieno/ácido o éster de ácido acrílico, así como acetato de vinilo/ácido o éster de ácido acrílico y
 - (b) coadyuvantes de molienda y/o agentes dispersantes, en sí conocidos, en una cantidad de más de 0,2 a 0,4% en peso (sustancia activa), referido a los materiales de carga o pigmentos,a un tamaño de grano de los materiales de carga o pigmentos de 10 a 95% de partículas < 1 μm , referido al diámetro equivalente, los agentes aglutinantes de las dispersiones de polímeros se frota sobre los materiales de carga o pigmentos y se les cubre con ello con una película.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se muelen carbonato de calcio natural y/o precipitado, caolín, silicatos y oxihidratos de aluminio sintéticos y/o naturales, dióxido de titanio, blanco satino, dolomita, mica, escamas de metales, en particular de aluminio, bentonita, rutilo, hidróxido de magnesio, yeso, silicatos estratificados, talco, silicato de calcio, así como demás rocas y tierras, o sus mezclas.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se emplean suspensiones de materiales de carga o de pigmentos con un contenido en materiales de carga o pigmentos de hasta 90% en peso, referido a la suspensión.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se emplean dispersiones de polímeros que se seleccionan de polímeros naturales y/o sintéticos con un tamaño de partículas de, en particular, 0,005 a 6 μm en fases acuosas o no acuosas.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los materiales de carga y/o pigmentos se ponen en contacto con una cantidad de 5 a 15% en peso de dispersión de polímeros (sustancia sólida), referida a la cantidad de pigmento.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los materiales de carga y/o pigmentos se ponen en contacto con poliacrilatos.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque las suspensiones de materiales de carga y/o pigmentos se ponen en contacto con una suspensión de pigmentos para estucado y/o un lodo de las aguas residuales con contenido en materiales de carga y pigmentos para estucado de las aguas residuales del estucado, instalaciones de destintado, instalaciones de clarificación internas o dispositivos de depósito de fábricas papeleras, de pinturas, adhesivos o demás fábricas.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque se emplea una suspensión de pigmentos para estucado y/o un lodo de las aguas residuales con contenido en materiales de carga y/o pigmentos para estucado con una relación de porción de fibras a porción de materiales de carga y/o pigmentos de 2 a 98% en peso hasta 98 a 2% en peso.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque se emplea una suspensión de pigmentos para estucado y/o un lodo de las aguas residuales con contenido en materiales de carga y/o pigmentos para estucado con una concentración de sólidos de 0,02 a 80% en peso, en particular de 20 a 70% en peso.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque los materiales de carga y/o pigmentos de las suspensiones se muelen a una granulometría de
 - a) 95 a 100% en peso de partículas < 20 μm y/o
 - b) 50 a 100% en peso de partículas < 2 μm , en particular 50 a 95% en peso de partículas < 2 μm , y/o
 - c) 27 a 99% en peso de partículas < 1 μm , en particular 27 a 75% en peso de partículas < 1 μm , y/o
 - d) 0,1 a 65% en peso de partículas < 0,2 μm , en particular 0,1 a 35% en peso de partículas < 0,2 μm ,en cada caso referida al diámetro equivalente.

ES 2 339 573 T3

11. Materiales de carga y/o pigmentos inorgánicos, modificados en la superficie, obtenibles según un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10.

5 12. Uso de los materiales de carga y/o pigmentos modificados en la superficie según la reivindicación 11, para la producción de pinturas de dispersión, adhesivos, revestimientos o masas para estucado para la industria papelera, en particular de masas para estucado para diferentes segmentos, tal como offset en pliegos, offset en rollos, huecogrado, cartón y papeles especiales.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

