



SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO "HÍBRIDOS DE PIGMENTOS AUTOAGLUTINANTES".

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C09C 1/02

71. SOLICITANTE OMYA INTERNATIONAL AG

DOMICILIO OFTRINGEN, SUIZA.

74. REPRESENTANTE LEGAL ALICIA LLOREDA RICAURTE
T.P. 53.215

22. BOGOTÁ, D.C. 15 MAR 2016

(FORMA P 10)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-042282- -00012-0000

Fecha: 2016-03-15 16:40:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 16-066898- -00000-0000

Fecha: 2016-03-15 16:40:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 4



No. 14-042282- -00012-0000

Fecha: 2016-03-15 16:40:26 Dep. 2020 DIR NUEVAS
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 4



No. 16-066898- -00000-0000

Fecha: 2016-03-15 16:40:26 Dep. 2020 DIR NUEVASCI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act 411 PRESENTACION Folios: 4

Trámite: 11
Evento: 378
Actuación: 851

**DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES**

1. Identificación del Trámite

- ☐ Conversión ☒ División ☐ Fusión
- ☒ Patente de Invención
☐ Patente de Modelo de Utilidad
☐ Registro de Diseño Industrial
☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del Solicitante:

Persona Natural ☐

Persona Jurídica ☒

OMYA INTERNATIONAL AG

Nombre o Denominación / Nombre o Razón Social Completa

ALICIA LLOREDA RICAURTE

Nombre Representante Legal

Tipo de Empresa

Micro ☐

Pequeña ☐

Mediana ☐

Otra ☒

Documento de Identificación

☒ C.C.

☐ C.E.

☐ NIT

☐ Otro Número

39.690.713

Nacionalidad / País de Constitución	Dirección y Domicilio del Titular	Ciudad
Suiza	Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen, Suiza.	Oftringen
Dirección Electrónica	Fax	Número Telefónico
notificacionespatentes@lloredacamacho.com	6069701	3264270

☒ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del Apoderado:

LLOREDA RICAURTE ALICIA

Apellidos y Nombre

C.C. 39.690.713

Documento de Identificación

53.215

Tarjeta Profesional

Dirección y Domicilio		Ciudad
Calle 72 No. 5-83 Piso 5º		Bogotá D.C.
Dirección Electrónica	No. Fax	Número Telefónico
notificacionespatentes@lloredacamacho.com	6069701	3264270

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general _____

4. Datos del Trámite		
CONVERSIÓN	DIVISIÓN	FUSIÓN
Expediente No. _____ De: _____ A: _____	Expediente No. 14-042.282 _____ No. Divisionales <u>1</u>	Expediente No. _____ Expediente No. _____

5. Comprobante de Pago No. <u>16-006004</u>	Fecha: <u>Enero 25, 2016</u>

6. Anexos
☒ Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la corrección y/o modificación. ☒ Poder, si fuere el caso con el que se acredita la representación ☐ Número de documento que ordena la comisión o fusión o división. ☒ Documento que contiene la conversión, división o fusión de la solicitud. ☒ Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético

7. Firma		
ALICIA LLORED A RICAURTE Nombre y apellidos C.C. 39.690.713 de Usaquén Identificación	Representante Apoderado 53.215 Tarjeta Profesional	

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 16 - 006004

Bogotá D.C., Enero 25 de 2016 - 16:21:27

RECIBIDO DE : LLOREDA & CIA. S.A.

NI 830.022.145

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	715534341	25/01/2016	6.494.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1.50005-01-01 SOLICITUDES	2205 DIVISIONAL SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN CONT. DERE	80.000.00	80.000.00
			\$80.000.00

SON: **OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-042282- -00012-0000

Fecha: 2016-03-15 16:40:26 Dep. 2020 DIR NUEVASCI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 2 4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 16-066898- -00000-0000

Fecha: 2016-03-15 16:40:26 Dep. 2020 DIR NUEVASCI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 2 4

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 25 de 2016 - 16:21:30

GD01-F09 v01 (2014-11-11)



No. 14-042282-00012-0000

Fecha: 2016-03-15 16:40:26 Dep. 2020 DIR NUEVA
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACION
Act. 851 DIVISIONAL Folios 3 4



No. 16-066898-00000-0000

Fecha: 2016-03-15 16:40:26 Dep. 2020 DIR NUEVASC
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios 3 4

4



LISTA DE CHEQUEO
ADMISIÓN A TRÁMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐
☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita una patente.

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Descripción de la invención

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita una PCT

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita Diseño industrial

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Representación gráfica de un esquema de trazado

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

HÍBRIDOS DE PIGMENTOS AUTOAGLUTINANTES

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

5 La presente invención proporciona una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes útil en aplicaciones relacionadas con papel, plásticos, pintura, concreto y/o agricultura, la cual es obtenida mediante el proceso que comprende: a) proporcionar una suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales; b) proporcionar por lo menos un aglutinante polimérico que comprende
10 por lo menos un polisacárido modificado que tiene una carboxilación de 0,4 a 2,0, y una viscosidad intrínseca de > 300 a 500 ml/g, c) mezclar el aglutinante con la suspensión acuosa y ajustar el contenido de sólidos de 45 a 95% en peso del total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa.

15

SECTOR: Industria. Procesos de preparación partículas de pigmentos autoaglutinantes en una suspensión del pigmento mineral con elevado contenido de sólidos. La suspensión de la invención es utilizada en aplicaciones relacionadas con papel, plásticos, pintura, concreto y/o agricultura.

HÍBRIDOS DE PIGMENTOS AUTOAGLUTINANTES

Los aglutinantes y los materiales minerales se encuentran entre los principales constituyentes de las pinturas y de los colores de revestimiento de papeles. Los primeros, que generalmente tienen látex como base y se manejan en forma de suspensiones o dispersiones acuosas, proporcionan la adhesión necesaria respecto de un soporte y la cohesión entre los elementos que integran los artículos a producir, tales como pintura o papel, aunque también se incluyen los fertilizantes agrícolas. Los segundos, generalmente carbonato de calcio, pueden proveer mejoras, por ejemplo, en la calidad del papel y la pintura y las propiedades en agricultura, especialmente en relación con sus propiedades ópticas. El concepto de partículas de pigmento autoaglutinantes es conocido en la industria: se refiere a partículas sólidas, distintas, formadas de material mineral y aglutinante que están unidos íntimamente entre sí. Las fuerzas internas de cohesión son tales que proveen a las partículas de pigmento autoaglutinantes de una excelente estabilidad mecánica. Tales partículas pueden ser implementadas directamente en una variedad de aplicaciones.

La implementación de partículas de pigmento autoaglutinantes previene las dificultades logísticas que presenta la manipulación de materiales minerales y aglutinantes por separado, y además evita las inoportunas interacciones físicas y químicas que se desarrollan en mezclas similares de minerales y aglutinantes.

Las partículas de pigmento autoaglutinantes son preparadas mediante un proceso que implementa por lo menos una etapa que consiste en moler materiales minerales en presencia de aglutinante, donde trituración se refiere a una operación que busca una reducción del tamaño de la partícula; los materiales minerales de las partículas de pigmento autoaglutinantes tienen un diámetro menor que el material mineral inicial utilizado para producirlas. Tales partículas de pigmento autoaglutinantes aparecen descritas en una serie de documentos, que incluyen WO 2006/008657, WO 2006/128814 y WO 2008/139292.

Sin embargo, los procesos para preparar partículas de pigmento mineral

autoaglutinantes que se conocen en la técnica se limitan a la preparación o la cotrituración de suspensiones que tienen bajo contenido de sólidos. Las suspensiones con contenidos elevados de sólidos solo podrían ser procesadas si se incorporaran los dispersantes correspondientes, como se indica, por ejemplo, en el documento EP 1 747 252, que se refiere a un método para producir rellenos o pigmentos inorgánicos de superficie modificada que tienen un tamaño de partícula buscado. Dicho método se caracteriza por el hecho de que las suspensiones de rellenos o pigmentos constituidas por rellenos o pigmentos inorgánicos se muelen hasta obtener el tamaño de partícula deseado por la acción de fuerzas de compresión y de corte valiéndose de dispersiones poliméricas en combinación con auxiliares de trituración y/o agentes dispersantes. Sin embargo, la adición de dispersantes afecta, entre otras cosas, la adsorción del aglutinante a las partículas durante la cotrituración.

Por otra parte, la preparación de suspensiones con bajo contenido de sólidos presenta el inconveniente de que es necesario concentrar el producto molido obtenido antes de su transporte hacia otros emplazamientos para su ulterior procesamiento. Durante la etapa de concentración que consume tiempo y energía, se observa con frecuencia una pérdida indeseable de aglutinante polimérico, y, por otra parte, se forman aglomerados inconvenientes. Asimismo, los procesos de la técnica conocida comúnmente producen una suspensión con un alto contenido orgánico total de la fase acuosa de la suspensión triturada.

En vista de lo anterior, para el experto en la técnica sigue siendo necesario mejorar el proceso de producción de partículas pigmentarias autoaglutinantes. Especialmente provechoso sería desarrollar un proceso para elaborar partículas de pigmento mineral autoaglutinantes que pueden aplicarse a suspensiones de pigmentos minerales con un elevado contenido de sólidos, con lo cual se evita una etapa de aumento de la concentración con el consiguiente consumo excesivo de energía y tiempo y, por ejemplo, la formación de grandes cantidades de aglomerados inoportunos.

Otro objetivo de la presente invención es el de reducir o eliminar el material

crudo aglutinante a base de fósiles para cumplir al máximo el Protocolo de Kyoto, para reducir la polución que se ocasiona en la atmósfera por el CO₂ fósil durante la combustión de los productos finales.

El Protocolo de Kyoto es un acuerdo internacional vinculado a la
5 Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático (United Nations Framework Convention on Climate Change). La característica más importante del Protocolo de Kyoto es que fija objetivos vinculantes para 37 países industrializados y la comunidad europea tendientes a reducir las emisiones de gases de invernadero (GHG, por sus siglas en inglés). Esto apunta a un promedio
10 de cinco por ciento contra los niveles de 1990 a lo largo del quinquenio que va de 2008 a 2012. El Protocolo de Kyoto fue adoptado en Kyoto, Japón, el 11 de diciembre de 1997 y entró en vigencia el 16 de febrero de 2005.

Si bien el Solicitante sabe que una solución es la aportada por la Solicitud de Patente Europea sin publicar N.º 11 160900.4 que describe un proceso para
15 preparar partículas de pigmento autoaglutinantes que comprende las etapas de: a) proporcionar una suspensión acuosa de pigmento mineral, b) proporcionar por lo menos un aglutinante polimérico, donde el aglutinante comprende por lo menos una carboximetilcelulosa con un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y con una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a 300 ml/g, c) mezclar el
20 aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a) y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea de 45 a 80% en peso, con relación al peso total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c), y la Solicitud de Patente Europea sin publicar N.º 11 160926.9 que describe un
25 proceso para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes que comprende las etapas de: a) proporcionar una suspensión acuosa de pigmento mineral, b) proporcionar por lo menos un aglutinante polimérico, donde el aglutinante comprende por lo menos un polisacárido modificado con un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y con una viscosidad intrínseca en el intervalo de 3 a
30 300 ml/g, donde el carbono del aglutinante presenta una velocidad de

transformación nuclear de ^{14}C a ^{12}C de entre 900 y 920 transformaciones por hora y por gramo de carbono en el aglutinante; c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a) y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea de
 5 45 a 80% en peso, con relación al peso total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c) hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tiene un tamaño de partícula de menos de 1 μm sea mayor al 5% en peso, con relación al peso total de las partículas de pigmento, los propósitos mencionados, y otros objetivos, son
 10 resueltos por la divulgación tal cual se presenta aquí en las reivindicaciones anexas.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se provee un proceso para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes, proceso que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) proporcionar una suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales;
- b) proporcionar por lo menos un aglutinante polimérico, donde el aglutinante comprende por lo menos un polisacárido modificado con un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y con una viscosidad
 20 intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g,
- c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a) y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida de manera que sea ≥ 45 a 95% en peso, preferiblemente de 45 a 80% en peso, con relación al peso total de la
 25 suspensión;
- d) triturar la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c).

Los inventores de la presente invención descubrieron que es posible preparar partículas de pigmento autoaglutinantes directamente en una suspensión del pigmento mineral con elevado contenido de sólidos. Esto se consigue
 30 proveyendo en una primera etapa, una suspensión acuosa de materiales

pigmentarios minerales. Asimismo, se proporciona un aglutinante específico. El aglutinante se mezcla con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales. Después de ajustar la suspensión hasta que tenga un elevado contenido de sólidos de 45 a 80% en peso, con relación al peso total de la suspensión, se tritura la suspensión para producir partículas de pigmento autoaglutinantes de tamaño de partícula deseado.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes que se puede obtener mediante el proceso de acuerdo con la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes de la invención en aplicaciones relacionadas con papel, plásticos, pintura, concreto y/o agricultura.

En las correspondientes subreivindicaciones, se definen formas de realización ventajosas del método de la invención.

De acuerdo con una forma de realización, en la etapa c), se agrega el aglutinante a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de 0,1 a 10,0% en peso, preferiblemente 0,2 a 5% en peso, más preferiblemente 0,25 a 3,0% en peso, con relación al peso total de la suspensión. De acuerdo con otra forma de realización, el aglutinante está en forma de una solución o un material seco, preferiblemente en forma de una solución acuosa con una concentración de aglutinante de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 40% en peso, más preferiblemente de 3 a 20% en peso, y mucho más preferiblemente de 4 a 10% en peso, con relación al peso total de la solución.

De acuerdo con una forma de realización, el aglutinante consiste solamente en por lo menos un polisacárido modificado. De acuerdo con otra forma de realización, el por lo menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa. De acuerdo con otra forma de realización adicional, el aglutinante está compuesto de una mezcla de dos o más tipos de polisacárido modificado, donde por lo menos uno tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g.

De acuerdo con una forma de realización, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa c) se ajusta de manera que sea de 45 a 80% en peso, preferiblemente de 45 a 60% en peso, más preferiblemente de 48 a 58% en peso, y mucho más preferiblemente de 50 a 55% en peso, con relación al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una forma de realización, los grupos carboxílicos del por lo menos un polisacárido modificado son neutralizados al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de la etapa de trituración d) o durante la etapa de trituración d), de uno o varios cationes polivalentes, donde los cationes polivalentes preferiblemente se seleccionan entre Sr^{2+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} , y mucho más preferiblemente Ca^{2+} agregados en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución. De acuerdo con otra forma de realización, los grupos carboxílicos del por lo menos un polisacárido modificado son neutralizados al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de la etapa de trituración d) o durante la etapa de trituración d), de uno o varios cationes polivalentes, formados *in situ*, mediante el agregado de un ácido, preferiblemente H_3PO_4 , o sal de reacción ácida, preferiblemente CaHPO_4 . De acuerdo con otra forma de realización adicional, los grupos carboxílicos del por lo menos un polisacárido modificado son neutralizados al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de la etapa de trituración d) o durante la etapa de trituración d), de uno o varios cationes monovalentes, donde los cationes monovalentes preferiblemente se seleccionan entre Li^+ , Na^+ , o K^+ .

De acuerdo con una forma de realización, los grupos carboxílicos del por lo menos un polisacárido modificado son neutralizados al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de la etapa de trituración d) o durante la etapa de trituración d), de una combinación de uno o más cationes polivalentes y uno o más cationes monovalentes, donde los cationes polivalentes preferiblemente se seleccionan

entre Sr^{2+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} , y mucho más preferiblemente de Ca^{2+} añadidos en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución, y donde los cationes monovalentes preferiblemente se seleccionan entre Li^+ , Na^+ , o K^+ .

De acuerdo con una forma de realización, la etapa de trituración d) se realiza hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm es mayor al 5% en peso, preferiblemente mayor al 20% en peso, más preferiblemente mayor al 60% en peso, más preferiblemente mayor al 75% en peso, y mucho más preferiblemente mayor al 85% en peso, con relación al peso total de las partículas de pigmento. De acuerdo con otra forma de realización, antes o durante o después de las etapas c) y/o d) se agrega un agente dispersante.

De acuerdo con una forma de realización, dicho material de pigmento mineral se selecciona entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, rellenos mixtos a base de carbonatos, o mezclas de estos, y donde el minerales que contienen carbonato de calcio preferiblemente comprende dolomita, y los rellenos mixtos a base de carbonatos preferiblemente se seleccionan entre calcio asociado con magnesio, arcilla, talco, mezclas de carbonato de calcio y talco, mezclas de carbonato de calcio y caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales, preferiblemente coestructuras de carbonato de calcio y talco o carbonato de calcio y dióxido de titanio o talco y dióxido de titanio. De acuerdo con una forma de realización, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural molido, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado, o una mezcla de estos.

De acuerdo con una forma de realización, el grado de carboxilación del por lo menos un polisacárido modificado está en el intervalo de 0,4 a 2,0; 0,5 a 1,8; 0,6 a 1,0; o 0,7 a 0,9. De acuerdo con otra forma de realización, el por lo menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de menos de 1, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente 320 a 450 ml/g, y más preferiblemente 330 a 350 ml/g. De acuerdo con otra forma de

realización adicional, el por lo menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de 1 o menos, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g , preferiblemente 320 a 450 ml/g , y más preferiblemente 330 a 350 ml/g .

De acuerdo con una forma de realización, la etapa de trituración d) se realiza a una temperatura de 25 a 110°C , preferiblemente de 35 a 70°C . De acuerdo con otra forma de realización la etapa de trituración d) se realiza por tandas o en forma continua, preferiblemente en forma continua.

De acuerdo con una forma de realización, la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes se usa en el proceso final húmedo de una máquina papelería, en aplicaciones relacionadas con papel para cigarrillos y/o revestimientos, como soporte para impresiones por rotograbado y/u offset y/o digitales.

De acuerdo con otra forma de realización, la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes es utilizada para reducir la exposición de las hojas de las plantas a la luz solar y UV.

A lo largo de todo este documento, el "grado de carboxilación" está especificado respecto de la cantidad total de grupos hidroxilo por unidad de monómero no modificado del polisacárido original.

El término "viscosidad intrínseca" como se emplea en el contexto de la presente invención es una medida de la capacidad de un polímero en solución para incrementar la viscosidad de la solución y se indica en ml/g .

A lo largo de todo este documento, el "tamaño de partícula" de un producto de carbonato de calcio está definido por la distribución de tamaño de sus partículas. El valor d_x representa el diámetro respecto del cual $x\%$ en peso de las partículas tienen diámetros menores a d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula en el cual el 20% en peso de todas las partículas es menor, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula en el cual el 75% en peso de todas las partículas es menor. El valor d_{50} representa, por consiguiente, el tamaño medio ponderal de la partícula, es decir que el 50% en peso de todos los gránulos es mayor o menor que este tamaño de partícula. A los efectos de la presente

invención, el tamaño de partícula se indica como el tamaño medio ponderal de partícula d_{50} , a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor d_{50} de tamaño de partícula medio ponderal de las partículas que tienen un valor d_{50} entre 0,4 y 2 μm , se puede utilizar un dispositivo Sedigraph 5120 de la compañía
5 Micromeritics, EE.UU.

Una "suspensión" o " suspensión espesa" en el contexto de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente otros aditivos, y por lo común contiene grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, es más viscosa y puede tener una densidad mayor que la del líquido del cual está
10 formada.

El proceso de la invención para preparar partículas de pigmento autoaglutinantes aporta varias ventajas importantes. En primer lugar, el proceso de la invención una muy buena adsorción del aglutinante a la superficie de la partícula. Por otra parte, la formación de agregados indeseables se ve reducida al
15 aplicarse el proceso de la invención, dado que se puede evitar una etapa ulterior de concentración debido al procesamiento de una suspensión con un elevado contenido de sólidos. Asimismo, la eficacia de la trituración resulta favorecida por el proceso de la invención.

A continuación se describirán más minuciosamente los detalles y las formas de realización preferidas del proceso de la invención. Ha de entenderse que estos
20 detalles técnicos y estas formas de realización también se aplican a la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes y su uso.

Etapas a)

En la etapa a) del proceso de acuerdo con la presente invención, se provee
25 una suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales. La suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales se consigue mezclando un material de pigmento mineral con agua.

El material de pigmento mineral que se ha de procesar de acuerdo con el proceso de la invención puede seleccionarse entre carbonato de calcio, minerales

que contienen carbonato de calcio, rellenos mixtos a base de carbonatos, o mezclas de estos.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el material de pigmento mineral es un carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser un carbonato de calcio natural molido, llamado también
5 carbonato de calcio pesado, un carbonato de calcio precipitado, llamado también carbonato de calcio liviano, un carbonato de calcio modificado, o una mezcla de estos.

"Carbonato de calcio natural molido" (GNCC por sus siglas en inglés), en el
10 contexto de la presente invención, es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, como por ejemplo piedra caliza, mármol, calcita o tiza, y procesado siguiendo un tratamiento húmedo y/o seco tal como molienda, tamización y/o fraccionamiento, por ejemplo por ciclón o clasificador.

"Carbonato de calcio modificado" (MCC por sus siglas en inglés), en el
15 contexto de la presente invención, puede referirse a un carbonato de calcio natural molido o precipitado, con una modificación de la estructura interna, o un producto de las reacciones en superficie. De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio de reacción en superficie.

20 "Carbonato de calcio precipitado" (PCC por sus siglas en inglés), en el contexto de la presente invención, es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación luego de una reacción de dióxido de carbono y piedra caliza en un medio acuoso, o por precipitación de una fuente de iones de calcio y carbonato en agua, o por precipitación de iones de calcio y carbonato, por
25 ejemplo CaCl_2 y Na_2CO_3 , fuera de la solución. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con típicos hábitos cristalinos tal como escalenohedro (S-PCC), rombohedro (R-PCC), prismático hexagonal,
30 pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbico, y prismático (P-PCC). La aragonita es una

estructura ortorrómbica con típicos hábitos cristalinos de cristales prismáticos hexagonales mellizos, así como una diversa variedad de cristales prismáticos biselados, de pirámide empinada, de hoja curva, delgados y alargados, de árbol ramificado, y de forma coralina o agusanada.

5 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el mineral que contiene carbonato de calcio comprende dolomita.

De acuerdo con una forma de realización preferida, los rellenos mixtos a base de carbonatos se seleccionan entre calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, materias diversas tales como arcilla o talco o análogos o
10 derivados, y mezclas de estos rellenos, tales como por ejemplo, carbonato de calcio y talco o mezclas de carbonato de calcio y caolín o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o coestructuras de minerales tales como carbonato de calcio y talco o dióxido de titanio y talco o carbonato de calcio-dióxido de titanio.

15 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales tiene un contenido de sólidos de 50 a 90% en peso, preferiblemente de 55 a 80% en peso, más preferiblemente de 60 a 75% en peso, y mucho más preferiblemente de 65 a 70% en peso, con relación al peso total de la suspensión.

20 Etapas b)

En la etapa b) del proceso de acuerdo con la presente invención, se provee por lo menos un aglutinante polimérico, donde el aglutinante comprende por lo menos un polisacárido modificado, con un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y con una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g.

25 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el aglutinante está compuesto de una mezcla de dos o más tipos de polisacárido modificado, donde por lo menos uno tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g.

30 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el

polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0, preferiblemente de 0,5 a 1,8, más preferiblemente de 0,6 a 1,0, y mucho más preferiblemente de 0,7 a 0,9.

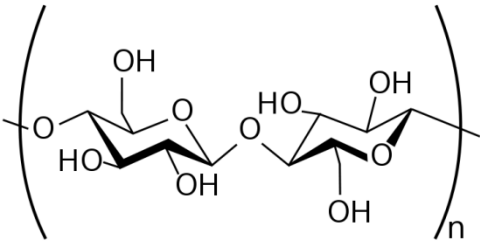
De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, la viscosidad intrínseca del por lo menos un polisacárido modificado está en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente 320 a 450 ml/g, y más preferiblemente de 330 a 350 ml/g.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polisacárido modificado tiene un grado de carboxilación de menos de 1, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de > 300 a 500 ml/g, preferiblemente 320 a 450 ml/g, y más preferiblemente 330 a 350 ml/g.

Los polisacáridos son estructuras poliméricas de carbohidratos, formadas por unidades de repetición (por lo menos 10) unidas entre sí por enlaces glicosídicos. Estas estructuras pueden ser lineales, aunque también pueden contener distintos grados de ramificación. Los polisacáridos pueden contener asimismo ligeras modificaciones de la unidad de repetición. Ejemplos de polisacáridos son almidón, celulosa o glicógeno, pero también los polisacáridos estructurales tales como la celulosa y la quitina.

"Polisacáridos modificados", en el contexto de la presente invención, son polisacáridos donde por lo menos una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada. Además, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehído.

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



donde una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada y "n" está indirectamente representado por la viscosidad intrínseca.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polisacárido modificado es carboximetilcelulosa (CMC).

La carboximetilcelulosa (CMC) puede prepararse a partir de celulosa por
5 reacción con ácido monocloroacético en presencia de soda cáustica para formar la sal sódica de carboximetilcelulosa. Cada unidad de repetición de D-glicosa contiene tres grupos hidroxilo capaces de eterificación, para conseguir una densidad de carga máxima de tres grupos carboxílicos por unidad de monómero (es decir, un grado de sustitución de tres).

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

El polisacárido modificado puede ser provisto en forma de solución o
15 material seco. De acuerdo con una forma de realización preferida, el polisacárido modificado está en forma de una solución acuosa.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el aglutinante está en forma de una solución acuosa con una concentración de aglutinante de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 40% en peso, más
20 preferiblemente de 3 a 20% en peso, y mucho más preferiblemente de 4 a 10% en peso, con relación al peso total de la solución. La solución de polisacáridos modificados puede ser concentrada, por ejemplo, por ultrafiltración o secado térmico. Un polisacárido modificado seco es producido preferiblemente por secado térmico, más preferiblemente por secado por pulverización, y tiene un contenido
25 de sólidos de más del 90% en peso, y preferiblemente de 95 a 99,9% en peso, con relación al peso total del polisacárido modificado.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el aglutinante consiste solo en por lo menos un polisacárido modificado, preferiblemente carboximetilcelulosa.

30 Etapas c)

En la etapa c) del proceso de acuerdo con la presente invención, el aglutinante de la etapa b) se mezcla con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a). El contenido de sólidos de la suspensión obtenida, si está por debajo de 45% en peso, se ajusta para que sea ≥ 45 a 95% en peso, preferiblemente de 45 a 80% en peso, con relación al peso total de la suspensión.

El contenido de sólidos de la suspensión se puede ajustar mediante los métodos que la persona capacitada en la técnica conoce. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión acuosa que comprende material mineral, la suspensión puede ser deshidratada parcial o totalmente mediante un proceso de filtración, centrifugación o evaporación. Como alternativa, se puede añadir agua al material mineral sólido (por ejemplo producido por filtración) hasta alcanzar el contenido de sólidos deseado.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión que se ha de moler durante la etapa d) se ajusta de manera que sea de 45 a 80% en peso, preferiblemente de 45 a 60% en peso, más preferiblemente de 48 a 58% en peso, y mucho más preferiblemente de 50 a 55% en peso, con relación al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, en la etapa c), el aglutinante es agregado a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de 0,1 a 10,0% en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,2 a 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,25 a 3,0% en peso, con relación al peso total de la suspensión.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, los grupos carboxílicos del por lo menos un polisacárido modificado son neutralizados al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de la etapa de trituration d) o durante la etapa de trituration d), de uno o varios cationes monovalentes. Preferiblemente, los cationes monovalentes se seleccionan entre Li^+ , Na^+ y K^+ . Los cationes monovalentes pueden ser incorporados en forma de una solución acuosa,

suspensión o polvo, y preferiblemente en forma de una solución.

Los inventores descubrieron que la adición de cationes polivalentes a la suspensión aporta ventajas adicionales y especialmente favorece las propiedades de adsorción del aglutinante que comprende polisacárido modificado a la superficie del mineral. Los cationes polivalentes pueden ser incorporados durante la preparación del polisacárido modificado, el proceso de ajuste del peso molecular y/o durante el proceso de trituración de acuerdo con la etapa d). Los cationes polivalentes también pueden formarse *in situ*, por ejemplo, agregando un ácido o sal de reacción ácida. Se pueden agregar cationes polivalentes en lugar de cationes monovalentes o en combinación con cationes monovalentes.

De acuerdo con una forma de realización, los grupos carboxílicos del por lo menos un polisacárido modificado son neutralizados al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de la etapa de trituración d) o durante la etapa de trituración d), de uno o varios cationes polivalentes. Preferiblemente, los cationes multivalentes se seleccionan entre Sr^{2+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} , y mucho más preferiblemente de Ca^{2+} agregados en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución.

Los cationes polivalentes pueden ser incorporados en una cantidad correspondiente a 0,1 a 5% en peso, preferiblemente 2 a 3% en peso, con relación al peso total de la sal de CMC seca parcial o completamente neutralizada. Se puede agregar el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en una cantidad de 50 a 500 ppm, con relación al peso total de los sólidos pigmentarios secos en la suspensión acuosa de material mineral, preferiblemente en una cantidad de 200 a 300 ppm.

Los cationes polivalentes pueden agregarse en forma de una solución acuosa, suspensión o polvo, y preferiblemente en forma de una suspensión.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, los grupos carboxílicos del por lo menos un polisacárido modificado son neutralizados al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de la etapa de trituración d) o durante la etapa de trituración d), de uno o varios cationes polivalentes, formados *in situ*, mediante el

agregado de un ácido o sal de reacción ácida. Preferiblemente, el ácido es H_3PO_4 o una sal de reacción ácida de dicho ácido tal como Na_2HPO_4 , preferiblemente CaHPO_4 .

El H_3PO_4 o sal de reacción ácida de este puede ser añadido en una
5 cantidad de 50 a 500 ppm, con relación al peso total de los sólidos pigmentarios secos en la suspensión acuosa de material mineral, preferiblemente en una cantidad de 200 a 400 ppm, en forma de una solución o suspensión acuosa.

De acuerdo con una forma de realización representativa de la presente invención, los grupos carboxílicos del por lo menos un polisacárido modificado son
10 neutralizados al menos parcialmente mediante la adición a la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales antes de la etapa de trituración d) o durante la etapa de trituración d), de una combinación de uno o varios cationes polivalentes y uno o varios cationes monovalentes, donde los cationes polivalentes preferiblemente se seleccionan entre Sr^{2+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} , y mucho más
15 preferiblemente de Ca^{2+} añadidos en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspensión y/o solución, y donde los cationes monovalentes preferiblemente se seleccionan entre Li^+ , Na^+ , o K^+ .

Etapas d)

En la etapa d) del proceso de acuerdo con la presente invención, la
20 suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c) es triturada.

De acuerdo con una forma de realización, el medio acuoso de la suspensión que se ha de triturar tiene un pH de 7 a 12, preferiblemente de 8 a 11, y más preferiblemente de 8,5 a 10,5.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente
25 invención, el contenido de sólidos de la suspensión que se ha de triturar durante la etapa d) se ajusta de manera que sea de 45 a 80% en peso, preferiblemente de 45 a 60% en peso, más preferiblemente de 48 a 58% en peso, y mucho más preferiblemente de 50 a 55% en peso, con relación al peso total de la suspensión.

El proceso de trituración puede conducirse mediante cualquiera de las
30 técnicas y equipos de trituración que el experto en la técnica de la trituración en

húmedo conoce muy bien. La etapa de trituración puede ser llevada a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones tales que la refinación es producto principalmente de los impactos contra un cuerpo secundario, es decir en uno o varios de los siguientes: un molino de bolas, un
5 molino de rodillos, un molino de vibración, un molino de impactos centrífugo, un molino de esferas vertical, un molino de atrición, o algún otro equipo similar que la persona capacitada en la técnica conoce. La etapa de trituración d) puede ser llevada a cabo por tandas o en forma continua, preferiblemente en forma continua.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la etapa
10 de trituración d) se realiza a una temperatura de 25 a 110°C, preferiblemente de 37 a 70°C.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el proceso de la invención no comprende el uso o agregado de un agente dispersante durante la trituración.

15 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, se agrega un agente dispersante antes, durante, o después de las etapas c) y/o d) del proceso.

De acuerdo con otra forma de realización adicional, optativa, de la presente invención, antes, durante, o después de las etapas c) y/o d) del proceso, se
20 agrega un reticulador para grupos carboxilo e hidroxilo tal como carbonado de amonio y zirconio.

De acuerdo con una forma de realización, el proceso de la invención puede generar directamente una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes con alto contenido de sólidos. En realidad, el proceso de la invención permite
25 eliminar una etapa concentración obligatoria.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes que se puede obtener mediante el proceso de acuerdo con la presente invención. Dicha suspensión tiene un elevado contenido de sólidos de partículas de pigmento mineral
30 autoaglutinantes, y preferiblemente carece de agentes estabilizantes y/o

dispersantes.

De acuerdo con una tercera forma de realización, el proceso de la invención exhibe una trituración más eficaz, es decir, se requiere menos energía para obtener el mismo tamaño de partícula.

5 Las partículas de pigmento autoaglutinantes obtenidas mediante el proceso de la invención pueden tener un valor d_{50} de 0,05 a 15 μm , de 0,1 a 10 μm , de 0,5 a 5; o de 0,4 a 2 μm . El valor d_{50} es determinado usando un Sedigraph 5120 para el valor d_{50} entre 2 y 0,4 μm y un equipo Malvern Laser Mastersizer para el valor d_{50} entre 2 y 15 μm y el valor d_{50} entre 0,05 y 0,4 μm .

10 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la etapa de trituración d) se realiza hasta que la fracción de partículas de pigmento autoaglutinantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 1 μm es mayor al 5% en peso, preferiblemente mayor al 20% en peso, más preferiblemente mayor al 60% en peso, más preferiblemente mayor al 75% en peso, y mucho más
15 preferiblemente mayor al 85% en peso, con relación al peso total de partículas de pigmento, según mediciones con un equipo Sedigraph 5120.

Las propiedades mecánicas optimizadas, reflejadas por una muy buena adhesión del aglutinante a la superficie de las partículas minerales, permiten usar las partículas de pigmento autoaglutinantes de la invención en diversas
20 aplicaciones, por ejemplo, aplicaciones en papel. Además también, las buenas propiedades adhesivas (efecto de unión entre partículas) proveen propiedades benéficas en tales aplicaciones.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la suspensión de partículas de pigmentos autoaglutinantes que se obtiene con el
25 proceso de la invención es usada en aplicaciones relacionadas con papel, plásticos, pintura, concreto y/o agricultura. De acuerdo con una forma de realización representativa de la presente invención, la suspensión de partículas autoaglutinantes que se obtiene con el proceso de la invención es usada en aplicaciones relacionadas con el papel, por ejemplo, en el proceso final húmedo
30 de una máquina papelera, preferiblemente en aplicaciones de papel para

cigarrillos y/o de revestimiento, o preferiblemente como soporte para impresiones por rotograbado y/u offset y/o digitales. Más preferiblemente, la suspensión de partículas autoaglutinantes que se obtiene con el proceso de la invención es usada en papel en el proceso final húmedo para la producción de papel SC y/o
5 papel para fotocopidora. Otra aplicación es el revestimiento de hojas de árboles y/u hojas de plantas para reducir la exposición a la luz solar y UV de la superficie foliar.

Ha de entenderse que las formas de realización ventajosas que se acaban de describir con respecto al método de la invención para elaborar partículas de pigmento autoaglutinantes pueden usarse a la vez para preparar o definir la
10 suspensión de la invención y su uso. En otras palabras, las formas de realización preferidas descritas hasta aquí y todas las combinaciones de estas formas de realización también pueden aplicarse a la suspensión de la invención y su uso.

El alcance y el interés de la invención serán mucho mejor comprendidos sobre la base de los ejemplos siguientes cuya finalidad es la de ilustrar determinadas formas de realización de la invención y no son en absoluto limitativos.

EJEMPLOS

Métodos y Materiales

20 En las secciones siguientes de la memoria, se describen los materiales y los métodos de medición implementados en los ejemplos.

Viscosidad de Brookfield

La viscosidad de Brookfield de la suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes fue medida después de una hora de producción y después de un
25 minuto de agitación a temperatura ambiente, a 100 rpm, por medio de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con un eje apropiado.

Tamaño de partícula

La distribución de partículas de las partículas de pigmento autoaglutinantes fue medida con un instrumento Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics,
30 EE.UU. La persona con capacitación en la técnica conoce el método y el

instrumento que se utilizan habitualmente para determinar el tamaño de los gránulos de los rellenos y pigmentos. La medición se realizó en una solución acuosa que comprendía 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras fueron dispersadas por medio de una agitadora de alta velocidad y supersonido.

5 Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

El contenido de sólidos de la suspensión (también denominado "peso en seco") fue determinado con un aparato para análisis de humedad Moisture Analyser HR73 de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con la siguiente configuración: temperatura de 120°C, desactivación automática 3, secado estándar, 5 a 20 g de suspensión.

10 Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca fue determinada con un sistema Schott AVS 370. Las muestras fueron disueltas en una solución 0,2 M de NaCl, y a continuación se ajustó el pH a 10 con NaOH. Las mediciones fueron conducidas a 25°C con un capilar tipo 0a y corregidas usando la corrección Hagenbach.

15 Grado de carboxilación

El grado de carboxilación fue determinado por titulación conductométrica de acuerdo con Katz *et al.* "The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps" (Svensk Paperstidn., 1984, 6, pp. 48–53).

20 Medición del índice de blancura (R457) y amarillez

El índice de blancura y amarillez fue determinado de acuerdo con la norma TAPPI T452 / ISO 247. El brillo fue determinado de acuerdo con DIN 54 502 / TAPPI 75.

Rugosidad de PPS según ISO 8791-4

25 La forma geométrica de una superficie de papel es definida como la desviación respecto del nivel muerto ideal. Cuanto más se acerca la superficie al nivel ideal, más suave es el papel. El método de medición (PPS) se basa en la medición de la fuga de aire entre la superficie del papel y un cabezal de medición uniforme. En el caso de la rugosidad de PPS, se mide la profundidad de los poros

mediante un círculo definido. Cuanto más alto es el valor medido, “más rugosa” es la superficie del papel.

1. **Evaluación de las propiedades autoaglutinantes de las partículas de pigmento obtenidas con la presente invención**

Prueba de trituración de tabletas

Esta evaluación tiene como objetivo la medición del poder autoaglutinante de un pigmento. Es una medición de la fuerza que se necesita para triturar tabletas formadas a partir de las suspensiones espesas de pigmentos autoaglutinantes.

Para demostrar la pertinencia del carácter autoaglutinante de las partículas pigmentarias obtenidas de tal modo, se formularon las tabletas por medio de un proceso de filtración por membranas. En este sentido, se usó un aparato del tipo prensa de filtro de alta presión, fabricado con un tubo de acero hueco. Dicho tubo está cerrado en la parte superior por una tapa y contiene la membrana de filtración en la parte inferior.

Se introdujo un volumen de 80 ml de la suspensión obtenida en los Ejemplos 1 a 5, en el tubo de la prensa de filtro de alta presión. Entonces se aplicó una presión constante de 15 bar, lo cual permitió eliminar el agua a través del filtro de membrana, hasta obtener una tableta de 20 mm de espesor.

Las tabletas producidas fueron secadas entonces a una temperatura de 60 °C durante 2 días.

El dispositivo y el método utilizados están descriptos detalladamente en el documento titulado "Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity" (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, pp. 91-102).

Las tabletas de partículas pigmentarias sólidas, casi cilíndricas, fueron trituradas entonces usando un molino de discos (Jean Wirtz, Phoenix 4000) en forma de muestras discoidales de un diámetro de 2,0 – 2,1 cm y un espesor de 0,6 – 0,7 cm. Este procedimiento aparece descripto en el documento titulado "Fluid

transport into porous coating structures: some novel findings" (Tappi Journal, 83 (5), 2000, pp. 77-78).

Las muestras así obtenidas pasaron por una prueba de resistencia a la trituración sobre una máquina de tensión Zwick-Roell con una unidad de control
5 WN158988, usando un sistema de rodillo/plano (con un extremo semiesférico). La fuerza de la celda fue de 20 kN.

Las muestras fueron trituradas a una velocidad de 3 mm/min¹ a lo largo de 10 mm. Se registró la fuerza máxima necesaria para triturar la tableta. Los resultados relativos a los Ejemplos 1 a 5 están enumerados en la Tabla 1.

10 **Ejemplo 1 – Ejemplo comparativo**

Las partículas de pigmento de este ejemplo son de circulación comercial, como la Hydrocarb 90 – ME de Omya. El producto es en forma de una suspensión espesa de un CaCO₃ natural y tiene un contenido de sólidos de 78,0% en peso.

La distribución de tamaños de partícula del material de pigmento mineral,
15 medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 90% en peso fue inferior a 2 µm, 65% en peso fue inferior a 1 µm, y 15% en peso fue inferior a 0,2 µm.

La prueba de trituración de tabletas registró una fuerza máxima F_{máx} de 256 N.

Ejemplo 2 – Ejemplo de la invención

20 Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega con una fineza correspondiente a un valor d₅₀ de 42 a 48 µm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (comercializada por Sigma Aldrich, N.º 419273) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 327 ml/g, y
25 el grado de sustitución fue de 0,7.

El CaCO₃ natural fue usado en forma de torta de filtro con un contenido de sólidos de 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido de sólidos de 50,0% en peso mediante la adición de 2,0% en peso de una solución al 4,7% de la carboximetilcelulosa
30 anterior.

La trituración en húmedo de la suspensión fue realizada en agua corriente (15 °dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando esferas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de 0,6 μm .

5 La distribución de tamaños de partícula del material de pigmento mineral, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 95% en peso fue inferior a 2 μm , 75% en peso fue inferior a 1 μm , y 13% en peso fue inferior a 0,2 μm .

La prueba de trituración de tabletas registró una fuerza máxima $F_{\text{máx}}$ de 1300 N.

10 **Ejemplo 3 – Ejemplo de la invención**

Se empleó un CaCO_3 natural de Noruega con una fineza correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (comercializada por Sigma Aldrich, N.º 419281) como aglutinante polimérico.

15 La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 460 ml/g, y el grado de sustitución fue de 1,2.

El CaCO_3 natural fue usado en forma de torta de filtro con un contenido de sólidos de 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido de sólidos de 45,0% en peso, mediante la
20 adición de 2,0% en peso de una solución al 2,5% de la carboximetilcelulosa anterior.

La trituración en húmedo de la suspensión fue realizada en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando esferas de silicato de
25 zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de 0,6 μm .

La distribución de tamaños de partícula del material de pigmento mineral, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 95% en peso fue inferior a 2 μm , 75% en peso fue inferior a 1 μm , y 13% en peso fue inferior a 0,2 μm .

La prueba de trituración de tabletas registró una fuerza máxima $F_{\text{máx}}$ de 970
30 N.

Ejemplo 4 – Ejemplo de la invención

Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega con una fineza correspondiente a un valor *d*₅₀ de 42 a 48 μm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (comercializada por Sigma Aldrich, N.º 419311) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 460 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

El CaCO₃ natural fue usado en forma de torta de filtro con un contenido de sólidos de 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una suspensión espesa con un contenido de sólidos de 45,0% en peso, mediante la adición de 2,0% en peso de una solución al 2,5% de la carboximetilcelulosa anterior.

La trituración en húmedo de la suspensión fue realizada en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando esferas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor *d*₅₀ de 0,6 μm.

La distribución de tamaños de partícula del material de pigmento mineral, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 95% en peso fue inferior a 2 μm, 75% en peso fue inferior a 1 μm, y 13% en peso fue inferior a 0,2 μm.

La prueba de trituración de tabletas registró una fuerza máxima *F*_{máx} de 2663 N.

Tabla 1: Resultados de las pruebas de trituración de tabletas

Ejemplo		Comentario	<i>F</i> _{máx} [N]
1	Comparativo	Cotrituración con Poliacrilato	256
2	De la invención	Cotrituración con CMC (327 ml/g; 0,7)	1300
3	De la invención	Cotrituración con CMC (460 ml/g; 1,2)	970
4	De la invención	Cotrituración con CMC (460 ml/g; 0,7)	2663

De los resultados enumerados en la Tabla 1, se desprende claramente que las partículas de pigmento obtenidas por la presente invención muestran un poder autoaglutinante mucho mejor, en comparación con las partículas de pigmento que se prepararon con idéntico proceso pero usando otro aglutinante polimérico, a saber un aglutinante de poliacrilato.

2. **Evaluación de las propiedades de resistencia mecánica de papel que contiene el pigmento autoaglutinante de acuerdo con la presente invención**

10 **Preparación y evaluación de las hojas de ensayo**

El estudio de las hojas de ensayo y la consiguiente evaluación de las propiedades de resistencia mecánica del papel es una medición de la capacidad del pigmento autoaglutinante para unirse a otras superficies tales como las fibras celulósicas.

15 Se usó 85% de pulpa termomecánica (TMP, por sus siglas en inglés) y pulpa de pino Kraft (15%) refinada a 27 °SR (Schopper-Riegler) para el estudio de las hojas de ensayo. La mezcla de pulpa termomecánica y pulpa de pino Kraft tuvo 80 °SR. Se diluyeron 60 g de mezcla de pulpa (seca) en 10 dm³ de agua corriente, y luego se agregó el relleno. El relleno era una mezcla de 25% de Intramax 50
20 (Clay, comercializada por Imerys International Ltd, R.U.) y 75% de los productos descritos en los Ejemplos 5, 6 o 7. La suspensión fue agitada durante 30 minutos. A continuación, se agregó 0,06% (respecto del peso en seco) de una poliacrilamida (Polymin 1530, comercializada por BASF, Ludwigshafen, Alemania) como facilitador de la retención y se formaron hojas de ensayo de 52 g/m² usando
25 el formador de hojas de ensayo Rapid-Köthen. Cada hoja de ensayo fue secada empleando el secador Rapid-Köthen. El relleno contenido en las hojas de ensayo fue determinado quemando un cuarto de una hoja de ensayo seca en un horno de mofla calentado a 570 °C. Terminada la incineración, el residuo fue transferido a un desecador y se lo dejó enfriar. Al alcanzar la temperatura ambiente, se midió el
30 peso del residuo y se relacionó la masa con el peso medido inicialmente del cuarto

de hoja de ensayo seca. El relleno contenido en los Ejemplos 6 – 8 fue de 41 – 42%.

Las hojas de ensayo fueron prensadas con una calandria Voith hasta una rugosidad de PPS de 0,95 – 1,05.

5 Las propiedades de resistencia mecánica de las hojas de ensayo fueron caracterizadas por el índice de tracción y el enlace interno de acuerdo con ISO 1924-2 y SCAN-P80:98 / TAPPI T541, respectivamente, después de haberse secado las hojas de ensayo. Los resultados relativos a las propiedades de resistencia mecánica de los papeles sometidos a ensayo están enumerados en la
10 Tabla 2.

Ejemplo 5 – Ejemplo comparativo

Las partículas de pigmento usadas en este ejemplo son de circulación comercial como la Hydrocarb HO – ME de Omya. El producto es en forma de una suspensión espesa de un CaCO₃ natural y tiene un contenido de sólidos de 65,0%
15 en peso.

La distribución de tamaños de partícula del material de pigmento mineral, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 85% en peso fue inferior a 2 µm, 60% en peso fue inferior a 1 µm, y 20% en peso fue inferior a 0,2 µm.

El índice de tracción medido de la hoja de ensayo preparada con las
20 partículas de pigmento obtenidas en este ejemplo fue de 17 Nm/g, y el enlace interno medido fue de 560 kPa.

Ejemplo 6 – Ejemplo comparativo

Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega con una fineza correspondiente a un valor *d*₅₀ de 42 a 48 µm como material de pigmento mineral, y una
25 carboximetilcelulosa (CMC) como aglutinante polimérico. La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 179 ml/g, y el grado de sustitución fue de 1,2.

Preparación de aglutinante de carboximetilcelulosa (CMC)

Se disolvieron 214 g de CMC de circulación comercial (de ACROS
30 Organics) con un *M*_w de 250 000 g/mol, un grado de carboxilación de 1,2, y una

viscosidad intrínseca de 774 ml/g, en 2460 ml de agua y se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. A continuación de esto, se calentó la solución a 80°C, y se agregaron 800 µl de una solución al 30% en peso de H₂O₂ en gotas. Transcurridas 5 h, se agregaron 60 µl de dicha solución de H₂O₂ en gotas. A continuación se
5 volvieron a agregar 2 veces, 60 µl de dicha solución de H₂O₂ en gotas en intervalos de 1,5 h. Por último, la solución fue agitada durante otra 1,5 h a 80°C. La CMC aglutinante obtenida tuvo una viscosidad intrínseca de 179 ml/g y un pH de 7.

Se preparó una suspensión espesa con un contenido de sólidos de 60% en peso mediante la adición de 2% en peso de la CMC aglutinante preparada en
10 forma de una solución al 9,9% en peso en agua a la suspensión de material de pigmento mineral.

La trituración en húmedo de la suspensión fue realizada en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando esferas de silicato de
15 zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de 0,8 µm.

La distribución de tamaños de partícula del material de pigmento mineral, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 90% en peso fue inferior a 2 µm, 65% en peso fue inferior a 1 µm, y 20% en peso fue inferior a 0,2 µm.

El índice de tracción medido de la hoja de ensayo preparada con las
20 partículas de pigmento obtenidas en este ejemplo fue de 23 Nm/g, y el enlace interno medido fue de 610 kPa.

Ejemplo 7 – Ejemplo de la invención

Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega con una fineza correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 µm como material de pigmento mineral, y se usó una
25 carboximetilcelulosa (CMC) (comercializada por Sigma Aldrich, N.º 419273) como aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la CMC fue de 327 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

El CaCO₃ natural fue usado en forma de torta de filtro con un contenido de
30 sólidos de 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una

suspensión espesa con un contenido de sólidos de 50,0% en peso mediante la adición de 2,0% en peso de una solución al 4,7% de la carboximetilcelulosa anterior.

La trituration en húmedo de la suspensión fue realizada en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando esferas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro, hasta alcanzar un valor d_{50} de 0,6 μm .

La distribución de tamaños de partícula del material de pigmento mineral, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 95% en peso fue inferior a 2 μm , 75% en peso fue inferior a 1 μm , y 13% en peso fue inferior a 0,2 μm .

El índice de tracción medido de la hoja de ensayo preparada con las partículas de pigmento obtenidas en este ejemplo fue de 25 Nm/g, y el enlace interno medido fue de 630 kPa.

Tabla 2: Propiedades de resistencia mecánica para los papeles evaluados

Ejemplo		Comentario: Aglutinante polimérico (viscosidad intrínseca; grado de carboxilación)	Índice de tracción [Nm/g]	Enlace interno [kPa]
6	Comparativo	Cotrituración con Poliacrilato	17	560
7	Comparativo	Cotrituración con CMC (179 ml/g; 1,2)	23	610
8	De la invención	Cotrituración con CMC (327 ml/g; 0,7)	25	630

De la Tabla 2 se entiende claramente que los pigmentos autoaglutinantes preparados según el proceso de la invención demuestran una mejor capacidad para fijarse a otras superficies como, por ejemplo, las fibras celulósicas. Esto queda probado por el índice de tracción del Ejemplo de la invención 8 (25 Nm/g), que es más alto que los índices de tracción de los Ejemplos comparativos 6 (17 Nm/g) y 7 (23 Nm/g). Además de esto, el enlace interno del Ejemplo de la

invención 8 (630 kPa) también es más elevado que el enlace interno de los Ejemplos comparativos 6 (560 kPa) y 7 (610 kPa).

3. Eficacia de la molienda

5 Los siguientes ejemplos tienen la finalidad de demostrar la eficacia de la molienda del proceso inventivo de la presente invención.

Ejemplo 8 – Ejemplo comparativo

Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega con una fineza correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 µm como material de pigmento mineral, y una
10 carboximetilcelulosa (CMC) (comercializada por CP Kelco, Atlanta, EE.UU., con la marca Finnfix 5) como aglutinante polimérico. La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 118 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

El CaCO₃ natural fue usado en forma de torta de filtro con un contenido de sólidos de 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una
15 suspensión espesa con un contenido de sólidos de 50,0% en peso mediante la adición de 2,0% en peso de una solución al 4,7% de la carboximetilcelulosa anterior.

La trituración en húmedo de la suspensión fue realizada en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un
20 volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando esferas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro. La recirculación se realizó seis veces.

La distribución de tamaños de partícula de las partículas obtenidas tras haber pasado seis veces por el molino, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 97% en peso fue menor de 2 µm, 68% en peso fue menor de 1 µm, y el
25 d_{50} fue de 0,8 µm.

Ejemplo 9 – Ejemplo de la invención

Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega con una fineza correspondiente a un valor d_{50} de 42 a 48 µm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (comercializada por Sigma Aldrich, N.º 419273) como
30 aglutinante polimérico.

La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 327 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

El CaCO₃ natural fue usado en forma de torta de filtro con un contenido de sólidos de 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una
5 suspensión espesa con un contenido de sólidos de 50,0% en peso mediante la adición de 2,0% en peso de una solución al 4,7% de la carboximetilcelulosa anterior.

La tritución en húmedo de la suspensión fue realizada en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un
10 volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando esferas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro. La recirculación se realizó seis veces.

La distribución de tamaños de partícula de las partículas tras haber pasado seis veces por el molino, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 98% en peso fue menor de 2 µm, 87% en peso fue menor de 1 µm, y el d₅₀ fue de 0,5 µm.

15 **Ejemplo 10 – Ejemplo de la invención**

Se empleó un CaCO₃ natural de Noruega con una fineza correspondiente a un valor d₅₀ de 42 a 48 µm como material de pigmento mineral, y se usó una carboximetilcelulosa (comercializada por Sigma Aldrich, N.º 419311) como aglutinante polimérico.

20 La viscosidad intrínseca de la carboximetilcelulosa (CMC) fue de 460 ml/g, y el grado de sustitución fue de 0,7.

El CaCO₃ natural fue usado en forma de torta de filtro con un contenido de sólidos de 70,0% en peso. A partir de esta torta de filtro, se preparó una
25 suspensión espesa con un contenido de sólidos de 45,0% en peso mediante la adición de 2,0% en peso de una solución al 2,5% de la carboximetilcelulosa anterior.

La tritución en húmedo de la suspensión fue realizada en agua corriente (15° dH) en un molino de atrición vertical (Dynomill®, Bachofen, Suiza) con un
30 volumen de 0,6 litros en un modo de recirculación, usando esferas de silicato de zirconio de 0,6 a 1,0 mm de diámetro. La recirculación se realizó seis veces.

La distribución de tamaños de partícula de las partículas tras haber pasado seis veces por el molino, medida en un Sedigraph 5120, fue la siguiente: 99% en peso fue menor de 2 μm , 85% en peso fue menor de 1 μm , y el d_{50} fue de 0,5 μm .

5 A partir de los resultados obtenidos con esta prueba, es evidente que el proceso de la invención proporciona una fracción mucho mayor de partículas que son más finas que 1 μm (concretamente 87% en peso y 85% en peso, respectivamente), en comparación con el Ejemplo comparativo (68% en peso). Esto también lo confirma un d_{50} de 0,5 μm en los Ejemplos de la invención, en comparación con el d_{50} de 0,8 μm del Ejemplo comparativo.

REIVINDICACIONES

1. Suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes, que se obtiene con el proceso que comprende las siguientes etapas:
- 5
- a) proporcionar una suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales; en donde dicho material mineral pigmentario se selecciona de entre carbonato de calcio, minerales que contienen carbonato de calcio, rellenos mixtos a base de carbonatos, o mezclas de estos,
- 10
- b) proporcionar por lo menos un aglutinante polimérico, donde el aglutinante comprende por lo menos un polisacárido modificado que tiene un grado de carboxilación en el intervalo de 0,4 a 2,0 y que tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de >300 a 500 ml/g,
- 15
- c) mezclar el aglutinante de la etapa b) con la suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales de la etapa a) y ajustar el contenido de sólidos de la suspensión obtenida para que sea ≥ 45 a 95% en peso, preferiblemente de 45 a 80% en peso, con relación al peso total de la suspensión;
- 20
- d) moler la suspensión acuosa de materiales minerales de la etapa c), donde en la etapa c) el aglutinante es agregado a la suspensión acuosa de pigmento mineral en una cantidad de 0,1 a 10,0% en peso con relación al peso total de la suspensión.

(21) No. de solicitud:				(51) Int Cl: C09C 1/02	
(22) Fecha de solicitud: 27-02-14				(71) Solicitante(s): OMYA INTERNATIONAL AG	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País	(72) Inventor(es): GANTENBEIN, Daniel; SCHOELKOPF, Joachim y GANE, Patrick A. C.	
	11179572.0	31-08-11	EP		
	61/531,667	07-09-11	US		
				(74) Apoderado: ALICIA LLOREDA RICAURTE	
(85)	Fecha límite inicio fase nacional: 28-03-14			(87) Publicación internacional	
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT			Fecha: 07-03-13	
	Fecha de presentación de la solicitud: 22-08-12			No. publicación: WO 2013/030178 A1	
	No. de solicitud: PCT/EP2012/066658				
(54) Título: "HÍBRIDOS DE PIGMENTOS AUTOAGLUTINANTES"					

Resumen - Reivindicación(es):

Resumen.-

La presente invención proporciona una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes útil en aplicaciones relacionadas con papel, plásticos, pintura, concreto y/o agricultura, la cual es obtenida mediante el proceso que comprende: a) proporcionar una suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales; b) proporcionar por lo menos un aglutinante polimérico que comprende por lo menos un polisacárido modificado que tiene una carboxilación de 0,4 a 2,0, y una viscosidad intrínseca de > 300 a 500 ml/g, c) mezclar el aglutinante con la suspensión acuosa y ajustar el contenido de sólidos de 45 a 95% en peso del total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa.

Sector: Industria. Procesos de preparación partículas de pigmentos autoaglutinantes en una suspensión del pigmento mineral con elevado contenido de sólidos. La suspensión de la invención es utilizada en aplicaciones relacionadas con papel, plásticos, pintura, concreto y/o agricultura.

Los abajo firmados,

OMYA INTERNATIONAL AG; una compañía organizada y existente bajo las leyes de Suiza.

con domicilio en

Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen, Suiza.

nombramos por el presente a ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o ANA MARIA CASTRO y/o ENRIQUE ALVAREZ, domiciliados en Bogotá, Colombia, con oficinas en dicha ciudad, Calle 72 No. 5-83, piso 6o., nuestros representantes legales y verdaderos en Bogotá, con facultades para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales, con el fin de dar cumplimiento al parágrafo 1o. del artículo 543 del decreto 410 de 1971.

Los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o ANA MARIA CASTRO y/o ENRIQUE ALVAREZ, o los apoderados que cualquiera de ellos designe, quedan especialmente facultados para representarnos ante las autoridades colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en todos los trámites relativos a la propiedad industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones, reclamos, recursos y presentar desistimientos; formular descripciones, enmiendas, limitar el alcance de las solicitudes, presentar oposiciones y apelaciones; instaurar cancelaciones, renunciar total o parcialmente a los registros, abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro pago determinado por la ley; recibir todos los documentos y valores, dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin, todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de nuestros intereses; y en caso de producirse oposición, pasando los antecedentes a los tribunales, quedan facultados para tomar intervención como demandantes o demandados ante los jueces que sean competentes, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, percibir y apelar, con todas las demás facultades que resulten necesarias, y por el presente declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dichos representantes y/o los apoderados que cualquiera de ellos nombre hicieren en nuestro beneficio.

Asimismo, facultamos a los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o ANA MARIA CASTRO y/o ENRIQUE ALVAREZ, para solicitar en la Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de este documento y de cualquier poder que cualquiera de ellos otorgue a nombre nuestro.

Dado y firmado,

Oftringen, July 22, 2013

The undersigned,

OMYA INTERNATIONAL AG; a company organized and existing under the laws of Switzerland.

domiciled at

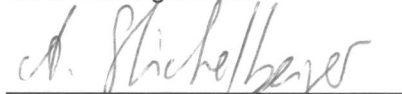
Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen, Switzerland.

hereby appoint, ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or ANA MARIA CASTRO and/or ENRIQUE ALVAREZ, of Bogota, Colombia, with offices in said town, Calle 72 No. 5-83, Sixth Floor, our true and legal representatives in Bogotá, with power to receive notifications and to appoint judicial or extrajudicial agents, so as to comply with paragraph 1o. of article 543 of decree 410 of 1971.

Doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or ANA MARIA CASTRO and/or ENRIQUE ALVAREZ, or the agents by any one of them appointed, are especially empowered to represent us before the administrative, judicial or police authorities of Colombia, in all proceedings pertaining to industrial property, for which purpose we authorize them to take before the said authorities all the necessary steps for the said end; to file petitions, declarations, claims, recourses and withdrawals, to draw up specifications; to file amendments, to limit the scope of applications, file oppositions; file cancellations total or partially waive registrations, to pay all installments and effect all other payments prescribed by law; to receive proper receipts, to comply with all other requirements and, in short, to take all those measures which they may deem fit for the protection of our interests; and in case of opposition, where the proceedings be passed over to the courts, we authorize said agents to act on our behalf, as complainants as well as defendants, before the competent judges, with full powers to make arrangements, to submit to arbitrators, to desist, to collect, to appeal and, in short, with all such further powers as may be required, and we hereby declare from now on as valid and good all that said representatives and/or the agents by any one of them appointed may do for our benefit.

We also authorize doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or ANA MARIA CASTRO and/or ENRIQUE ALVAREZ, to apply for protocolization of this document and of any power of attorney by any one of them conferred in our name, before the Office of Industrial Property.

Given and signed this



Mr. Albert Stichelberger
Intellectual Property Officer



Nicole Russ
European Patent Attorney

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO TEMÁTICO PATENTE DE INVENCION ☐ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐	
(21) No. de solicitud: (22) Fecha de solicitud: 27-02-14	
(51) Clasificación Internacional: C09C 1/02	
(71) Solicitante(s): OMYA INTERNATIONAL AG	
(72) Inventor(es): GANTENBEIN, Daniel; SCHOELKOPF, Joachim y GANE, Patrick A. C.	
(74) Apoderado: ALICIA LLOREDA RICAURTE	
(30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) País	
11179572.0 31-08-11 EP	
61/531,667 07-09-11 US	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 28-03-14	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT	
Fecha de presentación de la solicitud: 22-08-12	
No. de solicitud: PCT/EP2012/066658	
(87) Publicación internacional:	
Fecha: 07-03-13	
No. Publicación: WO 2013/030178 A1	
(54) Título: HÍBRIDOS DE PIGMENTOS AUTOAGLUTINANTES.	
(57) Resumen - Reivindicación(es):	
Resumen.-	
La presente invención proporciona una suspensión de partículas de pigmento autoaglutinantes útil en aplicaciones relacionadas con papel, plásticos, pintura, concreto y/o agricultura, la cual es obtenida mediante el proceso que comprende: a) proporcionar una suspensión acuosa de materiales pigmentarios minerales; b) proporcionar por lo menos un aglutinante polimérico que comprende por lo menos un polisacárido modificado que tiene una carboxilación de 0,4 a 2,0, y una viscosidad intrínseca de > 300 a 500 ml/g, c) mezclar el aglutinante con la suspensión acuosa y ajustar el contenido de sólidos de 45 a 95% en peso del total de la suspensión, y d) triturar la suspensión acuosa.	
SECTOR: Industria. Procesos de preparación partículas de pigmentos autoaglutinantes en una suspensión del pigmento mineral con elevado contenido de sólidos. La suspensión de la invención es utilizada en aplicaciones relacionadas con papel, plásticos, pintura, concreto y/o agricultura.	

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS PATENTE DE INVENCION ☐ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐	
(21) No. de solicitud: (22) Fecha de solicitud: 27-02-14	
(51) Clasificación Internacional: C09C 1/02	
(71) Solicitante(s): OMYA INTERNATIONAL AG	
(72) Inventor (es): GANTENBEIN, Daniel; SCHOELKOPF, Joachim y GANE, Patrick A. C.	
(74) Apoderado: ALICIA LLOREDA RICAURTE	
(30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) País	
11179572.0 31-08-11 EP	
61/531,667 07-09-11 US	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 28-03-14	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	
Fecha de presentación de la solicitud: 22-08-12	
No. de solicitud: PCT/EP2012/066658	
(87) Publicación internacional	
Fecha: 07-03-13	
No. publicación: WO 2013/030178 A1	
(54) Título: HÍBRIDOS DE PIGMENTOS AUTOAGLUTINANTES.	

TRADUCCION OFICIAL No. 2014-02-18-105
DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES

Expediente No. 68219/205

TRASPASO DE INVENCION

En consideración del pago por parte del CESIONARIO a los CEDENTES de una contraprestación buena y valiosa, el recibo de la cual se reconoce por el presente,

CEDENTES:

- | | | |
|-------|-------------------------------|--|
| (1) | Nombre Completo del Inventor: | Daniel Gantenbein |
| | Residencia: | Vogesenstrasse 27 4056 Basilea, Suiza |
| | Ciudadanía: | Suiza |
| <hr/> | | |
| (2) | Nombre Completo del Inventor: | Joachim Schölkopf |
| | Residencia: | Buechbühlstrasse 3, 8956 Killwangen, Suiza |
| | Ciudadanía: | Alemana |
| <hr/> | | |
| (3) | Nombre Completo del Inventor: | Patrick A.C. Gane |
| | Residencia: | Stundenweg 8, 4852 Rothrist, Suiza |
| | Ciudadanía: | Británica |

por el presente vendemos, traspasamos y transferimos al CESIONARIO:

Omya Development AG
Baslerstrasse 42
CH-4665 Oftringen
Suiza

y a los sucesores, cesionarios y representantes legales del CESIONARIO todo el derecho, título e interés para los Estados Unidos y sus posesiones territoriales y en todos los países y regiones extranjeras, incluyendo todos los derechos para reivindicar prioridad, en y de la invención llamada:

HIBRIDOS DE PIGMENTOS AUTOAGLUTINANTES

que fue inventada por los CEDENTES y la cual se encuentra en la Solicitud de Patente Provisional de los EE.UU. No. 61/531.667, presentada el 7 de septiembre de 2011, y cualquier equivalente

legal de la misma en cualquier país o región extranjera, incluyendo el derecho a reivindicar prioridad, incluyendo cualquiera y todas las mejoras reveladas en el presente, y en y para todas las Patentes de Invención que se obtengan para dicha invención por la solicitud anteriormente mencionada o cualquiera continuación, divisional, renovación o sustituto de la misma, y en cuanto a Patente de Invención cualquier reexpedición o re-examen de la misma.

Los CEDENTES por el presente convienen que ningún traspaso, venta, acuerdo o gravamen ha sido, o se hará, o se celebrará que entre en conflicto con este traspaso.

Los CEDENTES autorizan al CESIONARIO para hacer solicitudes para, y a recibir, Patente de Invención para dicha invención en cualquiera de dichos países o regiones, en nombre del CESIONARIO, o en nombre de los CEDENTES, a elección del CEDENTE.

Los CEDENTES convienen y acuerdan ejecutar o procurar cualquier aseguramiento adicional necesario del título a dicha invención y, cualquier Patente de Invención que pueda expedirse por lo tanto y, en cualquier momento, a solicitud y a expensas del CESIONARIO, entregar cualquier testimonio en cualquier interferencia, litigio o procedimiento relacionado con ello, y ejecutar todos los documentos que sean necesarios o deseables para perfeccionar el título a dicha invención, o cualquier Patente de Invención que pudiese otorgarse por lo tanto al CESIONARIO, sus sucesores, cesionarios u otros representantes legales, y a, en cualquier momento, a solicitud y a expensas del CESIONARIO ejecutar cualquier continuación, continuación en parte, divisional, renovación o sustituto de la misma, y en cuanto a Patentes de Invención, cualquier reemisión o re-examen de la misma, o cualquier solicitud adicional de Patente de Invención para dicha invención o cualquier parte de la misma, en cualquiera de dichos países o regiones, todas las solicitudes y cualquier Patente de Invención que se expida sobre ella por el presente se traspasa al CESIONARIO, hará todos los juramentos o declaraciones legítimas, y hará todos los actos legales requeridos para procurar las mismas, sin compensación adicional, pero a expensas del CESIONARIO, sus sucesores, cesionarios u otros representantes legales.

Los CEDENTES autorizan y le solicitan al Comisionado de Patentes que expida cualquiera y toda Patente de Invención de los Estados Unidos para dicha invención, que resulte de la solicitud anteriormente mencionada, a Omya Development AG, como su CESIONARIO.

TESTIFICAN nuestras firmas y sellos:

(firma: ilegible)
Daniel Gantenbein

31 / 10 / 2011
Fecha

(firma: ilegible)
Joachim Schölkopf

20 / 10 / 2011
Fecha

(firma: ilegible)
Patrick A.C. Gane

21 / 10 / 2011
Fecha

Traducido según mi mejor saber y entender, este día 18 de febrero de 2014, en la ciudad de Bogotá, D.C., por Anita Escobar de Tamayo, Traductora Oficial, Res. 2177 de 1989, Ministerio de Justicia, República de Colombia.

TRADUCTORA OFICIAL
RES. 2177/89 MINJUSTICIA

ANITA ESCOBAR DE TAMAYO

ASSIGNMENT OF INVENTION

In consideration of the payment by ASSIGNEE to ASSIGNORS of good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged,

ASSIGNORS:

Full Name of Inventor: Daniel Gantenbein
Residence: Vogesenstrasse 27, 4056 Basel, Switzerland
Citizenship: Swiss

Full Name of Inventor: Joachim Schölkopf
Residence: Buechbühlstrasse 3, 8956 Killwangen, Switzerland
Citizenship: German

Full Name of Inventor: Patrick A.C. Gane
Residence: Studenweg 8, 4852 Rothrist, Switzerland
Citizenship: British

hereby sell, assign, and transfer to ASSIGNEE:

Omya Development AG
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen
Switzerland

and the successors, assigns, and legal representatives of the ASSIGNEE, the entire right, title, and interest for the United States and its territorial possessions, and in all foreign countries and regions, including all rights to claim priority, in and to the invention entitled:

SELF-BINDING PIGMENT HYBRID

that was invented by ASSIGNORS, and which is found in U.S. Provisional Application No. 61/531,667, filed September 7, 2011, and any legal equivalent thereof in any foreign country or region, including the right to claim priority, including any and all improvements disclosed therein, and in and to all Letters Patent to be obtained for said invention by the above

application, or any continuation, divisional, renewal, or substitute thereof, and, as to Letters Patent, any reissue or re-examination thereof.

ASSIGNORS hereby covenant that no assignment, sale, agreement, or encumbrance has been, or will be, made or entered into which would conflict with this Assignment.

ASSIGNORS authorize ASSIGNEE to make applications for, and to receive, Letters Patent for said invention in any of said countries or regions, in ASSIGNEE'S name, or in ASSIGNORS' names, at ASSIGNEE'S election.

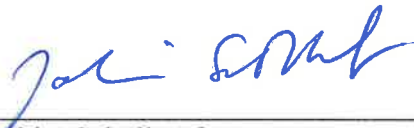
ASSIGNORS covenant and agree to execute or procure any further necessary assurance of the title to said invention, and any Letters Patent which may issue therefor, and to, at any time, upon the request and at the expense of ASSIGNEE, deliver any testimony in any interference, litigation, or proceeding related thereto, and to execute all papers that may be necessary or desirable to perfect the title to said invention, or any Letters Patent which may be granted therefor in ASSIGNEE, its successors, assigns, or other legal representatives, and to, at any time, upon the request and at the expense of ASSIGNEE, execute any continuation, continuation-in-part, divisional, renewal, or substitute thereof, and, as to Letters Patent, any reissue or re-examination thereof, or any other additional applications for Letters Patent for said invention or any part thereof, in any of said countries or regions, all of which applications and any Letters Patent issuing thereon are hereby assigned to ASSIGNEE, will make all rightful oaths or declarations, and do all lawful acts requisite for procuring the same therein, without further compensation, but at the expense of ASSIGNEE, its successors, assigns, or other legal representatives.

ASSIGNORS authorize and request the Commissioner of Patents to issue any and all Letters Patent of the United States for said invention, resulting from the aforesaid application, to said Omya Development AG, as its ASSIGNEE.

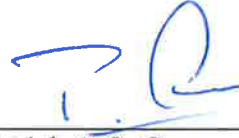
WITNESS our hands and seals on:


Daniel Gantenbein

31.10.2011
Date


Joachim Schölkopf

20.10.2011
Date


Patrick A.C. Gane

21.10.2011
Date