

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

Organización y
Digitalización CSA Ltda

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-134001

21. EXPEDIENTE No.

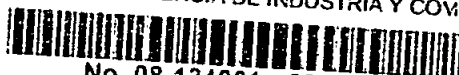
54. TÍTULO COMPUESTOS DE MICROPARTICULAS INORGANICOS Y/U ORGANICAS YNANOPARTICULAS DE CARBOMATO DE CALCIO51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL CO9C 1/00; CO9C 1/40; CO9C 3/06;
CO9C 1/4271. SOLICITANTE OMYA DEVELOPMENT AGDOMICILIO OFTRINGEN, SUIZA74. APODERADO GERMAN CASTILLO GRAU

22. BOGOTÁ, D. C.,

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-134001- -00000-0000

Fecha: 2008-12-17 15:16:16
Tra. 11 PATENTEIYII
Act 411 PRESENTACIONDep. 2020 NUECREACION
Eva: 378 FASENACIONALI
Folios. 155

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

9 Cne de 2009

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I



Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: OMYA DEVELOPMENT AG

Dirección: Baslerstrasse 42

Nacionalidad o domicilio: Oftringen, Suiza

Lugar de Constitución: Suiza

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 74 60 Fax: 285 92 67

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



OTRO



Cual

Número 17.017.671 de TP 2.978 del C.S.J.
Bogotá

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Matthias Buri; Patrick A.C. Gane; René Vinzenz Blum

Dirección: Mätteliweg 20; Studenweg 8; Sagiacher 3

Nacionalidad o Domicilio: Rothrist, Suiza; Rothrist, Suiza; St. Urban, Suiza

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/055506

Fecha: Junio 5, 2007

Publicación Internacional No. WO 2007/141260 A1

Fecha: Diciembre 13, 2007

6

Titulo (54)

COMPUESTOS DE MICROPARTÍCULAS INORGÁNICOS Y/U ORGÁNICAS Y
NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CALCIO

7

Clasificación Internacional (51)

C09C 1/00; C09C 1/40; C09C 3/06; C09C 1/42

8

Prioridad

Si



No



(33) País de origen

Alemania

(32) Fecha

Junio 9, 2006

(31) Número de Solicitud

102006026965.9

9

Comprobante de pago N°:

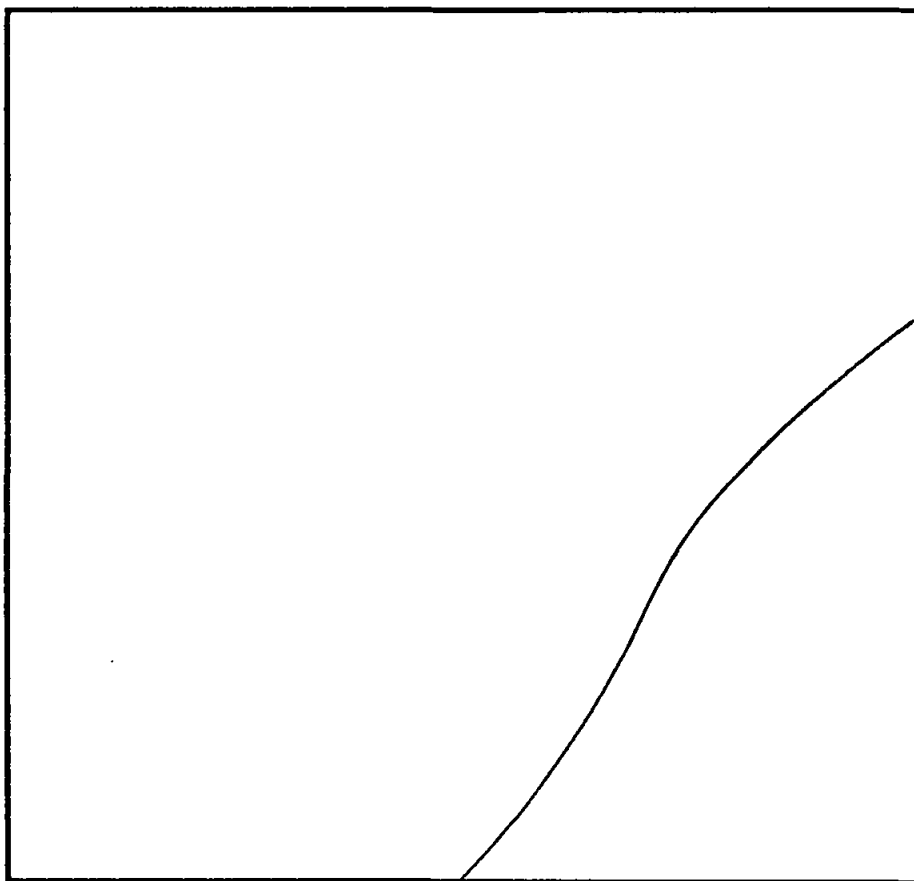
97230

Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del inventor al solicitante o a su acusante (3)
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito de material biológico.
- ☒ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: GERMAN CASTILLO GRAU

FIRMA:

C.C. 17.017.671
de BogotáT.P. No. 2978
del C.S.J.

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 8001760

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 97,230
FECHA : DICIEMBRE 16 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-134001-00000-0000

Fecha: 2008-12-17 15:16 16 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	99372210	16/12/2008	7,379,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN 501,000.00
TOTAL :			\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

EXTRACTO PARA LA PUBLICACION
SOLICITUD DE PATENTE

.(21)	No. SOLICITUD	.(51)	INT.CL: C09C 1/00; C09C 1/40; C09C 3/06; C09C 1/42
.(22)	FECHA DE PRESENTACION	.(71)	SOLICITANTE: OMYA DEVELOPMENT AG
.(30)	PRIORIDAD		
.(31)	No. DE SOLICITUD 102006026985.9	.(72)	INVENTOR(ES): Matthias Buri Patrick A.C. Gane René Vinzenz Blum
.(32)	FECHA DE PRESENTACION Junio 9, 2006		
.(33)	PAIS Alemania	.(74)	APODERADO: GERMAN CASTILLO GRAU

.(54) TITULO: COMPUESTOS DE MICROPARTÍCULAS INORGÁNICOS Y/U ORGÁNICAS
Y NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CALCIO

.(57) RESUMEN

La presente invención se refiere a compuestos, que comprende colorantes y/o cargas inorgánicas y/u orgánicas en forma de micropartículas, cuya superficie está recubierta al menos parcialmente con ayuda de ligantes que se basan en copolímeros, que comprenden como monómero uno o varios ácidos dicarboxílicos y uno o varios monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas, con nanopartículas de carbonato de calcio finamente distribuidas, un procedimiento para la preparación de tales compuestos, suspensiones acuosas de las mismas y su uso en la fabricación de papel o en el área de la producción de pinturas y plásticos, así como el uso del ligante de la invención para el recubrimiento de las micropartículas con nanopartículas de carbonato de calcio.

6

**Compuestos de micropartículas inorgánicos y/u orgánicas y
nanopartículas de carbonato de calcio**

La presente invención se refiere a compuestos, que comprende colorantes y/o cargas inorgánicas y/u orgánicas en forma de micropartículas, cuya superficie mediante el uso de ligantes está recubierta al menos parcialmente con partículas finamente distribuidas de carbonato de calcio en el área nanométrica, un procedimiento para la preparación de tales compuestos, suspensiones acuosas de las mismas y su uso en la fabricación de papel o en el área de la producción de pinturas y plásticos, así como así como el uso del ligante de la invención para el recubrimiento de las micropartículas con nanopartículas de carbonato de calcio.

Se conocen colorantes y/o cargas que se basan en partículas de carbonato de calcio en el área nanométrica (las así llamadas "nanopartículas") y se utilizan en numerosas aplicaciones que comprende usos en el papel, la pintura y el plástico. También se conocen los colorantes y/o cargas orgánicos y/o inorgánicos en el área micrométrica (las así llamadas "micropartículas"), como p. ej. esferas huecas sobre la base de poliestireno o partículas sólidas y partículas minerales inorgánicas, como colorantes y/o cargas sobre la base de talco o mica y se utilizan en usos idénticos o similares.

Se utilizan mezclas de nano- y micropartículas de diferente composición química, dado que éstas tienen diferentes propiedades, cuya combinación es ventajosa para proporcionar el producto final, p. ej. al papel, las propiedades deseadas. Las mezclas de tales sustancias se utilizan p. ej. como colorantes o como cargas en la fabricación de papel, pero en especial en el acabado del papel, como durante el estucado, por ejemplo, para mejorar la calidad del papel respecto de la opacidad, la blancura y el brillo del mismo, o también la facilidad de impresión y las características de la impresión. Se sabe que pueden combinarse ventajosamente las propiedades de tales micro- y nanopartículas respecto de la



retención en la fabricación del papel y el trazo "Holdout" al realizar el acabado del papel, p. ej. el estucado del papel. El especialista entiende por trazo "holdout", si el trazo al realizar el estucado se mantiene en la superficie del papel o penetra en forma parcial o total en la superficie del mismo, o "segrega" una parte de la totalidad, p. ej. de los ligantes y/o un colorante o una fracción parcial de un colorante y penetra en la superficie del papel. El especialista conoce esta dificultad, en especial al aplicar sobre una base absorbente, al utilizar pinturas de estucado con bajo contenido de sólidos.

Al utilizar mezclas de tales micro- y nanopartículas en tales usos, lamentablemente con frecuencia se produce una separación no deseada de los componentes, la así llamada "segregación" y en consecuencia, por ejemplo, una distribución despareja del trazo respecto del espesor del trazo en la superficie de aplicación, el estucado previo que se encuentra por debajo o la superficie del papel, lo que por lo tanto puede generar, por ejemplo, una impresión no uniforme sobre el papel. El concepto "segregación" denomina el proceso de separación de los diferentes elementos en el área observada, con una tendencia a la distribución espacial de los elementos de acuerdo con determinadas características.

La segregación de las mezclas de colorante y/o cargas, al realizar p. ej. el acabado del papel mediante estucado, implica un diferente volumen de poros en el trazo, dado que las nanopartículas libres se segregan de las micropartículas y de ese modo pueden obturar los poros o bien el trazo del papel o "emergen", es decir que se acumulan preponderantemente en el área superior del estucado, lo que es de importancia ante todo, cuando el estucado en la posterior impresión debe absorber un determinado volumen de líquido, como agua, aceite y/o solventes orgánicos de la pintura para impresión.

En el estado de la técnica se conocen una cantidad de estas mezclas, su preparación y uso.

A

Una técnica ampliamente difundida para la elaboración de tales mezclas de colorantes o cargas, se describe por ejemplo en DE 33 12 778 A1 y DE 43 12 463 C1 y consiste en el mezclado y la molienda conjunta de una sustancia mineral de carga, como carbonato de calcio natural con un adyuvante mineral, como talco.

Pero tales mezclas en las condiciones de la fabricación del papel o del estucado por lo general están sometidas a la segregación, dado que con frecuencia no resisten las uniones entre los componentes de la mezcla. Se sabe que al aplicar el estucado con un raspador a 1500 m/min pueden producirse índices de cizallamiento superiores a 10^6 sec^{-1} .

Por esa causa se desarrollaron otros procedimientos para la preparación de tales compuestos que se basan en la reticulación en las partículas de colorantes y cargas, formándose allí numerosos espacios huecos internos, que deben mejorar las propiedades físicas, en especial las propiedades ópticas de los colorantes y/o de las cargas.

Así se describen en la WO 92/08755 un procedimiento para la formación de compuestos de colorantes porosos agregados químicamente, en donde se prepara una suspensión acuosa de partículas minerales, como por ejemplo, carbonato de calcio, a la que se agrega un copolímero o un polímero que contiene grupos de ácidos carboxílicos, para precipitar los mismos por floculación. A la suspensión se agregan iones de calcio en exceso, para precipitar la sal de calcio del polímero en los flóculos minerales y así producir agregados de las partículas minerales, que están unidas mediante la sal de calcio y presentan una estructura porosa, floculada. El exceso de iones de calcio es transformado con dióxido de carbono y se precipita como carbonato de calcio en el polímero de la sal de calcio. Pero dado que los iones de calcio se agregan en forma de compuestos químicos alcalinos como hidróxido de calcio, se forman intermediarios alcalinos, los que empero pueden tener un efecto negativo, p. ej. al utilizar determinados agentes

6

dispersantes. Además la siguiente precipitación del carbonato de calcio modifica la estructura de la estructura de nano-/micropartículas y lleva obligadamente a la introducción de otro colorante, o sea el carbonato de calcio precipitado formado por la neutralización. Los agregados precipitados por floculación en estos casos en general pueden presentar dificultades en los usos en la fabricación de papel, dado que producen una distribución difusa de luz en la superficie que reduce el brillo del papel. Además el volumen de los poros del compuesto que debe lograrse en principio, es afectado y modificado por una parte por la floculación y por la otra por el carbonato de calcio precipitado.

En la US 5.449.402 se describen partículas de colorantes modificadas funcionalmente, que se produjeron al mezclar un colorante precipitado por floculación, como carbonato de calcio con una sustancia reguladora, que presenta una carga opuesta al colorante precipitado por floculación. De preferencia, el colorante precipitado por floculación es una suspensión acuosa de partículas de la torta de filtro. Las sustancias reguladoras preferidas son entre otras ligantes de látex dispersable o no solubles en agua, ligantes poliméricos orgánicos y/o inorgánicos, solubles en agua o sustancias alcalinas, y partículas orgánicas que no forman películas, que se unen electroestáticamente a las partículas de colorantes, cuando son mezcladas con las mismas.

En las US 5.454.864, US 5.344.487 y EP 0 573 150 también se describen compuestos de colorantes, cuya preparación se basa en fuerzas de atracción electroestática entre las partículas portantes y de recubrimiento. Pero el uso de tales compuestos puede resultar problemático en las distintas aplicaciones debido a las interacciones con otros componentes cargados.

Otro procedimiento para mejorar la blancura que se indica en WO 97/32934, radica en recubrir las partículas de colorantes con otras partículas de colorantes, como ser partículas finamente distribuidas de carbonato de calcio

0

precipitado, que en primera instancia existen como aglomerados, pero sin emplear un ligante, lo que puede producir las dificultades que se mencionaron antes, como la floculación. La estabilidad de este compuesto radica esencialmente en las fuerzas de atracción como las fuerzas de van-der-Waals, que sólo pueden desarrollarse al cumplirse condiciones bien definidas. De ese modo, debe respetarse exactamente un determinado valor del pH, para obtener un potencial zeta lo más favorable posible, que es diferente para cada combinación de sustancia. En cuanto no se respetan las condiciones óptimas, preponderan las fuerzas de repulsión y se producen la segregación de los componentes.

La WO 99/52984 se refiere a composiciones de compuestos de sustancias de carga coestructuradas o coadsorbidas, que contienen al menos dos tipos diferentes de cargas o colorantes minerales u orgánicos, por ejemplo de carbonato de calcio, talco o poliestireno y a su uso. Los diferentes tipos de colorantes o cargas presentan áreas hidrófilas, o bien, organófilas, debido a las cuales se posibilita una unión a través de ligantes especiales. Los ligantes, que deben presentar una afinidad tanto con los componentes hidrófilos, como también con los organófilos, para desarrollar su función de ligado, se seleccionan de polímeros y/o copolímeros. El diámetro de partículas de los colorantes o bien, las cargas, en este caso carece de importancia, debido a que no es mencionado explícitamente, o bien, los diámetros de partículas que se indican en los ejemplos todos en el mejor de los casos son inferiores a 1 μm . En consecuencia, no se trata las ventajas de las cargas o los colorantes y la problemática que esto conlleva en el caso de segregación.

En WO 03/078734 se describe una composición para el tratamiento de superficie, en especial para el estucado de papel, que comprende una fracción de nanopartículas, p. ej. de carbonato de calcio precipitado, y una fracción portadora,

①

que incluye partículas de colorantes en forma de plaquetitas, entre otras talco o partículas de colorantes sintéticas y al menos un ligante. Pero las nanopartículas no recubren el vehículo. Mediante una disposición determinadas de las micropartículas en forma de plaquetitas, en la superficie del papel, son cerrados los poros y las nanopartículas ya no pueden penetrar. Se describe como se trasladan sobre la superficie del papel las micropartículas en forma de plaquetitas a causa de la segregación, y cierran así los poros entre las fibras, evitando de ese modo que las nanopartículas puedan penetrar en la superficie. De ese modo es un objetivo la segregación dirigida de nano- y micropartículas. Las micropartículas segregan de las nanopartículas y se ubican abajo en la aplicación y las nanopartículas en la parte superior. El ligante, preferentemente un látex polimérico, al secarse la pintura pincelable en el papel, produce la unión de las diferentes partículas y de las dos fracciones de partículas en la parte inferior y superior de la aplicación. En ese momento ya se produjo la segregación deseada.

El objeto de la US 2005/0287313 son medios de impresión fusionables sobre la base de un sustrato y una capa absorbidora de tinta sobre el sustrato. La capa que absorbe tinta incluye una cantidad de esferas huecas, por ejemplo esferas huecas de poliestireno, que esencialmente presentan el mismo diámetro, que puede ser de 0,3 a 10 mm. La capa además comprende ligantes como alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona y similares, a fin de unir entre sí las esferas huecas. Las esferas huecas pueden en parte reemplazarse contra partículas inorgánicas micro- y/o mesoporosas, como carbonato de calcio o talco, así como con partículas de polímeros no huecas, que pueden tener un diámetro de 0,2 a 5 mm. De ese modo, se describe en la US 2005/0287313 una mezcla de micropartículas que coexisten y son mantenidas juntas a través de la fijación en un ligante, que se adecuó a los requerimientos del proceso de fusión. Una especie de mordiente que puede estar compuesto de determinados polímeros y

copolímeros catiónicos que contienen grupos amino, debe cumplir la función de una mejor interacción química entre una tinta sobre la base de un colorante y la capa absorbadora de tinta. Carece de importancia respecto de la unión de los diferentes componentes. No se menciona el problema de la segregación.

La WO 2006/016036 se refiere entre otros puntos a un procedimiento para a molienda de materiales minerales en agua en presencia de ligantes, así como las suspensiones así obtenidas y el uso de las mismas en formulaciones de recubrimiento. En la descripción y las reivindicaciones se enumera una gran cantidad de materiales minerales, p. ej. también talco, que puede molerse en presencia de ligantes. Pero en los ejemplos, se utilizaron exclusivamente carbonatos de calcio. En ninguno de los ejemplos se revela la molienda de p. ej. dos minerales químicamente diferentes en presencia de un ligante. Tampoco se brinda indicio alguno que se forman nanopartículas a causa de ese proceso de molienda, o que se produzcan compuestos de nano- o micropartículas. El ligante no se utiliza para la preparación de un compuesto, sino como auxiliar de molienda para una molienda más fina, donde el diámetro medio de las suspensiones del colorante puede ser de hasta 30 mm. Los ligantes que se emplean durante la molienda, pueden por ejemplo ser sobre la base de acrilato de estireno, estireno-butadieno, siendo por lo tanto ligantes perfectamente conocidos por el especialista, de los que se utilizan para el estucado de papel o como ligante en pinturas para paredes. De ese modo, el procedimiento que se describió en WO 2006/016036 comprende obligadamente un paso de molienda que esencialmente brinda partículas del área micrométrica, ni tampoco describe un ligante que permita la formación de un compuesto que sea esencialmente resistente a la segregación.

Por lo tanto, la presente invención se basa en el objetivo, de poner a disposición compuestos de colorantes o bien, de cargas, así como suspensiones

2

acuosas de los mismos, que por una parte presentan muy buenas propiedades ópticas, como p. ej. respecto de la opacidad, blancura y claridad o de las características de impresión, y por la otra simultáneamente no se produce la segregación en las condiciones de procesamiento, a las que están sometidas.

Aunque este objetivo, en lo que se refiere a compuestos con componentes de micropartículas orgánicas y nanopartículas inorgánicas, no abarca el área del papel térmico, su fabricación y procesamiento.

Otro objetivo de la invención detallada anteriormente es poner a disposición un procedimiento para la preparación de tales compuestos, el uso de los compuestos de la invención para la fabricación y el acabado de papel, p. ej. para el estucado, pero en lo que se refiere a compuestos con componentes de micropartículas orgánicas y nanopartículas inorgánicas, no es adecuado para la fabricación y el procesamiento de papel térmico. Además, es un objeto de la presente invención el uso de los compuestos de la invención, en la fabricación de pinturas y plásticos, en sustancias selladoras, así como el uso de determinados ligantes en el recubrimiento de micropartículas de colorantes y/o de carga con nanopartículas de carbonato de calcio.

Mediante las características definidas en las reivindicaciones independientes se cumple con los objetivos de la invención.

Conformaciones ventajosas de la presente invención resultan de las subreivindicaciones y de la siguiente descripción.

El objeto de la invención se cumple mediante un compuesto, que comprende partículas de colorantes y/o cargas orgánicas y/o inorgánicas, que están recubiertas al menos parcialmente con una composición de carbonato de calcio, y comprende un ligante.

El ligante se compone de un copolímero que comprende como monómero uno o varios ácidos dicarboxílicos y uno o varios monómeros del grupo de las



diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas.

El ligante de la invención presenta en combinación con las micropartículas y la composición de nanopartículas de carbonato de calcio propiedades de ligante especialmente favorables. Así, una gran parte de las composiciones de nanopartículas de carbonato de calcio es ligado de modo persistente en la superficie de las micropartículas, lo que permite obtener en el uso del compuesto, una estructura abierta y con ello además una reducción de la densidad de compactación, respectivamente un aumento del volumen de los poros.

Según la invención, el diámetro equivalente esférico de las partículas de colorantes y/o de carga se ubica preponderantemente en el área micrométrica, mientras que el diámetro equivalente esférico de las partículas de carbonato de calcio preponderantemente se ubica en el área nanométrica.

Una partícula en el área nanométrica se define en el marco de esta invención como una partícula con un diámetro equivalente esférico inferior o igual a 200 nm.

Una micropartícula se define conforme la invención como una partícula con un diámetro equivalente esférico mayor a 0,2 mm llegando al área micrométrica, por ejemplo aproximadamente de 0,3 a aproximadamente 100 mm, en especial de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 mm.

El así llamado diámetro equivalente esférico es una medida para el tamaño de una partícula de forma irregular. Se calcula a partir de una comparación de una propiedad de la partícula irregular con una propiedad de una partícula de forma regular. Según la propiedad elegida para la comparación, se distingue entre diferentes diámetros equivalentes. Anteriormente se considera el diámetro equivalente respecto de las propiedades de sedimentación de las partículas analizadas.

La sedimentación y con ello el diámetro equivalente de las partículas, así

14

como su distribución, se determina para esta invención con el método de sedimentación, es decir, con un análisis de sedimentación en el área gravimétrica, mediante la utilización del dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, EE.UU. Este método y este dispositivo son conocidos por el especialista y se utilizan en el ámbito mundial para la determinación del grado de fineza de las cargas y los colorantes. La medición se realiza en una solución acuosa de 0,1% en peso $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. La dispersión de las muestras se realizó utilizando un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

En una realización preferida, las micropartículas de colorantes y/o de carga son partículas inorgánicas, p. ej. talco, mica o mezclas de los mismos. El carbonato de calcio no es apropiado como micropartículas en el sentido de la presente invención. Los tipos de talco adecuados, son comercializados por ejemplo por MONDO Minerals. También puede usarse mica, que puede obtenerse por ejemplo en la empresa Aspanger Bergbau y Mineralwerke GmbH, Austria.

Las partículas de colorantes y/o de carga presentan de preferencia una estructura esencialmente esférica, de preferencia de esfera hueca o de semiesfera hueca, o en forma de plaquetitas, donde se entiende por estructura de "forma semiesférica", cualquier estructura que puede derivarse de una esfera hueca, cuya superficie no está cerrada. Las micropartículas de colorantes y/o de carga en forma de plaquetitas y de semiesferas huecas, resultan como especialmente ventajosos, dado que debido a su forma presentan un buen "holdout". Se entiende por partículas "en forma de plaquetitas", las partículas, en las que la proporción de la longitud respecto del ancho y/o altura es > 1 .

Las micropartículas de colorantes y/o carga inorgánicas de preferencia presentan una forma de plaquetitas.

Pero las partículas de colorantes y/o de carga conforme la invención también pueden ser partículas orgánicas, p. ej. sobre la base de polietileno,

6

polipropileno, polietilentereftalato, poliestireno o mezclas de los mismos. Los colorantes y/o cargas orgánicas que pueden usarse en la presente invención, son comercializados por ejemplo por Rohm & Haas, bajo la denominación Ropaque, p. ej. Ropaque HP-1055 o Ropaque AF-1353. La ventaja de micropartículas orgánicas en el compuesto resulta además de las diferentes propiedades físicas, como la densidad, conductividad y color de los materiales orgánicos respecto sustancias minerales inorgánicas.

En una realización preferida, las partículas de colorantes y/o de carga orgánicas presentan una estructura esencialmente esférica, de preferencia de esfera hueca o de semiesfera hueca. En el caso de las partículas en forma de esfera hueca, estas también pueden contener líquidos, p. ej. agua, que puede eliminarse de la esfera hueca en otros pasos de procesos físicos, como el secado, durante y/o después del uso en la presente invención. La ventaja de las esferas huecas radica especialmente en el peso específico inferior respecto de esferas llenas. El objeto que se fabrica con las mismas, como papel o plástico, también resulta más liviano, lo que por ejemplo puede ser ventajoso para el transporte. Mediante la esfera hueca cerrada o la semiesfera hueca abierta también resulta una mayor cantidad de luz difusa, lo que además genera una mayor opacidad. La esfera hueca cerrada, p. ej. la esfera hueca rellena con aire tiene un efecto aislante del calor. Ello puede ser ventajoso en los usos en pinturas para muros exteriores o paredes interiores y en revoques de edificios.

En una realización preferida, el diámetro equivalente de las partículas de colorantes y/o de carga, se ubica esencialmente en un rango mayor de 0,2 a aproximadamente 100 μm , por ejemplo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 100 μm , de preferencia en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 75 μm , de mayor preferencia en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 50 μm , de preferencia aún mayor en un rango de

16

aproximadamente 0,3 a aproximadamente 25 μm , de máxima preferencia en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 15 μm , en especial en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 12 μm .

El diámetro equivalente de las partículas de colorantes y/o de carga orgánicas se ubica de preferencia en un rango de más de 0,2 a 25 μm , de mayor preferencia en un rango de 0,3 a aproximadamente 10 μm , p. ej. en un rango de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 μm , 0,25 a 1,5 μm o aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,1 μm , en especial de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,0 μm .

Son de especial preferencia en de la presente invención, las partículas de colorantes y/o de carga orgánicas sobre la base de poliestireno, p. ej. en forma de esferas huecas de poliestireno, que presentan un diámetro equivalente esférico de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 μm , de preferencia aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,5 μm , de preferencia especial aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1 μm , p. ej. aproximadamente 1 μm o 0,25 a 1,5 μm .

Además son ventajosas, las partículas de colorantes y/o de carga inorgánicas sobre la base de talco, donde aproximadamente de 95 a 98% en peso, p. ej. un 96% en peso de las partículas de talco tienen un diámetro equivalente esférico de $< 10 \mu\text{m}$, aproximadamente de 79 a 82% en peso, p. ej. 80% en peso de un diámetro equivalente esférico inferior a 5 μm y aproximadamente de 43 a 46% en peso, p. ej. 45% en peso de un diámetro equivalente esférico inferior a 2 μm .

Las nanopartículas de carbonato de calcio utilizadas para el recubrimiento pueden ser carbonato de calcio sintético precipitado ("precipitated calcium carbonate"; PCC), que por ejemplo puede presentar una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica.

A

De preferencia especial es el uso de nanopartículas de carbonato de calcio natural molidas ("ground calcium carbonate"; GCC), p. ej. en forma de mármol, piedra caliza y/o tiza, que contienen al menos 95% en peso, de preferencia más de 98% en peso de carbonato de calcio contiene. Los colorantes y/o cargas conocidos con una gran fracción en el área nanométrica, son comercializados por ejemplo por la empresa OWA.

En una forma de realización especial, presentan aproximadamente de 90 a 100 %, de preferencia de 92 a 99 %, de mayor preferencia de 94 a 98 %, de preferencia especial de 96 a 98 %, p. ej. $97 \pm 0,5$ % de las partículas de carbonato de calcio respecto de la cantidad N de las partículas de carbonato de calcio un diámetro equivalente esférico inferior a 200 nm, de preferencia inferior a 150 nm, de preferencia aún mayor inferior a 100 nm. De preferencia, el diámetro se ubica en un rango de 20 a 200 nm, de 50 a 180 nm o de 70 a 150 nm.

La distribución de granulometría se determinó mediante el método de sedimentación como se describió previamente, utilizando un dispositivo Sedigraph 5 100 de la empresa Micromeritics, EE.UU., y se imprimió como curva de suma de resultados, donde el eje X representa el diámetro de partículas como correspondiente diámetro esférico equivalente y el eje Y, la correspondiente proporción de partículas en porcentaje en peso (véase p. ej. Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- y Farben-Chemiker, Congreso XVII FATIPEC, Lugano, 23 al 28 de septiembre de 1984).

La proporción porcentual de la cantidad de partículas N-% de las nanopartículas se calculó a partir de los resultados de medición obtenidos mediante la utilización del siguiente método:

Los valores se extraen de la curva del sedígrafo. De la diferencia entre 0 y 0,2 μm resulta el valor de 0,1 μm (100 nm), de la diferencia entre 0,2 y 0,4 μm el valor de 0,3 μm (300 nm), etc. La suma de las diferencias se norma en 100 mg y

de ello se calcula las cantidades de cada área. El cálculo se basa en el supuesto que las partículas son esféricas con un diámetro d del valor medio del área diferencial. A partir de ello se calcula el volumen V de una partícula

$$V = 0,5236 d^3$$

y de ello, el peso G de una partícula (dividido por la densidad específica, para CaCO_3 ello es equivalente a $2,7 \text{ g/cm}^3$)

$$G = V/2,7$$

Partiendo del peso de la respectiva fracción, puede calcularse mediante la división del peso de la partícula, la cantidad de las partículas y de ello la distribución porcentual en N-%.

En caso que el carbonato de calcio a emplearse, aún no presenta la granulometría requerida, es decir, el tamaño de partículas, puede molerse en uno o varios pasos de molienda secos o húmedos, de preferencia en varios, p. ej. dos pasos de molienda secos y/o húmedas, de preferencia pasos acuosos, para obtener el correspondiente diámetros esférico equivalente.

La molienda puede realizarse en todos los dispositivos de molienda conocidos por el especialista que sean adecuados para la molienda del carbonato de calcio. Son especialmente adecuados para la molienda seca, los usuales molinos a bola, los molinos con placas a chorro, pero también molinos de atrición para la molienda húmeda, siendo también muy adecuadas las combinaciones de tales molinos; o combinaciones de uno o varios de estos molinos con ciclones y clasificadores. Para la molienda húmeda son especialmente adecuados los usuales molinos de atrición, como son comercializados p. ej. por la empresa Dynomill.

En el caso de la molienda seca, de preferencia se utilizan molinos a bola y como cuerpos de molienda, de preferencia bolas de hierro y/o de porcelana con un diámetro de 0,5 - 10 cm, de preferencia especial, guijarros cilíndricos "cylpebs"

19

de hierro con un diámetro de 2,5 cm.

En la molienda húmeda se utilizan bolas de molienda que se componen p. ej. de silicato de circonio, dióxido de circonio y/o baddeleyita con un tamaño de 0,2 - 5 mm, de preferencia de 0,2 - 2 mm, pero también de 0,5 - 5 mm, p. ej. 0,5 - 2 mm diámetro. Pero también puede utilizarse arena de cuarzo con un diámetro esférico equivalente de 0,1 - 2 mm.

Pero de preferencia, las partículas de carbonato de calcio en el área nanométrica, se prepararon mediante molienda húmeda o bien, son llevadas al diámetro equivalente deseado, en especial cuando se trata aquí de carbonato de calcio natural.

Pueden realizarse sucesivamente pasos de molienda seca, como también húmeda, donde el último paso de molienda, entonces de preferencia es una molienda húmeda.

El carbonato de calcio natural molido, puede dispersarse y/o molerse, p. ej. en forma de suspensión acuosa, en presencia de uno o varios auxiliares de moliendas y/o agentes dispersantes, de preferencia con un contenido de sólidos mayor a 10% en peso, p. ej. de 15 - 30% en peso, de preferencia mayor a 30% en peso, de mayor preferencia superior a 50% en peso, p. ej. con un contenido de sólidos de 65 a 68% en peso, de preferencia especial superior a 70% en peso, p. ej. con un contenido de sólidos de 72 - 80% en peso.

Sin auxiliares de moliendas y/o agentes dispersantes, el carbonato de calcio de preferencia puede dispersarse y/o molerse con un contenido de sólidos de hasta 30% en peso, p. ej. de 15 - 30% en peso. Con un contenido de sólidos superior al 30% en peso, puede ser mejor que se realice la dispersión y/o la molienda en presencia de auxiliares de molienda y/o de agentes dispersantes.

En concentraciones menores o iguales al 30% en peso, también puede realizarse la molienda húmeda sin adyuvantes químicos. Tales productos, pero



también suspensiones de carbonato de calcio con bajo contenido de sólidos de por ejemplo < 60% en peso, pueden de preferencia concentrarse físicamente, p. ej. mediante filtros-prensa y/o centrifugado y/o por vía térmica y mediante el uso de uno o varios agentes dispersantes. Son de especial preferencia, las combinaciones de pasos de concentración mecánicos y térmicos. La concentración final después del proceso de concentración se ubica de preferencia en 60% en peso de contenido de sólidos, de preferencia especial entre 65% en peso y 78% en peso, p. ej. en $72 \pm 2\%$ en peso.

Como auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes pueden por ejemplo emplearse auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes aniónicos, de preferencia seleccionados del grupo que comprende homo- o copolímeros de sales de ácido policarboxílicos que se basan en p. ej. ácido acrílico, metacrílico, maleico, fumárico o itacónico, o mezclas de los mismos. Son de especial preferencia los homo- o copolímeros del ácido acrílico como pueden adquirirse, por ejemplo en BASF, Ludwigshafen, en la empresa Allied Colloids, Gran Bretaña o en la empresa COATEX, Francia. El peso molecular PM de tales productos se ubica preferentemente en el rango de 2000 a 15000, de preferencia especial es un PM de 3000 a 7000. Pero también el peso molecular PM de tales productos preferentemente se ubican en el rango de 2000 a 150000 g/mol, de preferencia especial es un PM de 15000 a 50000 g/mol, p. ej. 35000 a 45000 g/mol. El peso molecular de los auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes se fija de modo tal, que no actúan como ligantes, sino como agentes separadores. Los polímeros y/o copolímeros pueden estar neutralizados con cationes mono- o plurivalentes o presentar grupos ácidos libres. Son cationes monovalentes adecuados, p. ej. sodio, litio, potasio y/o amonio. Los cationes plurivalente adecuados son p. ej., bivalentes como calcio, magnesio, estrontio o trivalentes como aluminio. Son de especial preferencia sodio y magnesio. También pueden usarse ventajosamente

21

solos o combinados con otros, los auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes, como polifosfatos de sodio o citrato de sodio.

En especial en la molienda seca, pueden usarse como auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes, también aquellas seleccionadas del grupo que comprende glicoles, poliglicoles como p. ej. polietilenglicoles, copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno, o alcanolaminas como trietanolamina y triisopropanolamina o una mezcla de las mismas.

Los agentes de dispersión y/o de molienda pueden utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso a 5% en peso respecto del peso total en seco del compuesto, p. ej. en la molienda seca en una cantidad de aproximadamente 0,01 - 0,5% en peso, de preferencia 0,1 - 0,3% en peso. De preferencia especial se presentan en una cantidad de 0,2 a 1 mg/m² de la superficie de las nanopartículas, p. ej. en una cantidad de 0,3 a 0,7 mg/m² de la superficie de las nanopartículas.

En la molienda húmeda los agentes dispersantes y/o auxiliares de molienda se presentan ventajosamente en una cantidad de aproximadamente 0,05 - 2,0% en peso, de preferencia en una cantidad de 0,3 a 1,5% en peso, p. ej. 1% en peso, pero también en una cantidad de aproximadamente 0,85 a 0,95% en peso.

El agente de molienda y/o dispersante ayuda a la molienda de las partículas de carbonato de calcio en el rango nanométrico mediante la reducción de la viscosidad de la suspensión y con ello un aumento de la movilidad y de la longitud del recorrido libre de las partículas a moler y de las perlas de molienda. Esto también es especialmente ventajoso para la posterior formación del compuesto.

La viscosidad de la suspensión en la molienda húmeda se ubica de preferencia en menos de 2500 mPa·s, de mayor preferencia en menos de 1500

AV

mPa•s, en especial menos de 1000 mPa•s, mejor aún menos de 500 mPa•s y de preferencia especial en el rango de 50 - 250 mPa•s, medido con un viscosímetro de Brookfield usual, p. ej. del tipo EV-2+ con husillo plano 3 y 100 r.p.m..

También es posible utilizar durante la molienda y/o la dispersión, además de los auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes, otros aditivos monómeros o poliméricos, como copolímeros de ácido acrílico-etileno (EAA) o sales de los mismos, solos o en combinación. La relación de los monómeros de ácido acrílico en el producto copolimerizado con monómeros de etileno se ubica de preferencia en 1:4 a 1:50, de preferencia especial en 1:4 a 1:10 y en especial en 1:5. De preferencia se utilizan EAA o bien, sus sales, que presentan en la forma no neutralizada una viscosidad de fusión de 3000 a 25000 mPa•s, de 15000 a 100000 mPa•s y de 50000 a 400000 mPa•s a 200, 170 o bien, 140°C, de preferencia de 3000 a 7000 mPa•s, de 15000 a 20000 mPa•s y de 50000 a 100000 mPa•s a 200, 170 o bien, 140°C y en especial una viscosidad de fusión de 15000 a 25000 mPa•s, de 50000 a 100000 mPa•s y de 300000 a 400000 mPa•s a 200, 170 o bien, 140°C.

De preferencia especial es un copolímero EAA, que presenta una viscosidad de fusión de 24 300 mPa•s a 200 °C, 88300 mPa•s a 170 °C y 367000 mPa•s a 140°C.

Los EAA muy apropiados que pueden obtenerse comercialmente y de preferencia tienen una proporción de ácido acrílico de 20% en moles, pueden adquirirse por ejemplo en BASF, Alemania, o en Dow, EE.UU.

El uso de los copolímeros EAA o de sus sales produce además una hidrofugación parcial o total de los poros del sustrato, p. ej. del papel estucado y/o de los poros del compuesto mismo, de modo que se reduce, se controla y/o se impide la humectación con agua de los poros abiertos del papel o bien, del estucado, respectivamente del compuesto.

M
X/

Si se utilizan las sales de EAA, las mismas están neutralizadas en forma parcial o total p. ej. con aminas, de preferencia seleccionadas del grupo que comprende 2-amino-2-metil-1-propanol, 3-amino-1-propanol, 2- [Bis(2-hidroxietil)amino] etanol, y/o iones de metal alcalino como potasio, litio y/o sodio o mezclas de los mismos, de preferencia con sodio. Se neutralizan, por ejemplo como mínimo 70% en moles o como mínimo 95% en moles de los grupos de ácidos carboxílicos.

EAA y sus sales pueden usarse en una cantidad de 0,01% en peso a 10% en peso respecto del peso total en seco del compuesto, de preferencia de 0,01% en peso a 5% en peso, de mayor preferencia de 0,05 a 5% en peso, de 0,1% en peso a 2% en peso, p. ej. en una cantidad de 1,0% en peso.

El compuesto según la invención contiene de preferencia respecto del peso total en seco del compuesto de 5 a 95% en peso, de mayor preferencia de 20 a 80% en peso, de preferencia aún mayor de 25 a 75% en peso de partículas de colorantes y/o de cargas. El compuesto de la invención contiene de preferencia respecto del peso total en seco del compuesto 95 a 5% en peso, de preferencia 80 a 20% en peso, de preferencia aún mayor de 75 a 25% en peso de partículas de carbonato de calcio.

Las partículas de colorantes y/o de carga y las nanopartículas de carbonato de calcio se ubican respecto del peso en seco ventajosamente en una relación preferente de 1:20 a 20:1, en especial en una relación de 1:4 a 4:1, de mayor preferencia en una relación de 1:3 a 3:1 o 1:2 a 2:1, pero también en una relación de 1:1. De preferencia muy especial, la relación de peso de las partículas de colorantes y/o de carga orgánicas y/o inorgánicas respecto de las nanopartículas de carbonato de calcio es de 3:1 o 1:3.

El ligante empleado en los compuestos conforme la invención se compone de un copolímero que comprende como monómero uno o varios ácidos

dicarboxílicos y uno o varios monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas.

Se utiliza para la mejor adherencia de las nanopartículas en la superficie de las micropartículas.

Se utilizan como monómeros de ácidos dicarboxílicos de preferencia ácidos dicarboxílicos $C_2 - C_{10}$, de preferencia ácidos dicarboxílicos $C_3 - C_9$, ácidos dicarboxílicos $C_4 - C_8$, ácidos dicarboxílicos $C_5 - C_7$ saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, en especial ácido adipínico.

Como segundo monómero del polímero de ligante son especialmente adecuados las di- y triaminas de cadena lineal o ramificada, sustituidas o no sustituidas. Las dialcanolaminas y trialcanolaminas utilizadas de preferencia son por ejemplo dietanolamina, N-alquildialcanolaminas, como N-metil- y N-etildietanolamina, y trietanolamina.

Para el control y manejo del peso molecular o bien la longitud de cadena, durante la policondensación pueden usarse aminas mono- o polivalentes, como monoalcanolaminas. De preferencia se emplea monoetanolamina.

En un ejemplo de realización de preferencia en el marco de la presente invención se utiliza como ligante un copolímero, que además está reticulado con epiclorhidrina.

En un ejemplo de realización de especial preferencia en el marco de la presente invención se utiliza como ligante un copolímero de ácido adipínico con N-(2-aminoetil)-1,2-etandiamina y epiclorhidrina.

El ligante por lo demás puede contener otros adyuvantes para la copolimerización u otros adyuvante o aditivos usuales, p. ej. isocianatos.

Respecto del peso total en seco del compuesto, el ligante está contenido ventajosamente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, de preferencia aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5% en peso, de

preferencia especial aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso.

Se cumple otro objetivo de esta invención mediante un procedimiento para la preparación del compuesto de la invención, en el que se disponen y se mezclan las micropartículas de colorantes y/o cargas, la composición de nanopartículas de carbonato de calcio y el ligante. En este caso, el ligante se agrega a las partículas de colorantes y/o de carga o a la composición de carbonato de calcio y la mezcla resultante se mezclan con el segundo componente en cada caso y se homogenizan.

En una conformación alternativa, se mezclan primero las partículas de colorantes y/o de carga con la composición de carbonato de calcio, y a la mezcla de reacción resultante se le agrega el ligante y se homogeniza.

Pero también puede presentarse una solución acuosa o una suspensión del ligante, a la que en primer lugar se agregan las micropartículas de colorantes y/o de carga y luego la composición de nanopartículas de carbonato de calcio o primero la composición de nanopartículas de carbonato de calcio y luego se agregan las micropartículas de colorantes y/o de carga, y a continuación se homogeniza.

En principio, tanto las micropartículas de colorantes y/o de carga como también la composición de nanopartículas de carbonato de calcio pueden usarse en seco, como también como suspensión acuosa. En el caso que las micropartículas de colorantes y/o de carga y la composición de nanopartículas de carbonato de calcio se utilizan secas, debe agregarse suficiente agua, para que se produzca una suspensión acuosa.

Por lo general, la composición de nanopartículas de carbonato de calcio se pone a disposición en forma de suspensión acuosa, mientras que las micropartículas de colorantes y/o de carga pueden usarse en forma sólida o en forma de suspensión acuosa. Las micropartículas inorgánicas de colorantes y/o

de carga, de preferencia se emplean en forma sólida y las micropartículas orgánicas de colorantes y/o cargas como suspensión acuosa.

En este caso, "sólido" no significa necesariamente "seco". El concepto "sólido" sólo cumple la función de describir la consistencia de la sustancia utilizada, que puede contener una proporción considerable de humedad. Así, por ejemplo, una mezcla de 80% en peso de micropartículas inorgánicas de colorantes y/o de carga con 20% en peso de agua, a pesar de ello puede presentar una consistencia sólida.

El ligante de preferencia, se pone a disposición en forma de suspensión acuosa, de preferencia especial como solución.

A fin de garantizar una mejor dispersión, puede agregarse a cada una de las suspensiones o mezclas además uno o más agentes dispersantes, p. ej. en forma de un polvo o una solución acuosa. El o los agentes dispersantes pueden agregarse por ejemplo después del agregado del ligante, a la mezcla de reacción resultante o previo al agregado del ligante a las partículas de colorantes y/o de carga o la composición del carbonato de calcio, al componente que se agrega posteriormente al ligante, o al componente que se agrega por mezclado.

Los agentes dispersante ventajosos son por ejemplo sales del ácido poliacrílico, como la sal de sodio, polifosfato de sodio o copolímeros de poliacroleína/acrilato.

Además pueden agregarse también agentes de dispersión poliméricos catiónicos y/o anfotéricos, p. ej. cloruro de polialildimetilamonio (poliDADMAQ o copolímeros del ácido acrílico con monómeros catiónicos o mezclas de tales agentes dispersantes. Tales productos se describen p. ej. en la DE 40 18 162 y pueden adquirirse p. ej. en la empresa Stockhausen GmbH, Krefeld, bajo la denominación Prästol y otras.

Estos agentes dispersantes pueden agregarse adicionalmente al ligante en

una cantidad de 0,01% en peso a 1% en peso respecto del peso total en seco del compuesto, de preferencia en una cantidad de 0,1% en peso a 0,5% en peso, p. ej. 0,25% en peso. Los mismos ayudan a la adsorción del ligante.

El mezclado y la homogeneización de las suspensiones de las partículas de colorantes y/o de carga o bien, de la composición de carbonato de calcio incluyendo el agregado bajo agitación y el mezclado del ligante puede realizarse por ejemplo con un sistema de agitación del tipo Pendraulik, con un disco dentado de 3,5 cm diámetro como agitador y de preferencia a temperatura ambiente.

Asimismo el mezclado y la homogeneización de las suspensiones, en especial, cuando las partículas de colorantes y/o de carga en primera instancia se mezclan con el ligante, puede realizarse mediante un mezclador de rejas. Los mezcladores de reja funcionan según el principio del lecho fluidizado producido mecánicamente. Las paletas de reja rotan cerca de la pared interna de un tambor horizontal cilíndrico y trasladan los componentes de la mezcla desde el lecho del producto hacia el espacio abierto de mezclado. El lecho fluidizado producido en forma mecánica garantiza un mezclado intensivo, incluso de un gran volumen de preparado en un tiempo muy breve. Se utilizan picadoras y/o dispersadoras para dispersar grumos en seco. El equipamiento usado puede adquirirse en la empresa Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Alemania.

Si la suspensión de la composición de carbonato de calcio recién se agrega, cuando las partículas de colorantes y/o de carga ya recibieron un tratamiento previo con el ligante, esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante un sistema mezclador con tubos, por ejemplo al bombear la suspensión mediante una bomba centrífuga a través del sistema mezclador con tubos y la suspensión de las partículas de colorantes y/o de carga sometidas a tratamiento previo, se ingresan en forma continua en el sistema mezclador con tubos utilizando un tubo de aspiración. Un tal dispositivo mezclador con tubos, puede

Acb

obtenerse por ejemplo en la empresa Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania.

La mezcla se realiza a una temperatura ambiente de aprox. 20 - 25°C. No es necesario impedir un calentamiento generado por el proceso de preparación, p. ej. a causa de la fricción durante el proceso de dispersión. Así, la temperatura durante el proceso por lo general es de 20 - 90°C, preferentemente entre 20 y 70°C.

Asimismo puede usarse una combinación de diferentes sistemas de mezclado.

Los compuestos obtenidos conforme el proceso de fabricación de la invención, pueden secarse, de modo que el compuesto precipita como sólido, pero también pueden continuar procesándose como suspensión, así como nueva suspensión acuosa del compuesto secado, de modo que no sólo el compuesto de la invención en sí mismo, sino también una suspensión acuosa del mismo, constituyen la solución de un objetivo de la presente invención.

Puede reducirse el contenido de agua de las suspensiones del compuesto obtenidas conforme el proceso de fabricación de la invención, p. ej. por vía térmica, tal vez con un secador por rociado o una microonda o en un horno, o por vía mecánica, por ejemplo por filtración, de modo que el compuesto se obtiene como sólido seco o húmedo, p. ej. en forma de una torta de filtro. A fin de obtener un compuesto seco, este se seca ejemplo en un horno a 105°C hasta lograr un peso constante.

Otros aspectos de la presente invención son las posibilidades de uso del compuesto, ya sea en estado sólido, húmedo o seco, o como suspensión acuosa.

De ese modo, uno de los usos principales del compuesto o de una suspensión es el uso como carga o colorante, p. ej. en el papel y/o como colorante en pinturas para aplicar con pincel, aunque no en la elaboración o

procesamiento de papel térmico, en tanto el compuesto contiene micropartículas orgánicas.

El uso como carga o colorante puede producirse en la fabricación de papel o en el acabado del papel, p. ej. durante el estucado del papel, aunque no se incluye el papel térmico, cuando el compuesto contiene micropartículas orgánicas.

En la fabricación de papel se utiliza el compuesto de preferencia en cantidades de 0,5 a 50% en peso, de preferencia de 1 a 30% en peso respecto del peso total del papel. Para el acabado del papel, p. ej. durante el estucado del papel, las cantidades preferidas del compuesto de la invención son de 0,5 a 100 g/m², de preferencia de 2 a 50 g/m², de preferencia especial de 5 a 25 g/m² por lado del papel.

En este caso, el compuesto también puede usarse en sistemas de múltiples aplicaciones, p. ej. en el estucado previo y/o el estucado intermedio y/o el estucado de cubrimiento o el estucado sencillo. Cuando el estucado del compuesto es un estucado previo y/o intermedio, puede sobre ellos realizarse otra aplicación con colorantes convencionales conocidos por el especialista. El compuesto puede usarse para papeles estucados de uno o de ambos lados, donde uno o varios de los estucados de uno o de ambos lados contiene el compuesto.

El papel estucado o sin estucar de un lado o de ambos lados, puede ser papel calandrado, como también papel sin calandrar.

Debido a la selección dirigida del compuesto respecto de su composición y su tamaño, puede además modificarse el volumen de poros del papel o bien, del estucado, a través de la ocupación o la falta de ocupación por las partículas del compuesto, por ejemplo, éste aumentarse y controlarse, aunque un uso tal del compuesto de la invención, en tanto contenga micropartículas orgánicas, no incluye el área del papel térmico, su preparación o procesamiento.

30

El compuesto según la invención también puede usarse junto con otros colorantes y/o cargas usuales, en tanto el uso no se refiera al área del papel térmico, su preparación o procesamiento, cuando el compuesto contiene micropartículas orgánicas.

Por lo tanto también son objeto de la presente invención las cargas o colorantes que comprenden un compuesto de la invención o una suspensión del mismo.

Se cumple otro objetivo de la presente invención mediante el uso en la fabricación de pinturas o plásticos, p. ej. para aumentar la opacidad de pinturas o plásticos. Aquí, en especial los compuestos que comprenden micropartículas orgánicas en forma de esferas huecas, pueden implicar adicionalmente un aumento en la aislación del calor.

Los compuestos de la invención, debido a su estructura también pueden usarse para la reducción del "sheen". Se entiende por "sheen" un brillo que se produce al observar una superficie en un ángulo muy plano que con frecuencia produce irritación en el observador. Para reducir el "sheen" es necesaria una distribución muy dispersa, que puede ser aportada por los compuestos de la invención.

Los compuestos de la invención también pueden usarse como sustancias espesantes, p. ej. como agentes espesantes o de control de viscosidad.

Debido a la estructura en forma de plaquetitas de Las micropartículas de colorantes y/o de carga inorgánicas, como talco y/o mica, así como debido a las propiedades de superficie del carbonato de calcio, el compuesto de la invención posibilita p. ej. el uso de un "carbonato de calcio en forma de plaquetitas".

Debido a la estructura de esfera hueca de Las micropartículas de colorantes y/o de carga orgánicas, como ser esferas huecas de poliestireno, así como de las propiedades de superficie del carbonato de calcio, el uso del

compuesto de la invención también permite, p. ej. el uso de un "carbonato de calcio liviano" en plásticos y pinturas, lo que p. ej. puede ser ventajoso en la construcción de aviones.

Se cumple otro objetivo de la presente invención mediante el uso del compuesto de la invención o de una suspensión del mismo como adyuvante de filtración, ya sea solo como capa filtrante o dentro o sobre un material portante natural o sintético, como por ejemplo fibras de algodón, celulosa y poliamida. A través de la estructura porosa y la escasa segregación de los compuestos, resulta una transferencia óptima de líquidos con una simultánea buena fuerza de retención para sustancias suspendidas.

Así también es objetivo de la presente invención un adyuvante de filtración que comprende un compuesto de la invención o una suspensión del mismo.

Se cumple otro objetivo de la presente invención mediante una pintura pincelable que comprende un compuesto de la invención, pero para el uso en la elaboración o el procesamiento de papel térmico, cuando el compuesto contiene micropartículas orgánicas.

De preferencia una pintura tal para aplicar con pincel presenta un contenido de sólidos de 25 - 75% en peso, de mayor preferencia de 30 - 60% en peso, de preferencia especial de 30 - 40% en peso. La proporción del compuesto respecto del contenido total de sólidos la pintura pincelable puede ser de 3 a 97% en peso, de preferencia se ubica entre 10 y 90% en peso. De preferencia especial asciende a $85 \pm 10\%$ en peso.

En vista de las excelentes propiedades de ligación de los ligantes de la invención en los compuestos de la invención, en especial en vistas de la sorprendentemente buena adhesión de las nanopartículas del carbonato de calcio en la superficie de las micropartículas, finalmente se cumple otro objetivo de la invención anterior mediante el uso de un copolímero que comprende como

monómero uno o varios ácidos dicarboxílicos y uno o varios monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas para el recubrimiento al menos parcial de partículas de colorantes y/o de carga con una composición que comprende nanopartículas de carbonato de calcio, como se describieron anteriormente. De preferencia especial es aquí el uso de un copolímero de ácido adipínico con N-(2-Amionoetil)-1,2-etandiamina y epíclorhidrina como ligante.

Mediante las figuras, ejemplos y ensayos que se describen a continuación se explica la invención en mayor detalle, no constituyendo esto limitación de la invención.

Descripción de las figuras:

En las figuras que se describen a continuación se trata de placas en cuadrículas con microscopio electrónico (REM) de determinadas mezclas del estado de la técnica y de compuestos conforme la invención. Las mezclas así como los compuestos de la invención para ello se ajustaron con agua utilizando el dispositivo Ultraturax a una concentración de 20% en peso. De ello se diluyeron en cada caso algunas gotas (aprox. 100 mg) en 250 ml de agua dest. y se filtran a través de filtro de membrana con poros mayores de 0,2 μm . Los preparados que se obtuvieron de ese modo en el filtro de membrana se vaporizaron con oro y se evaluaron en el REM con distintas ampliaciones.

En la figura 1 se muestra la placa REM de un preparado de una mezcla de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas orgánicas sin ligante.

En la figura 2 se muestra la placa REM de otro preparado de una mezcla de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas orgánicas sin ligante.

En la figura 3 se muestra la placa REM de un preparado de una mezcla de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas inorgánicas sin ligante.

En la figura 4 se muestra la placa REM de un preparado de una mezcla de

nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas inorgánicas sin ligante.

En la figura 5 se muestra la placa REM de un preparado de un compuesto según la invención de micropartículas orgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y ligante.

En la figura 6 se muestra la placa REM de un preparado de otro compuesto según la invención de micropartículas orgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y ligante.

En la figura 7 se muestra la placa REM de un preparado de otro compuesto según la invención de micropartículas orgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y ligante.

En la figura 8 se muestra la placa REM de un preparado de otro compuesto según la invención de micropartículas inorgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y ligante.

En la figura 9 se muestra la placa REM de un preparado de otro compuesto según la invención de micropartículas inorgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y ligante.

En la figura 10 se muestra la placa REM de un preparado de otro compuesto según la invención de micropartículas inorgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y ligante.

En la figura 11 se muestra la placa REM de un preparado de otro compuesto según la invención de micropartículas orgánicas, nanopartículas de carbonato de calcio y ligante.

EJEMPLOS:

Preparación y descripción de nanopartículas que pueden usarse conforme la invención

En adelante se describe la preparación de nanopartículas de composiciones de carbonato de calcio adecuadas para los compuestos de la

invención:

La composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1 se obtuvo en forma continua mediante el uso de mármol noruego premolido en seco en un molino a bolas a un diámetro equivalente esférico de 45 μm , mediante molienda húmeda en un molino a bola de atritación vertical de 160 litros, en dos pasadas utilizando en total 0,85% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un PM de aproximadamente 6000 g/mol respecto del peso total en seco del compuesto como adyuvantes de dispersión/de molienda, con un contenido de sólidos de 72% en peso, a la siguiente distribución de tamaño:

Diámetro (nm)	Cantidad (N) de partículas en N-%	% en peso
< 200	97,4	23,6
200 - 400	2,0	22,4
400-600	0,4	18,7
600-800	0,1	14
800-1000	> 0,1	9,3

La viscosidad de Brookfield de la suspensión obtenida después de la molienda húmeda, fue de 285 mPa·s.

Las bolas de molienda utilizadas que se componen de silicato de circonio y baddeleyita tenían un tamaño de 0,5 - 2 mm.

La composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2 se obtuvo en forma continua mediante el uso de mármol noruego premolido en seco en un molino a bolas a un diámetro equivalente esférico de 45 μm , mediante molienda húmeda en un molino a bola de atritación vertical de 160 litros, en dos pasadas utilizando en total 0,85% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un PM de aproximadamente 6000 g/mol respecto del peso total en seco del compuesto como adyuvantes de dispersión/de molienda y 1% en peso copolímero de

pólietileno-ácido poliacrílico-sal de sodio (de Primacor 5880 I, DOW, neutralizado a 95°C con la cantidad equivalente de NaOH respecto de los grupos del ácido carboxílico) respecto del peso total en seco del compuesto, con un contenido de sólidos de 72% en peso, a la siguiente distribución de tamaño:

Diámetro (nm)	Cantidad (N) de partículas en N-%	% en peso
< 200	96,5	26,1
200 - 400	2,7	20
400-600	0,5	17,8
600-800	0,1	13,3
800-1000	< 0,1	8,9

La viscosidad de Brookfield de la suspensión obtenida después de la molienda húmeda, fue de 450 mPa•s.

Las bolas de molienda utilizadas que se componen de silicato de circonio y baddeleyita tenían un tamaño de 0,5 - 2 mm.

La composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 se obtuvo en forma continua mediante el uso de mármol noruego con un diámetro equivalente esférico de 45 μm , mediante molienda húmeda en un molino a bola de atritación vertical de 1500 litros, en dos pasadas utilizando en total 0,95% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un PM de aproximadamente 6000 g/mol respecto del peso total en seco del compuesto como adyuvantes de dispersión/de molienda con un contenido de sólidos de 75% en peso, a la siguiente distribución de tamaño:

Diámetro (nm)	Cantidad (N) de partículas en N-%	% en peso
< 200	97,4	34,3
200 - 400	2,0	19,2

400-600	0,4	17,9
600-800	0,1	11,7
800-1000	> 0,1	6,5

La viscosidad de Brookfield de la suspensión obtenida después de la molienda húmeda, fue de 285 mPa•s.

Las bolas de molienda utilizadas que se componen de silicato de circonio y baddeleyita tenían un tamaño de 0,5 - 2 mm.

La composición de nanopartículas de carbonato de calcio 4 se obtuvo en forma continua mediante el uso de piedra caliza del sur de Francia de la zona de Provence, con un diámetro equivalente esférico de 45 μm mediante molienda húmeda en un molino horizontal con sistema de agitación (Dynomill, capacidad 1,4 litros) utilizando en total 0,45% en peso de poliacrilato de sodio/magnesio con un PM de aproximadamente 6000 g/mol respecto del peso total en seco de la piedra caliza como adyuvantes de dispersión/molienda, con un contenido de sólidos de 65% en peso, a la siguiente distribución de tamaño:

Diámetro (nm)	Cantidad (N) de partículas en N-%	% en peso
< 200	97,1	17,4
200 - 400	2,2	10,5
400-600	0,5	10,9
600-800	0,2	9,4
800-1000	0,1	8,5

La viscosidad de Brookfield de la suspensión obtenida después de la molienda húmeda, fue de 285 mPa•s.

Las bolas de molienda utilizadas que se componen de silicato de circonio y baddeleyita tenían un tamaño de 0,5 - 2 mm.

A continuación se secó la suspensión mediante secador por rociado (proveedor: empresa NIRO) a una temperatura de partida de 105°C. La humedad después del secado se ubicó en < 0,3% en peso de agua.

Descripción de micropartículas que pueden usarse conforme la invención

Micropartículas orgánicas 1: suspensión Ropaque HP-1055 (Rohm & Haas):

Tamaño de partículas: relativamente uniforme 1,0 µm

El tamaño de partículas se determinó mediante REM.

Contenido de sólidos: 27% en peso (determinado a 120°C, 2 h en el armario de secado)

Micropartículas orgánicas 2: dispersión de polietileno

Tamaño de partículas: aprox. 0,25 - 1,5 µm

El tamaño de partículas se estimó a simple vista mediante REM.

Contenido de sólidos: 25,1% en peso (determinado a 120°C, 2 h en el armario de secado)

Micropartículas inorgánicas 1: suspensión Finntalc C 10 (MONDO Minerals, Finlandia)

Tamaño de partículas: 95% en peso < 10 µm

80% en peso < 5 µm

45% en peso < 2 µm

El tamaño de partículas se determinó mediante el método de sedimentación utilizando un dispositivo Sedigraph 5100, Micromeritics, EE.UU.

Contenido de sólidos: 61,5% en peso. (determinado a 120°C, 2 h en el armario de secado)

Micropartículas inorgánicas 2: polvo Finntalc P 05, MONDO Minerals, Finlandia,

Tamaño de partículas: 96% en peso < 10 µm

79% en peso < 5 μm

43% en peso < 2 μm

El tamaño de partículas se determinó mediante el método de sedimentación utilizando un dispositivo Sedigraph 5100, Micromeritics, EE.UU.

Humedad: < 0,5% en peso de agua (determinado a 120°C, 2 h en el armario de secado)

Descripción de ligantes que pueden usarse según la invención

Ligante 1

15 $\pm$ 0,5% en peso de solución acuosa de un copolímero de ácido adipínico con N-(2-aminoetil)-1,2-etandiamina y epiclorhidrina

con los siguientes datos característicos:

- contenido total de cloro: aproximadamente 1,5% en peso
- contenido orgánico de cloro: < 0,5% en peso
- PM > 1000 g/mol
- viscosidad de Brookfield de la solución acuosa: 80 mPa·s $\pm$ 30 mPa·s (Brookfield tipo EV-2+, husillo plano 3, 100 r.p.m.)
- pH 3,0

Tales productos pueden prepararse de modo conocido por el especialista en síntesis orgánica mediante la síntesis en dos pasos. La elaboración se realiza p. ej. mediante la obtención de un intermediario que se compone del producto de reacción de dietilentriamina, monoetanolamina y ácido adipínico en agua destilada. En una segunda reacción se transforma el intermediario resultante con epiclorhidrina mediante la utilización de ácido sulfúrico y sorbato de potasio como catalizador para obtener el producto final, diluyendo con agua a un contenido de sólidos de 12 - 20% en peso y el valor del pH se ajusta con ácido sulfúrico adicional a pH 3. Tales copolímeros pueden adquirirse entre otros de la empresa Lanxess, Alemania, y la empresa Mare, Italia, como por ejemplo Nadavin, p. ej.

Nadavin DHN (al 15%).

Ligante 2

60 $\pm$ 0,5% en peso de solución acuosa activa de un copolímero de ácido adipínico con N-(2-aminoetil)-1,2-etandiamina

con los siguientes datos característicos:

- viscosidad de Brookfield de la solución acuosa de 60% en peso: 1300 mPa•s $\pm$ 100 mPa•s
- (Brookfield tipo EV-2+, husillo plano 3, 100 r.p.m.)
- número de ácido: 12 mg KOH/g sólido
- número de color: 4
- pH 8,9

Tales productos pueden prepararse de modo conocido por el especialista en síntesis orgánica mediante la síntesis en un paso. La elaboración para esta invención se realiza mediante la reacción de 300,0 g de dietanoltriamina, 18,7 g monoetanolamina y 446,9 g de ácido adipínico en 439,4 g de agua destilada. Para ello la monoetanolamina se agrega en porciones lentamente a la dietanoltriamina. Durante el agregado se mantiene la temperatura en 110 -120°C. Después de finalizada la reacción exotérmica, teniendo en cuenta la temperatura del vapor de máx. 103°C, se calienta lentamente a 160 - 170°C. Con esta temperatura se hierve a un número de ácido de aprox. 20 mg KOH/g. Luego se enfría a 130°C y se agrega agua destilada cuidadosamente en pequeñas porciones hasta que el contenido de sólidos es de 60% en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Ensayo comparativo 1: Mezcla de micropartículas orgánicas 1 y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

Se mezclaron 473,3 g de la composición de nanopartículas de carbonato

40

de calcio 3 con 438,2 g de la suspensión de las micropartículas orgánicas 1 en el sistema de agitación Pendraulik con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro como agitador y una velocidad de agitación de 7500 r.p.m. con una temperatura inicial de 22°C durante 15 min bajo agitación. La temperatura final después del mezclado fue de 45 °C.

La mezcla resultante presentaba los siguientes datos característicos:

- viscosidad de Brookfield medida al cabo de 5 min./60 min/120 min.: 77 / 79 / 81 mPa• s
- pH: 8,23
- contenido de sólidos: 52,22% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 1 que las nanopartículas de carbonato de calcio están segregadas de las micropartículas orgánicas. Sólo una pequeña proporción del 75% en peso de las nanopartículas de carbonato de calcio es visible en la toma REM.

Se realizó un ensayo de filtrado a fin de poder explicar la tendencia a segregarse, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nano-/micropartículas y se filtra la suspensión utilizando un filtro de membranas con 0,2 µm de diámetro de poros (presión: aprox. 25 mbar, bomba de chorro de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Al producirse la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia emergen de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtro secundaria sobre la membrana de filtro y bloquea los poros.

Tiempo de filtración: > 24 horas. Al cabo de 10 h aún restan 90 ml de suspensión a ser filtrada.

El tiempo de filtración muestra claramente la segregación de nano- y micropartículas.

41

Ensayo comparativo 2: Mezcla de micropartículas orgánicas 2 y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

Se mezclaron 900 g, respecto de la sustancia seca de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3, con 100 g de la suspensión de las micropartículas orgánicas 2 en el sistema de agitación Pendraulik con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro como agitador y una velocidad de agitación de 7500 r.p.m. con una temperatura inicial de 22°C durante 15 min bajo agitación. La temperatura final después del mezclado fue de 40 °C.

La mezcla resultante presentaba un contenido de sólidos de 62,5% en peso.

Puede deducirse claramente de la figura 2 que las nanopartículas de carbonato de calcio están segregadas de las micropartículas orgánicas. Sólo una pequeña proporción del 90% en peso de las nanopartículas de carbonato de calcio es visible en la toma REM.

Ensayo comparativo 3: Mezcla de micropartículas inorgánicas 2 y carbonato de calcio molidas conjuntamente:

Se realizó la molienda de una mezcla de

- 47,0% en peso de mármol noruego molido en seco en un molino a bolas convencional, a un diámetro medio esférico de partículas de 45 µm
- 23,3% en peso de micropartículas 2
- 28,9% en peso de agua
- 0,4% en peso de una solución de poliacrilato de sodio como adyuvante de molienda
- 0,4% en peso solución de copolímero de (ácido acrílico/butilacrilato) neutralizada con potasio como agente dispersante

mediante molienda húmeda en un molino horizontal a bolas con sistema de agitación de la empresa Dynomill con capacidad de 2 litros, a la siguiente

N
4

distribución granulométrica:

- Tamaño de partículas: 99% en peso < 10 μm
76% en peso < 2 μm
51% en peso < 1 μm
12% en peso < 0,2 μm

El tamaño de partículas se determinó mediante el método de sedimentación utilizando un dispositivo Sedigraph 5100, Micromeritics, EE.UU.

- viscosidad de Brookfield medida al cabo de 5 min./60 min/120 min.: 182 / 194 / 210 mPa• s
- pH: 9,4,
- contenido de sólidos: 69,8% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 3 que las nanopartículas de carbonato de calcio se han segregado de las micropartículas inorgánicas.

Se realizó un ensayo de filtrado, a fin de poder explicar la tendencia a segregarse, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla molida conjuntamente y se filtra la suspensión utilizando un filtro de membranas con 0,2 μm de diámetro de poros (presión: aprox. 25 mbar, bomba de chorro de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Al producirse la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia emergen de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtro secundaria sobre el filtro de membrana y bloquea los poros.

Tiempo de filtración: > 24 horas. Al cabo de 12 h aún restan 50 ml de la suspensión a ser filtrada.

El tiempo de filtración muestra claramente la segregación de nano- y micropartículas.

Ensayo comparativo 4: Mezcla de micropartículas inorgánicas y Nano-

M
XCarbonato de calcio-composición 1:

Se mezclaron 753,4 g de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1 con 882,0 g de la suspensión de las micropartículas inorgánicas 1 en el sistema de agitación Pendraulik con un disco dentado de 3,5 cm diámetro como agitador y una velocidad de agitación de 7500 r.p.m. con una temperatura inicial de 22 °C durante 15 min. bajo agitación. La temperatura final después del mezclado fue de 48 °C.

La mezcla resultante presentaba los siguientes datos característicos:

- viscosidad de Brookfield medida al cabo de 5 min./60 min/120 min.: 142 / 138 / 138 mPa·s
- pH: 9,4
- contenido de sólidos: 69,8% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 4 que las nanopartículas de carbonato de calcio se han segregado de las micropartículas inorgánicas. Sólo una pequeña proporción del 50% en peso de las nanopartículas de carbonato de calcio es visible en la toma REM.

Se realizó un ensayo de filtrado a fin de poder explicar la tendencia a segregarse, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nano-/micropartículas y se filtra la suspensión utilizando un filtro de membranas con 0,2 mm de diámetro de poros (presión: aprox. 25 mbar, bomba de chorro de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Al producirse la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia emergen de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtro secundaria sobre la membrana de filtro y bloquea los poros.

Tiempo de filtración: > 24 horas. Al cabo de 10 h aún restan 70 ml de la suspensión a ser filtrada.

244

El tiempo de filtración muestra claramente la segregación de nano- y micropartículas.

Ejemplos conforme la invención

Ejemplo 2: compuestos de micropartículas orgánicas , Composición de nanopartículas de carbonato de calcio y ligante I

Ensayo 5: Compuesto de 25% en peso de micropartículas orgánicas 1 y 75% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

Se colocaron 2.100 g de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 en el sistema de agitación Pendraulik y se agregan mezclando 1.944,4 g de la suspensión de las micropartículas orgánicas 1 durante 2 min.. El contenido de sólidos se diluyó con agua a una concentración de 50% en peso. A esta mezcla se agregaron mezclando 272,7 g de ligante 1 como solución acuosa con un contenido de sólidos de 15,4% en peso durante otros 2 min y se diluye con agua a un contenido de sólidos de 35% en peso. La mezcla de reacción así obtenida se sometió a cizallamiento durante 15 minutos donde después de la mitad del tiempo de cizallamiento con NaOH al 10% en peso se ajustó el valor del pH a 9 y se dispersó con 0,525% en peso respecto del contenido total de sólidos de una solución acuosa activa al 42% en peso de una sal de sodio del ácido poliacrílico (PM: aproximadamente 4000 g/mol; pH: 8,5). El sistema de agitación Pendraulik estaba equipado con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro y la velocidad de agitación fue de 7500 r.p.m. La temperatura de partida fue de 21°C y la temperatura final al cabo del tiempo de cizallamiento de 15 minutos fue de 38 °C.

La suspensión resultante del compuesto presentaba los siguientes datos característicos:

- viscosidad de Brookfield medida al cabo de 5 min./60 min/120 min.: 610 / 580 / 583 mPa•s

45

- pH: 9,04
- contenido de sólidos: 35,1% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 5 que las nanopartículas de carbonato de calcio no están segregadas de las micropartículas orgánicas y se encuentra en la superficie de las micropartículas orgánicas. Puede reconocerse con claridad, que el volumen de los poros en el Ejemplo 2, Ensayo 5 pudo aumentarse mucho respecto del Ejemplo 1, Ensayo 1.

Se realizó un ensayo de filtración, a fin de poder explicar la tendencia a segregarse, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nano-/micropartículas y se filtra la suspensión utilizando un filtro de membranas con 0,2 mm de diámetro de poros (presión: aprox. 25 mbar, bomba de chorro de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Al producirse la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia emergen de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtro secundaria sobre el filtro de membrana y bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 1,5 horas.

El tiempo de filtración muestra claramente, que se redujo de modo importante la segregación de nano- y micropartículas. Prácticamente no se forma una torta de filtro secundaria de nanopartículas de carbonato de calcio sobre el filtro de membrana, que bloquea los poros. El tiempo de filtración, debido a la estructura abierta del conjunto, es muy breve en comparación con el ensayo 1 del ejemplo 1.

Ensayo 6: Compuesto de 50% en peso de micropartículas orgánicas 1 y 50% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

Se colocaron 1.457 g de la composición de nanopartículas de carbonato de

calcio 3 en el sistema de agitación Pendraulik y se agregan mezclando 4.047 g de la suspensión de las micropartículas orgánicas 1. El contenido de sólidos se diluyó con agua a una concentración de 40% en peso. A esta mezcla se agregaron mezclando 283,8 g de ligante 1 como solución acuosa con un contenido de sólidos de 15,4% en peso y se diluyó con agua destilada a 30% en peso y la mezcla de reacción se agitó durante 15 min, donde el valor del pH al principio del tiempo de agitación, se ajustó con NaOH al 10% en peso, a un valor de 9 y se dispersó con 0,3% en peso respecto del contenido total de sólidos de una solución acuosa activa al 42% en peso de una sal de sodio del ácido poliacrílico (PM: aproximadamente 4000 g/mol; pH: 8,5) respecto del total de sólidos. El sistema de agitación Pendraulik se había equipado con un disco dentado de 3,5 cm diámetro como agitador. La velocidad de agitación fue de 7500 r.p.m.. Al comienzo la temperatura fue de 22°C. Durante la agitación 15 minutos, la temperatura de la suspensión aumentó a una temperatura final de 42 °C..

La suspensión resultante del compuesto presentaba los siguientes datos característicos:

- viscosidad de Brookfield medida al cabo de 5 min./60 min/120 min.: 459 / 574 / 616 mPa·s
- pH: 9,03
- contenido de sólidos: 28,9% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 6 que las nanopartículas de carbonato de calcio no están segregadas de las micropartículas orgánicas y se encuentra en la superficie de las micropartículas orgánicas. Puede reconocerse con claridad, que el volumen de los poros en el Ejemplo 2, Ensayo 6 pudo aumentarse mucho respecto del Ejemplo 1, Ensayo 1.

Ensayo 7: Compuesto de 9% en peso de micropartículas orgánicas 1 y 91% en peso de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 4:

JA

a) Paso 1: Preparación de un intermediario a partir de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 4 con ligante 1

Se presentan 2500 g de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 4 en un mezclador de reja de 1 litro de capacidad, tipo Lödige, Alemania, y se agregan 324,7 g de solución acuosa del ligante 1 con el mezclador en funcionamiento, durante el período de 10 minutos y se homogeniza otros 10 minutos. El contenido de sólidos del intermediario fue después del agregado del ligante 1 90,2% en peso y presentó una consistencia sólida pulverulenta.

b) Paso 2: Preparación del compuesto a partir del intermediario de nanopartículas de carbonato de calcio y micropartículas orgánicas 1

Se colocaron 111 g de la suspensión de las micropartículas 1 en el sistema de agitación Pendraulik y se agregaron mezclando 332,6 g de intermediario de las nanopartículas de carbonato de calcio del Paso a) y se diluye con agua a una concentración de 46% en peso y así se coestructuraron los componentes.

La suspensión resultante del compuesto presentaba los siguientes datos característicos:

- viscosidad de Brookfield medida al cabo de 2 horas después de la preparación: 795 mPa•s
- pH: 7,6
- contenido de sólidos: 46,7% en peso

En comparación con la mezcla, en el compuesto según la invención pudo observarse en el microscopio electrónico con cuadrículas, una buena cobertura de superficie de las micropartículas a través de las nanopartículas de carbonato de calcio.

Ensayo 8: Compuesto de 10% en peso de micropartículas orgánicas 2 y 90% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3:

Se colocaron 1800 g, respecto de la sustancia seca de la composición de

nanopartículas de carbonato de calcio 3, en el sistema de agitación Pendraulik y se agregaron mezclando 200 g, respecto de la sustancia seca de la suspensión de las micropartículas orgánicas 2, durante 2 min. El contenido de sólidos se diluyó con agua a una concentración de 50% en peso. A esta mezcla se agregaron mezclando 5,0 %, respecto del contenido total de sólidos de nano- y micropartículas, del ligante 1 como solución acuosa con un contenido de sólidos de 15,4% en peso durante otros 2 min y se diluye con agua a un contenido de sólidos de 40% en peso. La mezcla de reacción así obtenida se sometió a cizallamiento durante 15 minutos donde después de la mitad del tiempo de cizallamiento con NaOH al 10% en peso se ajustó el valor del pH a 9 y se dispersó con 1% en peso respecto del contenido total de sólidos de una solución acuosa activa de 40% en peso de una sal de sodio del ácido poliacrílico (PM: aproximadamente 4000 g/mol; pH: 8,5). El sistema de agitación Pendraulik estaba equipado con un disco dentado de 3,5 cm de diámetro y la velocidad de agitación fue de 7500 r.p.m.. La temperatura de partida fue de 23°C y la temperatura final después del tiempo de cizallamiento de 15 min fue de 42 °C.

La suspensión resultante del compuesto presentaba los siguientes datos característicos:

- pH: 9,0
- contenido de sólidos: 40,9% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 7 que las nanopartículas de carbonato de calcio no están segregadas de las micropartículas orgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas orgánicas.

Ejemplo 3: compuestos de micropartículas inorgánicas, Composición de nanopartículas de carbonato de calcio y ligante I

Ensayo 9: Compuesto de 50% en peso micropartículas inorgánicas 2 y 50% en peso de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1:

a) Paso 1: Preparación de un intermediario a partir de micropartículas 2 con ligante 1

Se colocaron 400 kg de micropartículas inorgánicas 2 en un mezclador de reja, tipo FKM 2000 D, Lödige, Alemania, y se agregan 53,3 kg de solución acuosa del ligante 1 con el mezclador en funcionamiento, durante el período de 10 minutos y se homogeniza otros 10 minutos. El contenido de sólidos del intermediario después del agregado del ligante 1 fue de 88% en peso y presentó una consistencia sólida pulverulenta.

b) Paso 2: Preparación del compuesto del intermediario y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1

Se mezclaron 522,6 kg de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 1 y 388 kg de agua para un contenido de sólidos de 41,63% en peso en un recipiente de 2 m³. Se agregaron 8,9 kg de una solución acuosa activa al 42% en peso de una sal de sodio del ácido poliacrílico (PM: aproximadamente 4000 g/mol; pH: 8,5) y 3 kg de NaOH al 10% en peso. La suspensión se bombeó mediante una bomba centrífuga a través de un sistema mezclador con tubos y se ingresaron de modo continuo 427,5 kg del intermediario del Paso 1 con un contenido de sólidos de 88% en peso desde el lateral durante 2 min. a través de un tubo de aspiración en el sistema mezclador con tubos y el intermediario se puso en contacto con la suspensión. Luego, la suspensión así obtenida además se mezcló durante 8 min en el circuito.

A continuación se tamizó directamente dentro de un contenedor utilizando un tamiz de 104 µm.

La suspensión resultante del compuesto presentaba los siguientes datos característicos: 5 días después de la preparación:

- viscosidad de Brookfield medida al cabo de 5 min./60 min/120 min.: 76 / 75 / 77 mPa•s

50

- pH: 8,65
- contenido de sólidos: 58,6% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 8 que las nanopartículas de carbonato de calcio no se han segregado de las micropartículas inorgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas inorgánicas. Puede reconocerse con claridad, que el volumen de los poros en el Ejemplo 3, Ensayo 9 pudo aumentarse mucho respecto del Ejemplo 1, Ensayo 4.

Se realizó un ensayo de filtración, a fin de poder explicar la tendencia a segregarse, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nano-/micropartículas y se filtra la suspensión utilizando un filtro de membranas con 0,2 μm de diámetro de poros (presión: aprox. 25 mbar, bomba de chorro de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Al producirse la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia emergen de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtro secundaria sobre la membrana de filtro y bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 6,0 horas.

El tiempo de filtración muestra claramente, que se redujo de modo importante la segregación de nano- y micropartículas. Prácticamente no se forma una torta de filtro secundaria de nanopartículas de carbonato de calcio sobre el filtro de membrana, que bloquea los poros. El tiempo de filtración, debido a la estructura abierta del conjunto, es muy breve en comparación con el ensayo 4 del ejemplo 1.

Ensayo 10: Compuesto de 50% en peso micropartículas inorgánicas 2 y 50% en peso de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2:

a) Paso 1: Preparación de un intermediario a partir de micropartículas 2 con ligante 1

Se colocaron 400 kg de micropartículas inorgánicas 2 en un mezclador de reja, tipo FKM 2000 D, Lödige, Alemania, y se agregan 53,3 kg de solución acuosa del ligante 1 con el mezclador en funcionamiento, durante el período de 10 minutos y se homogeniza otros 10 minutos. El contenido de sólidos del intermediario después del agregado del ligante 1 fue de 88% en peso.

b) Paso 2: Preparación del compuesto a partir del intermediario y composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2

Se mezclan 518,3 kg de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2 y 348 kg agua en un recipiente de 2 m³. Luego se agregaron mezclando 3,6 kg de una solución acuosa activa al 42% en peso de una sal de sodio del ácido poliacrílico (PM: aproximadamente 4000 g/mol; pH: 8,5) y 1,35 kg de NaOH al 10% en peso. La suspensión se bombeó mediante una bomba centrífuga a través de un sistema mezclador con tubos y se ingresaron de modo continuo 424 kg del intermediario del Paso 1 con un contenido de sólidos de 88% en peso desde el lateral durante 2 min. a través de un tubo de aspiración en el sistema mezclador con tubos y se mezcló.

A continuación se tamizó directamente dentro de un contenedor utilizando un tamiz de 104 µm.

La suspensión resultante del compuesto presentaba los siguientes datos característicos: 5 días después de la preparación:

- viscosidad de Brookfield medida al cabo de 5 min./60 min/120 min.: 422 / 405 / 409 mPa•s
- pH: 8,3
- contenido de sólidos: 58,35% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 9 que las nanopartículas de carbonato de calcio no se han segregado de las micropartículas inorgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas inorgánicas. Puede

25

reconocerse con claridad, que el volumen de los poros en el Ejemplo 3, Ensayo 10 pudo aumentarse mucho respecto del Ejemplo 1, Ensayo 4.

Se realizó un ensayo de filtración, a fin de poder explicar la tendencia a segregarse, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nano-/micropartículas y se filtra la suspensión utilizando un filtro de membranas con 0,2 mm de diámetro de poros (presión: aprox. 25 mbar, bomba de chorro de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Al producirse la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia emergen de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtro secundaria sobre el filtro de membrana y bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 2,5 horas.

El tiempo de filtración muestra claramente, que se redujo de modo importante la segregación de nano- y micropartículas. Prácticamente no se forma una torta de filtro secundaria de nanopartículas de carbonato de calcio sobre el filtro de membrana, que bloquea los poros. El tiempo de filtración, debido a la estructura abierta del conjunto, es muy breve en comparación con el ensayo 4 del ejemplo 1.

Ensayo 11: Compuesto de 25% en peso de micropartículas inorgánicas 2 y 75% en peso de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2:

a) Paso 1: Preparación de un intermediario a partir de micropartículas 2 con ligante 1

Se colocaron 400 kg de micropartículas inorgánicas 2 en un mezclador de reja, tipo FKM 2000 D, Lödige, Alemania, y se agregaron mezclando 53,3 kg de solución acuosa del ligante 1 con el mezclador en funcionamiento, durante el período de 10 minutos y se homogeniza otros 10 minutos. El contenido de sólidos del intermediario después del agregado del ligante 1 fue de 88% en peso.



Se colocaron en un mezclador de reja tipo Lödige, 77,5 kg de composición de nanopartículas de carbonato de calcio 2 y se mezcló con 17,5 kg de agua. Luego se agregaron 180 g de una solución acuosa al 42% en peso de una sal de sodio del ácido poliacrílico (PM: aproximadamente 4000 g/mol; pH: 8,5) y después de un breve período de homogeneización de 2 min, se agregaron 21,1 kg del intermediario del Paso 1 con un contenido de sólidos de 88% en peso y se mezclaron utilizando los dos accesorios de mezclado del mezclador de rejillas del tipo FKM 130 D, del homogeneizador y de la reja, en forma intensiva durante 30 minutos.

A continuación se tamizó directamente dentro de un contenedor utilizando un tamiz de 104 μm .

La suspensión resultante del compuesto presentaba los siguientes datos característicos: 5 días después de la preparación:

- viscosidad de Brookfield: 108 / 109 / 112 mPa·s
- pH: 8,86
- contenido de sólidos: 64,76% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 10 que las nanopartículas de carbonato de calcio no se han segregado de las micropartículas inorgánicas y se encuentran en la superficie de las micropartículas inorgánicas. Puede reconocerse con claridad, que el volumen de los poros en el Ejemplo 3, Ensayo 11 pudo aumentarse mucho respecto del Ejemplo 1, Ensayo 4.

En este ensayo se demuestra que también con otro tipo de dispositivos que los descritos previamente y diferentes momentos de agregado de los colorantes y/o cargas y ligante, se logra un buen tratamiento de superficie de micropartículas inorgánicas con nanopartículas de carbonato de calcio.

Ejemplo 4: compuestos de micropartículas orgánicas, composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 y ligante 2

54

Ensayo 12: Compuesto de 25% en peso de micropartículas orgánicas 1 y 75% en peso de una composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 y ligante 2:

Se colocaron 654,2 g micropartículas orgánicas 1 en el sistema de agitación Pendraulik, se agregan 17,6 g de una solución de 20% en peso de PolyDAMAC, se agita durante 5 min., luego se agregan 23,5 g del ligante 2, se agita durante 5 min, luego se agregan 700 g de la composición de nanopartículas de carbonato de calcio 3 y se diluye con agua destilada a aprox. 30% en peso. La mezcla de reacción obtenida se sometió a cizallamiento durante 15 minutos, donde el pH se ajustó con NaOH al 10% a un valor de 9 y se dispersó con 16,8 g de una solución acuosa activa al 42% en peso de una sal de sodio del ácido poliacrílico (PM: aproximadamente 4000 g/mol; pH: 8,5). El sistema de agitación Pendraulik se había equipado con un disco dentado de 3,5 cm diámetro como agitador. La velocidad de agitación fue de 7500 r.p.m.. Al comienzo la temperatura fue de 23 °C. Durante la agitación de 15 minutos, la temperatura de la suspensión aumentó hasta una temperatura final de 44°C.

La suspensión resultante del compuesto presentaba los siguientes datos característicos:

- viscosidad de Brookfield: al cabo de 5 min./60 min/120 min.: 317 / 338 / 358 mPa•s
- pH: 9,26
- contenido de sólidos: 32,0% en peso

Puede deducirse claramente de la figura 11 que las nanopartículas de carbonato de calcio no están segregadas de las micropartículas orgánicas y se encuentra en la superficie de las micropartículas orgánicas. Puede reconocerse con claridad, que el volumen de los poros en el Ejemplo 4, Ensayo 12 pudo aumentarse mucho respecto del Ejemplo 1, Ensayo 1.

55

Se realizó un ensayo de filtración, a fin de poder explicar la tendencia a segregarse, mediante la preparación de 200 ml de una suspensión con 0,5% en peso de contenido de sólidos de la mezcla de nano-/micropartículas y se filtra la suspensión utilizando un filtro de membranas con 0,2 mm de diámetro de poros (presión: aprox. 25 mbar, bomba de chorro de agua; temperatura ambiente). Se midió el tiempo necesario para filtrar 200 ml. Al producirse la segregación, las nanopartículas de carbonato de calcio en primera instancia emergen de los poros, pero con el tiempo se forma una torta de filtro secundaria sobre el filtro de membrana y bloquea los poros.

Tiempo de filtración: 13 minutos

El tiempo de filtración extremadamente breve muestra con claridad, que se redujo de modo importante la segregación de nano- y micropartículas. Prácticamente no se forma una torta de filtro secundaria de nanopartículas de carbonato de calcio sobre el filtro de membrana, que bloquea los poros. El tiempo de filtración, debido a la estructura abierta del conjunto, es muy breve en comparación con el ensayo 1 del ejemplo 1.

Ensayo para esparcir y el secado de la tinta sobre papel estucado:

a) Ensayo de esparcido sobre papel sin calandrar

Se prepararon pinturas para aplicar con pincel a partir del compuesto de la invención del ensayo 11 y una mezcla del estado de la técnica, como se describió en el ensayo 1, con la siguiente formulación:

A) 350 g del compuesto seco del ensayo 11 y 35 g peso en seco de un látex de estireno-acrilato (Acronal S 360 D; BASF) se mezclaron conjuntamente bajo cizallamiento durante 5 min. a 200 r.p.m. utilizando un agitador con disco con un diámetro de 5 cm para la obtención de una pintura pincelable.

B) 500 g del compuesto seco del ensayo 1 y 50 g del peso en seco de un látex de estireno-acrilato (Acronal S 360 D; BASF) se mezclaron conjuntamente

bajo cizallamiento durante 5 min. a 2000 r.p.m. utilizando un agitador con disco con un diámetro de 5 cm para la obtención de una pintura pincelable.

Se utilizaron cada vez 15 g peso en seco de las pinturas para aplicar con pincel que se indicaron previamente para el recubrimiento de un papel base para offset de 58 g/m² como "Magnostar", Sappi. El recubrimiento se realizó mediante un dispositivo recubridor de mesa de Erichsen (dispositivo de aplicación con rasador; modelo 624). Según el tamaño del rasador, se colocan delante del rasador distintas cantidades de la suspensión preparada. Luego se desliza el rasador por encima del papel a estucar con una velocidad de ajuste de 5. A fin de evitar que el rasador gire, el mismo debe sostenerse del lado izquierdo con la mano, sin por ello aplicar presión sobre el papel a estucar.

Para la mezcla de ensayo 1 se utilizó el rasador N° 2, para lograr 15 g/m² de peso aplicado y el rasador N° 3 para lograr 22 g/m². Para el compuesto del ensayo 11 se utilizó el rasador N° 3, para alcanzar un 15 g/m² de peso aplicado.

Al cabo del secado mediante la utilización de aire caliente a aproximadamente 105°C durante 15 min. se imprimieron los papeles utilizando una impresora a chorro de tinta HP Deskjet 6540, empleando tintas HP Tri Color 344 y HP Black 339.

La velocidad de secado de la tinta se verificaron utilizando dispositivo FOGRA para verificar el borroneado digital a 30 Newton. El dispositivo verificador FOGRA fue desarrollado por la asociación de investigación Druck, Munich y puede obtenerse allí, siendo un dispositivo de verificación para determinar la resistencia al borroneado de la capa de tinta para impresión. Con este dispositivo puede determinarse un borroneado de la tinta Ink Jet después de un tiempo definido, estando impresa sobre un papel estándar estucado Magnostar. De ese modo puede simularse un borroneado realizado con la mano o bien con el dedo en el estucado.

La faja de papel estucado se imprime con un tipo de fuente estándar. Luego la superficie impresa se somete a la prueba con el dispositivo verificador FOGRA. Para ello, el dispositivo verificador se ajustó a 30 Newton y se realiza un giro de 360°.

La evaluación se realiza a simple vista. Es necesario lograr un trazo uniforme sin borraseo.

Resultado:

	Ensayo 11 (según la invención)	Ensayo 1 (estado de la técnica)	
Tiempo después de la impresión	15 g/m ²	15 g/m ²	22 g/m ²
1 min.	leve borraseo	borraseo	borraseo
3 min.	sin borraseo	borraseo	borraseo
5 min.	sin borraseo	borraseo	borraseo
10 min.	sin borraseo	borraseo	borraseo
16 horas	sin borraseo	borraseo	borraseo

El resultado muestra claramente la mejoría producida por la invención. En el ensayo comparativo del estado de la técnica, ni siquiera un aumento del peso del recubrimiento pudo lograr mejorar la velocidad de secado.

b) Ensayo de impresión en papel calandrado

Se realizó el calandrado de una muestra de papel estucado como en a) de 5 x 10 cm de superficie, y se imprimió en las mismas condiciones anteriores.

Condiciones de calandrado:

Calandra Labor Dixon, modelo 8000

Temperatura de rodillos: 90°C

Presión de calandrado: 40 Bar

4 Nips (4 pasadas)

Resultado:

En el ensayo de impresión se prestó especial atención en este caso al

56

escurrimiento de la tinta negra sobre el fondo que ya se había impreso en amarillo. La evaluación se realizó a simple vista al cabo de 1 hora, sin ampliación adicional.

Ensayo 11 (según la invención)	Ensayo 1 (estado de la técnica)
15 g/m ²	22 g/m ²
- sin escurrimiento a simple vista - sin ensanchamiento visible de letras y números	- notorio escurrimiento - notorio ensanchamiento de las letras y los números, difuso

El resultado muestra claramente la mejoría producida por la invención también respecto de la calidad de impresión, sin acción externa sobre el papel calandrado.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto, que abarca partículas de colorantes y/o de carga inorgánicas y/u orgánicas, que están recubiertas al menos parcialmente con una composición que comprende partículas de carbonato de calcio, y un ligante, caracterizado porque

- el diámetro equivalente esférico de las partículas de colorantes y/o de carga se ubica en el área micrométrica y el diámetro equivalente esférico de las partículas de carbonato de calcio se ubica en el área nanométrica; y
- el ligante es un copolímero que comprende como monómero uno o varios ácidos dicarboxílicos y uno o varios monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas.

2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de colorantes y/o de carga son partículas inorgánicas, de preferencia seleccionadas del grupo que comprende talco, mica o mezclas de los mismos.

3. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de colorantes y/o de carga son partículas orgánicas, de preferencia seleccionadas del grupo que comprende partículas de colorantes y/o de carga o mezclas de los mismos, que se basan en polietileno, polipropileno, polietilentereftalato o poliestireno.

4. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las partículas de colorantes y/o de carga presentan una estructura esencialmente esférica, de preferencia esférica hueca o de semiesfera hueca o en forma de plaquetas.

5. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el diámetro equivalente esférico de las partículas de colorantes y/o cargas se ubica esencialmente en un rango superior a 0,2 a aproximadamente 100 μm , por ejemplo de aproximadamente 0,3 a

6.0

aproximadamente 100 μm , de preferencia en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 75 μm , de mayor preferencia en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 50 μm , de preferencia aún mayor en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 25 μm , de máxima preferencia en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 15 μm , en especial en un rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 12 μm .

6. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el diámetro equivalente esférico de las partículas de colorantes y/o de carga orgánicas en un rango de más de 0,2 a 25 μm , de preferencia de 0,3 a aproximadamente 10 μm , de mayor preferencia en un rango de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 μm , 0,25 a 1,5 μm o aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,1 μm y de máxima preferencia en un rango de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1 μm .

7. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque las partículas de colorantes y/o de carga son partículas sobre la base de poliestireno, de preferencia en forma de esferas huecas de poliestireno con un diámetro equivalente esférico de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 μm , de preferencia de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,5 μm , de preferencia especial de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1 μm , p. ej. 1 μm o 0,25 a 1,5 μm .

8. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque las partículas de colorantes y/o de carga son partículas de talco, donde aproximadamente 95 a 98% en peso, p. ej. 96% en peso de las partículas de talco presentan un diámetro equivalente esférico $< 10 \text{ mm}$, aproximadamente de 79 a 82% en peso, p. ej. 80% en peso de un diámetro equivalente esférico inferior a 5 mm y aproximadamente de 43 a 46% en peso, p. ej. 45% en peso de un diámetro equivalente esférico inferior a 2 mm.

61

9. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el carbonato de calcio se seleccionó del grupo que se compone de carbonato de calcio sintético precipitado, de preferencia con estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica; o carbonato de calcio natural molido, de preferencia mármol, piedra caliza o tiza.

10. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque aproximadamente de 90 a 100 %, de preferencia de 92 a 99 %, de mayor preferencia de 94 a 98%, de preferencia especial de 96 a 98%, p. ej. de $97 \pm 0,5\%$ de las partículas de carbonato de calcio respecto de la cantidad N de las partículas de carbonato de calcio, presentan un diámetro equivalente esférico inferior a 200 nm, p. ej. en un rango de 20 a 200 nm o de 50 a 180 nm, de preferencia inferior a 150 nm, p. ej. en un rango de 70 a 150 nm, de preferencia aún mayor, inferior a 100.

11. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el carbonato de calcio se muele al diámetro equivalente esférico en uno o en varios pasos de molienda, secos o húmedos, de preferencia en dos pasos secos y/o húmedos, de preferencia en dos pasos de molienda acuosos.

12. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque para la molienda se utilizan molinos a bola, molinos de placas a chorro, molinos de atrición o combinaciones de tales molinos o combinaciones de uno o varios de tales molinos con ciclones y clasificadores.

13. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque la molienda seca se realiza en un molino a bolas, donde de preferencia se utilizan bolas de hierro y/o de porcelana con un diámetro de 0,5 - 10 cm, de preferencia especial guijarros cilíndricos "cylpebs" de hierro con un diámetro de 2,5 cm, y la molienda húmeda se realiza en un molino de atrición, de preferencia utilizando

26

bolas de molienda que se componen de silicato de circonio, dióxido de circonio y/o baddeleyita con un diámetro de 0,2 - 5 mm, de preferencia de 0,2 - 2 mm, pero también de 0,5 - 5 mm, p. ej. de 0,5 - 2 mm.

14. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el carbonato de calcio molido en forma natural, es dispersado y/o molido en forma de suspensión acuosa con un contenido de sólidos del carbonato de calcio de más de 10% en peso, p. ej. de 15 - 30% en peso, de preferencia superior a 30% en peso, de mayor preferencia superior a 50% en peso, p. ej. con un contenido de sólidos de 65 a 68% en peso, de preferencia especial superior a 70% en peso, p. ej. con un contenido de sólidos de 72 - 80% en peso.

15. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque se concentran en forma física suspensiones de carbonato de calcio con un contenido de sólidos < 60% en peso, p. ej. < 30% en peso, p. ej. a través de filtros-prensa y/o centrifugado y/o en forma térmica, en especial mediante combinaciones de pasos de concentración mecánicos y térmicos, de preferencia en presencia de uno o varios agentes dispersantes, a una concentración final de preferencia mayor que 60% en peso del contenido de sólidos, de preferencia especial entre 65% en peso y 78% en peso, p. ej. de $72 \pm 2\%$ en peso.

16. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 15, caracterizado porque el carbonato de calcio molido en forma natural, en especial cuando se presenta en una suspensión acuosa con un contenido de sólidos mayor a 60% en peso, es dispersado y/o molido en presencia de uno o varios auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes.

17. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque los auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes son auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes aniónicos, de preferencia seleccionadas del grupo que

comprende homo- o copolímeros de sales de ácido policarboxílicos sobre la base de p. ej., ácido acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico o mezclas de los mismos; polifosfatos de sodio, citrato de sodio o mezclas de los mismos.

18. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque los homo- o copolímeros de las sales de ácidos policarboxílicos neutralizados en forma parcial o total con sodio, litio, potasio, amonio, calcio, magnesio, estrontio y/o aluminio o mezclas de los mismos, de preferencia sodio y magnesio.

19. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 o 18, caracterizado porque los agentes dispersantes y/o auxiliares de molienda se utilizan en la molienda húmeda en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2% en peso, de preferencia en una cantidad de 0,3 a 1,5% en peso, p. ej. 1% en peso, en especial en una cantidad de aproximadamente 0,85 a aproximadamente 0,95% en peso.

20. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 19, caracterizado porque en la molienda húmeda, la viscosidad de la suspensión de carbonato de calcio es inferior a 2500 mPa·s, de preferencia inferior a 1500 mPa·s, mejor aún, inferior a 1000 mPa·s, en especial inferior a 500 mPa·s, p. ej. en el rango de 50 - 250 mPa·s.

21. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque los auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes, en especial en la molienda seca, se seleccionaron del grupo que comprende glicoles, poliglicoles como p. ej. polietilenglicoles, copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno, o alcanolaminas como trietanolamina y triisopropanolamina o mezclas de los mismos.

22. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 21, caracterizado porque los agentes dispersantes y/o auxiliares de molienda en la molienda seca se emplean en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso

a aproximadamente 5% en peso respecto del peso total en seco del compuesto, de preferencia en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso, en especial de 0,1 a 0,3% en peso.

23. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 22, caracterizado porque los agentes dispersantes y/o auxiliares de molienda en la molienda seca se presentan en una cantidad de 0,2 a 1 mg/m en la superficie de las nanopartículas, de preferencia en una cantidad de 0,3 a 0,7 mg/m en la superficie de las nanopartículas.

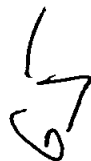
24. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 23, caracterizado porque los auxiliares de molienda y/o agentes dispersantes durante la molienda y/o la dispersión se combinan con copolímeros de ácido acrílico-etileno (EAA) o sales de los mismos.

25. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque las sales de EAA se neutralizaron en forma parcial o total con aminas, de preferencia seleccionadas del grupo que comprende 2-amino-2-metil-1propanol, 3-amino-1-propanol, 2-[Bis(2-hidroxietil)amino] etanol, y/o iones de metal alcalino como potasio, litio y/o sodio o mezclas de los mismos, de preferencia con sodio.

26. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 24 o 25, caracterizado porque los EAA y sus sales se utilizan en una cantidad de 0,01% en peso a 10% en peso, respecto del peso total en seco del compuesto, en especial en una cantidad de 0,01% en peso a 5% en peso, de preferencia en una cantidad de 0,1% en peso a 2% en peso, p. ej. en una cantidad de 1,0% en peso.

27. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque respecto del peso total en seco del compuesto contiene de 5 a 95% en peso, de preferencia de 20 a 80% en peso, de preferencia aún mayor de 25 a 75% en peso de partículas de colorantes y/o de cargas.

28. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 27,



caracterizado porque respecto del peso total en seco del compuesto contiene de 95 a 5% en peso, de preferencia de 80 a 20% en peso, de preferencia aún mayor de 75 a 25% en peso de partículas de carbonato de calcio.

29. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 28, caracterizado porque las partículas de colorantes y/o de carga y el carbonato de calcio respecto del peso en seco existen en una relación que de preferencia es 1:20 a 20:1, en especial en una relación de 1:4 a 4:1, de mayor preferencia en una relación de 1:3 a 3:1 o 1:2 a 2:1, en especial en una relación de 1:1, 1:3 o 3:1.

30. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 29, caracterizado porque como monómeros del ácido dicarboxílico del ligante se emplean ácidos dicarboxílicos $C_2 - C_{10}$, de preferencia ácidos dicarboxílicos $C_3 - C_9$, ácidos dicarboxílicos $C_4 - C_8$, ácidos dicarboxílicos $C_5 - C_7$ saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, en especial ácido adipínico.

31. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 30, caracterizado porque como monómeros de diamina, triamina, dialcanolamina o trialcanolamina del ligante se utilizan di- y triaminas y di- y trialcanolaminas de cadena lineal o ramificada, sustituidas o no sustituidas, en especial N-(2-aminoetil)-1,2-etandiamina, dietanolamina, N-alquildialcanolaminas como N-metil- y N-etildietanolamina, y trietanolamina.

32. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 31, caracterizado porque el copolímero utilizado como ligante está reticulado con epíclorhidrina.

33. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 32, caracterizado porque el ligante es un copolímero de ácido adipínico con N-(2-aminoetil)-1,2-etandiamina y epíclorhidrina.

34. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 33, caracterizado porque respecto del peso total en seco del compuesto contiene

66

aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, de preferencia aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5% en peso, de preferencia especial de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso de ligante.

35. Procedimiento para la preparación de un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34, que comprende los pasos:

- a) disponer las micropartículas de colorantes y/o cargas;
- b) disponer las nanopartículas de la composición de carbonato de calcio;
- c) disponer el ligante;
- d) mezclar las partículas de colorantes y/o de carga y de la composición de carbonato de calcio de a) y b)

donde el ligante previo al paso d) se agrega a las partículas de colorantes y/o de carga provenientes de a) o de la composición de carbonato de calcio de b) y se homogeniza la mezcla de reacción resultante.

36. Procedimiento para la preparación de un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34, que comprende los pasos:

- a) disponer las micropartículas de colorantes y/o cargas;
- b) disponer la composición de nanopartículas de carbonato de calcio;
- c) disponer el ligante;
- d) mezclar las partículas de colorantes y/o de carga y de la composición de carbonato de calcio de a) y b)

donde el ligante después del paso d) se agrega a la mezcla de partículas de colorantes y/o de carga provenientes de a) y de la composición de carbonato de calcio de b) y se homogeniza la mezcla de reacción resultante.



37. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 35 o 36, caracterizado porque las nanopartículas de la composición de carbonato de calcio se ponen a disposición en forma de suspensión acuosa.

38. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 35 a 37, caracterizado porque las micropartículas de colorantes y/o de carga se ponen a disposición en forma sólida o en forma de suspensión acuosa.

39. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 35 a 38, caracterizado porque las micropartículas inorgánicas de colorantes y/o de carga se ponen a disposición en forma sólida.

40. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 35 a 38, caracterizado porque las micropartículas orgánicas de colorantes y/o cargas se ponen a disposición como suspensión acuosa.

41. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 35 a 40, caracterizado porque el ligante se pone a disposición en forma de suspensión acuosa o como solución.

42. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 35 a 41, caracterizado porque después del agregado del ligante, se agregan a la mezcla de reacción uno o más agentes dispersantes.

43. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 35 a 41, caracterizado porque previo al agregado del ligante a las partículas de colorante y/o de carga provenientes de a) o de la composición de carbonato de calcio de b) se agregan uno o más agentes dispersantes.

44. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 42 o 43, caracterizado porque los agentes dispersantes se seleccionaron del grupo que se compone de sales del ácido poliacrílico, como la sal de sodio, polifosfato de sodio

68

o copolímeros de poliacroleína/acrilato; agentes de dispersión poliméricos catiónicos y/o amfotéricos, p. ej. cloruro de polialildimetilamonio (poliDADMAC) o copolímeros del ácido acrílico con monómeros catiónicos o mezclas de tales agentes dispersantes.

45. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 42 a 44, caracterizado porque los agentes dispersantes se agregan en una cantidad de 0,01% en peso a 1% en peso respecto del peso total en seco del compuesto, de preferencia en una cantidad de 0,1% en peso a 0,5% en peso, p. ej. 0,25% en peso.

46. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 35 a 45, caracterizado porque se reduce el contenido de agua de la suspensión resultante del compuesto.

47. Suspensión acuosa, caracterizado porque comprende un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34.

48. Uso de un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34 o de una suspensión de acuerdo con la reivindicación 47 como carga o colorante, pero en la elaboración o el procesamiento de papel térmico, cuando las partículas de colorantes y/o de carga son partículas orgánicas de colorantes y/o de carga.

49. Uso de acuerdo con la reivindicación 48, caracterizado porque el compuesto se emplea en la fabricación de papel, de preferencia en cantidades de 0,5 a 50% en peso, de preferencia de 1 a 30% en peso respecto del peso total del papel, y en el acabado del papel, p. ej. durante el estucado del papel, de preferencia en cantidades de 0,5 a 100 g/m², de preferencia de 2 a 50 g/m², de preferencia especial de 5 a 25 g/m² por lado del papel.

50. Uso de acuerdo con la reivindicación 49, caracterizado porque el compuesto se utiliza en el estucado previo, el estucado intermedio, el estucado de cubrimiento y/o en el estucado sencillo y el papel presenta aplicaciones de un lado y/o de ambos lados y una o varias de las aplicaciones de un lado o de ambos lados contiene el compuesto.

51. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 48 a 50, caracterizado porque el compuesto se utiliza en papel calandrado o sin calandrar.

52. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 48 a 51, caracterizado porque el compuesto se utiliza para la modificación o el control del volumen de los poros del papel o del estucado.

53. Uso de un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34 o de una suspensión de acuerdo con la reivindicación 47 en pinturas, plásticos o sustancias de sellado.

54. Uso de un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34 o de una suspensión de acuerdo con la reivindicación 47 como adyuvante de filtración en forma de una capa filtrante, eventualmente sobre un material soporte natural y/o sintético, como por ejemplo fibras de algodón, celulosa y poliamida.

55. Adyuvante de filtración, que comprende un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34 o una suspensión según la reivindicación 47.

56. Carga, que comprende un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34 o una suspensión de acuerdo con la reivindicación 47.

57. Colorante, que comprende un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34 o una suspensión de acuerdo con la reivindicación 47.

58. Pintura pincelable, que comprende un compuesto de acuerdo con una

de las reivindicaciones 1 a 34 o una suspensión de acuerdo con la reivindicación 47, pero no para el uso en la elaboración o el procesamiento de papel térmico, cuando las partículas de colorante y/o de carga, son partículas de colorante y/o de carga orgánicas.

59. Pintura pincelable de acuerdo con la reivindicación 58, caracterizado porque la pintura pincelable presenta un contenido de sólidos de 25 - 75% en peso de sólidos, de mayor preferencia de 30 - 60% en peso, de preferencia especial de 30 - 40% en peso de sólidos.

60. Pintura pincelable de acuerdo con una de las reivindicaciones 58 o 59, caracterizado porque la proporción de compuesto respecto del contenido total de sólidos en la pintura pincelable es de 3 a 97% en peso, de preferencia de 10 a 90% en peso, de preferencia especial de $85 \pm 10\%$ en peso.

61. Uso de un copolímero que comprende como monómero uno o varios ácidos dicarboxílicos y uno o varios monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas para el recubrimiento al menos parcial de las partículas de colorantes y/o de carga orgánicas y/o inorgánicas con un diámetro equivalente esférico en el área micrométrica con una composición que comprende partículas de carbonato de calcio con un diámetro equivalente esférico en el área nanométrica.

62. Uso de acuerdo con la reivindicación 61, caracterizado porque el copolímero incluye como monómeros ácido adipínico, N-(2-aminoetil)-1,2-etandiamina y epíclorhidrina.

71

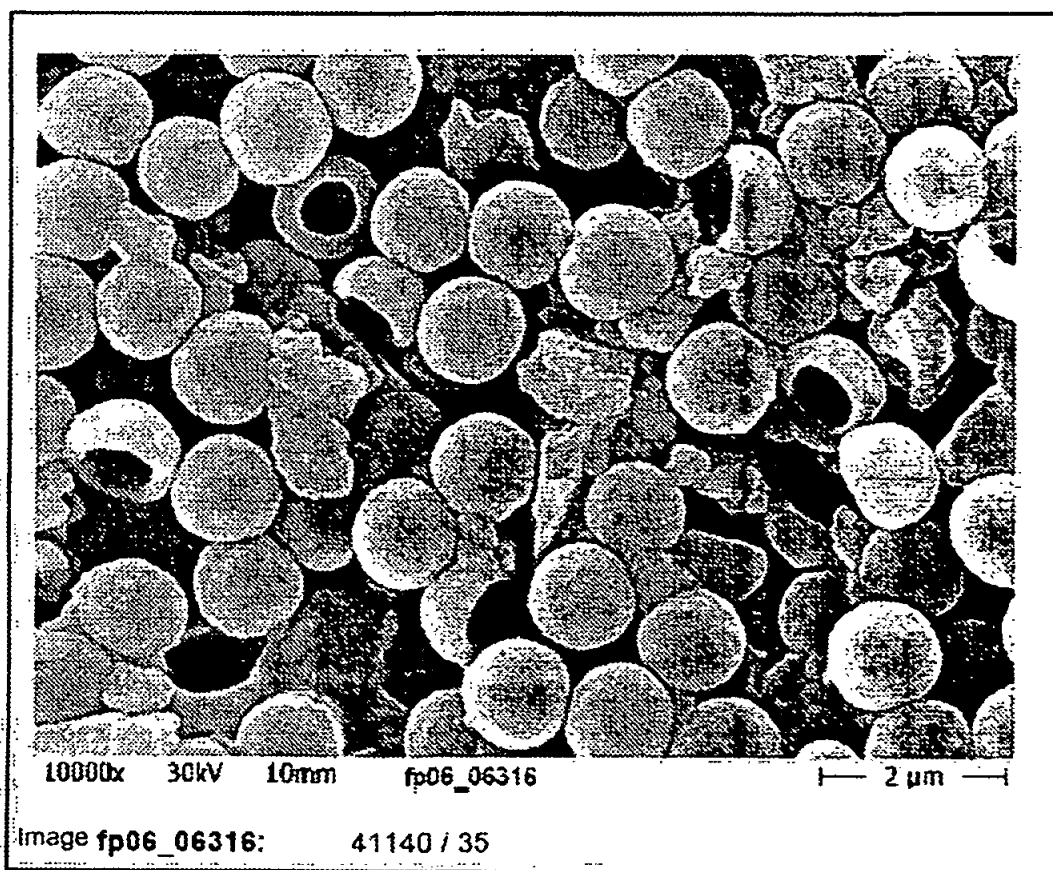
RESUMEN

La presente invención se refiere a compuestos, que comprende colorantes y/o cargas inorgánicas y/u orgánicas en forma de micropartículas, cuya superficie está recubierta al menos parcialmente con ayuda de ligantes que se basan en copolímeros, que comprenden como monómero uno o varios ácidos dicarboxílicos y uno o varios monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas, con nanopartículas de carbonato de calcio finamente distribuidas, un procedimiento para la preparación de tales compuestos, suspensiones acuosas de las mismas y su uso en la fabricación de papel o en el área de la producción de pinturas y plásticos, así como el uso del ligante de la invención para el recubrimiento de las micropartículas con nanopartículas de carbonato de calcio.

2

1/9

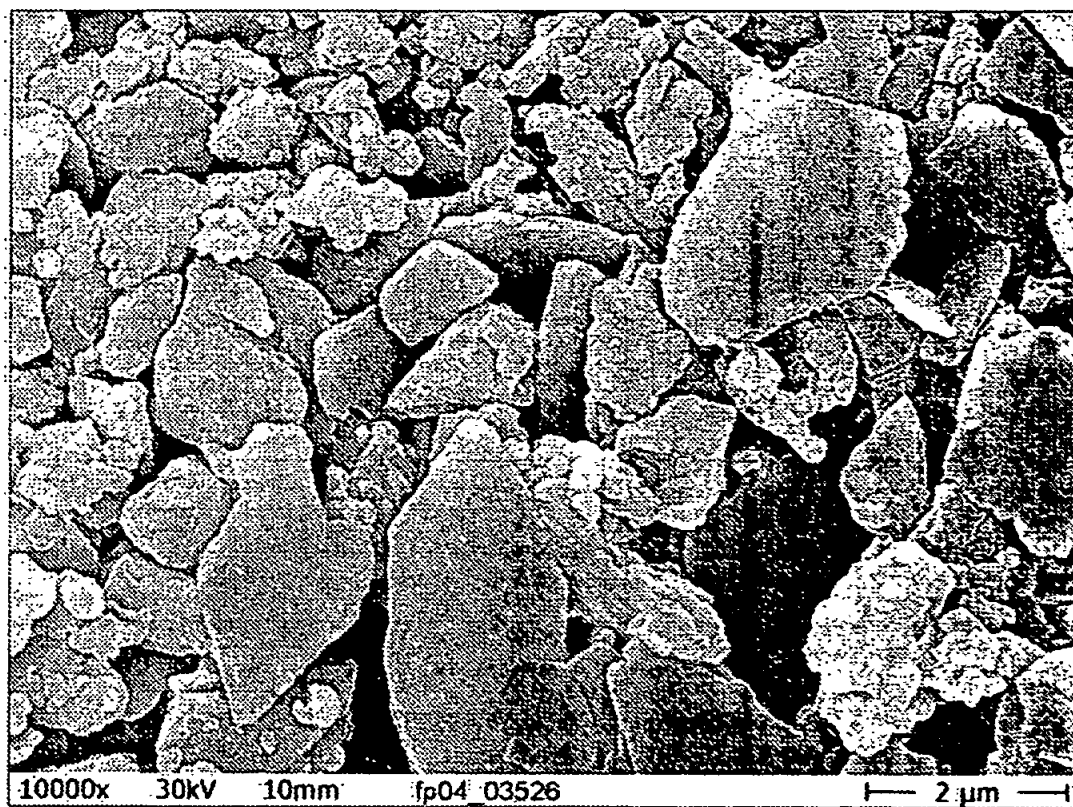
Fig. 1



Handwritten mark resembling a stylized 'B' or '3'.

2/9

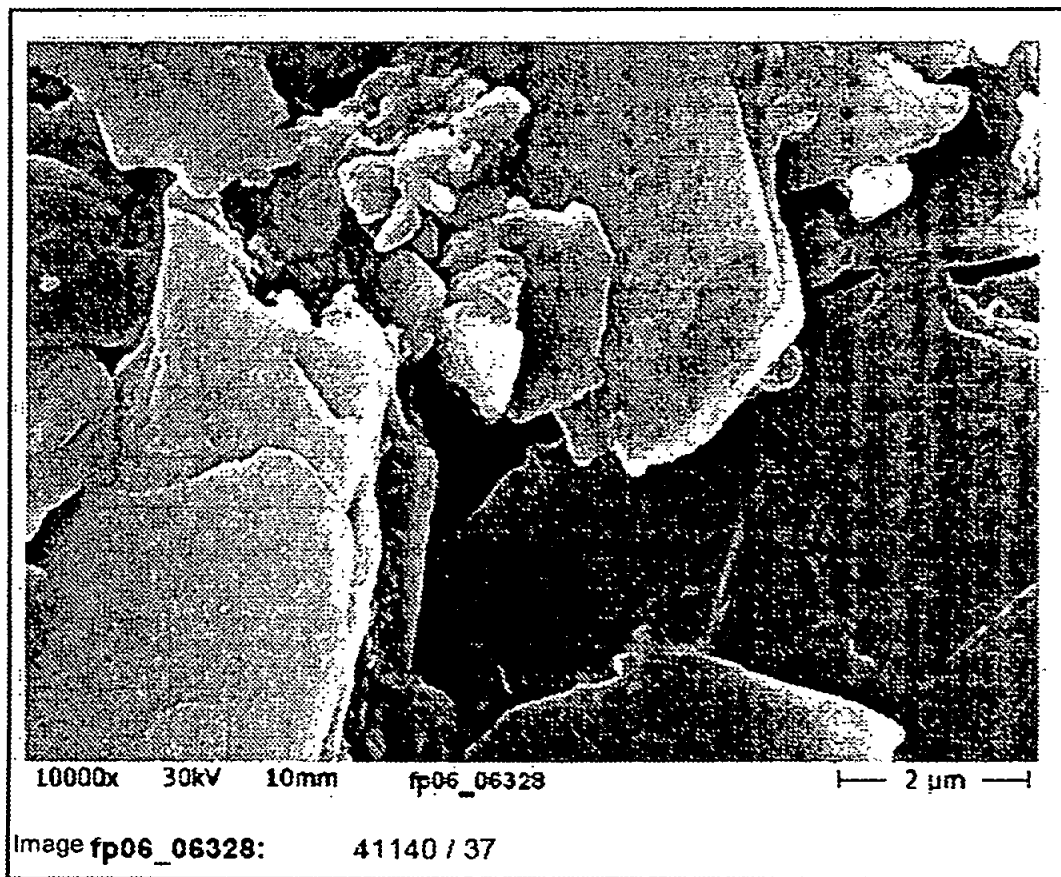
Fig. 2



74

3/9

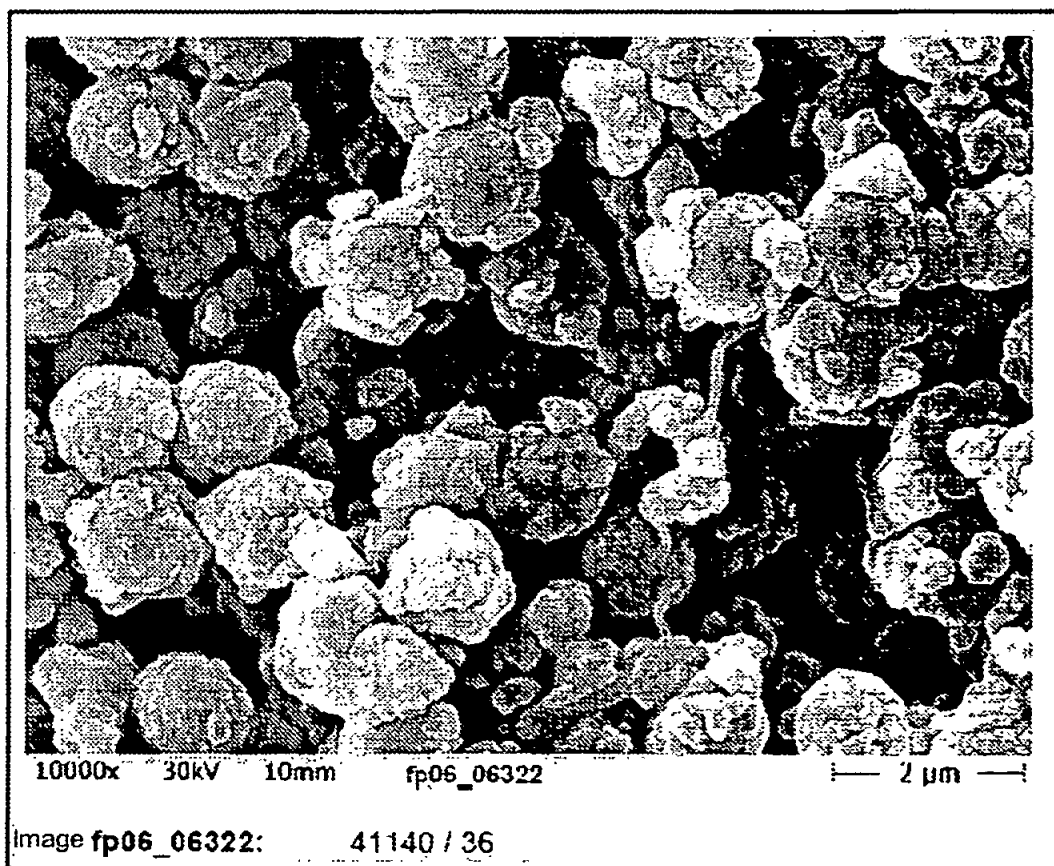
Fig. 3



65

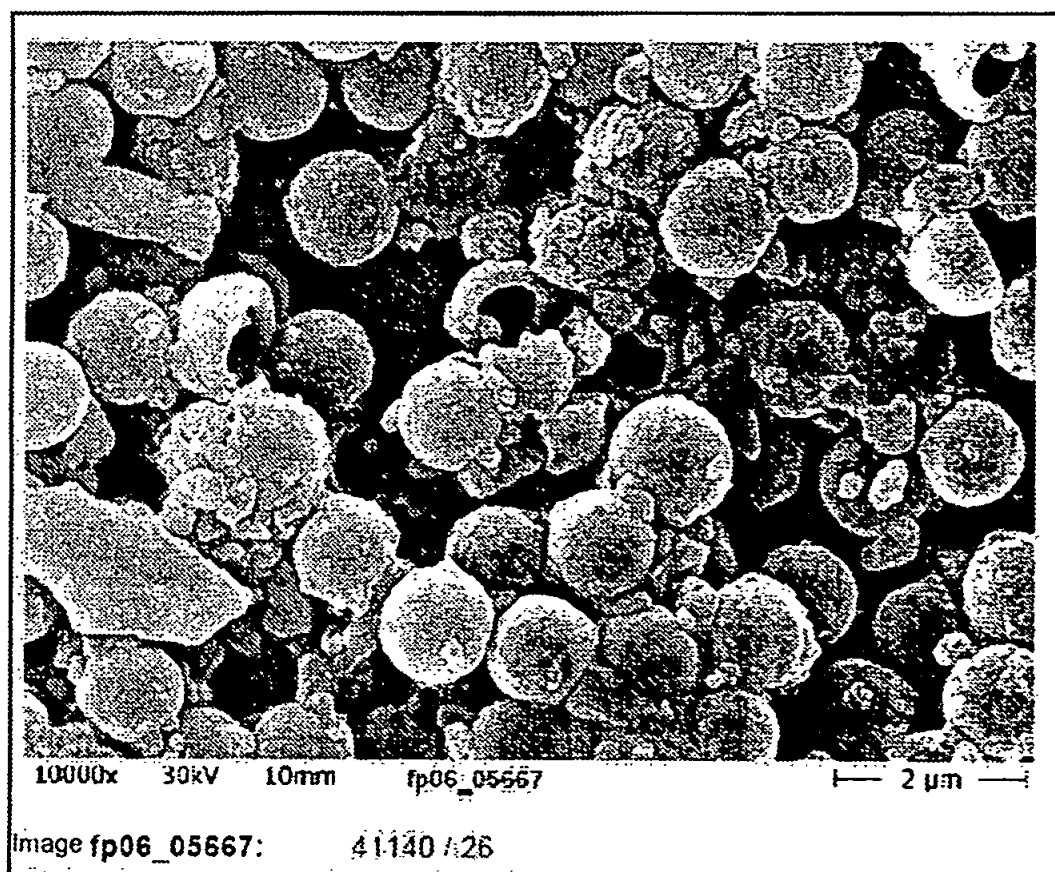
4/9

Fig. 4



5/9

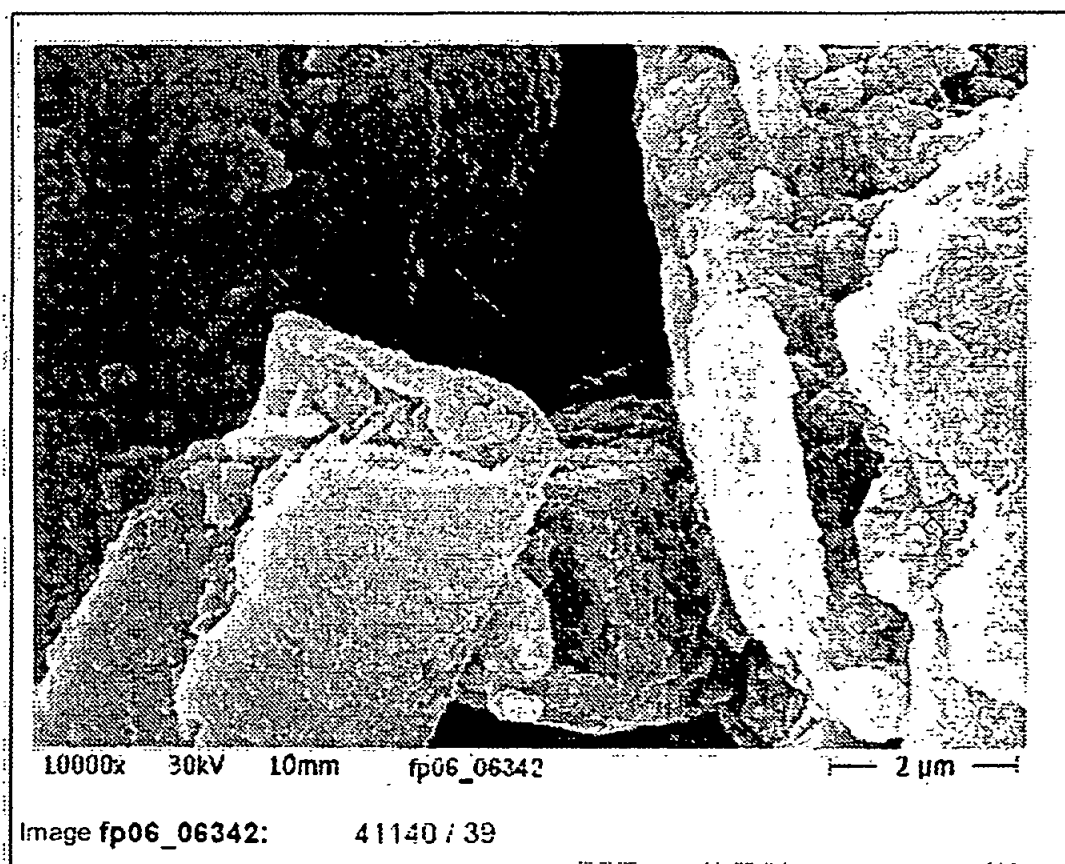
Fig. 5



61

6/9

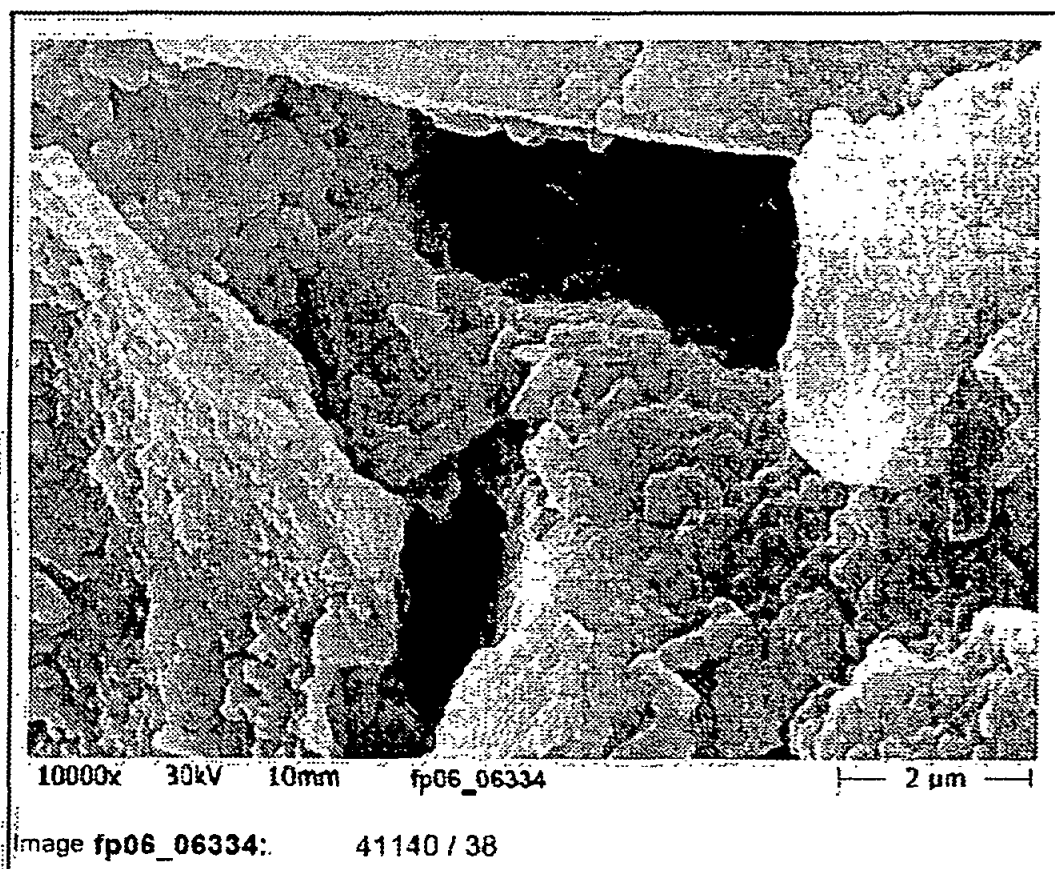
Fig. 6



28

7/9

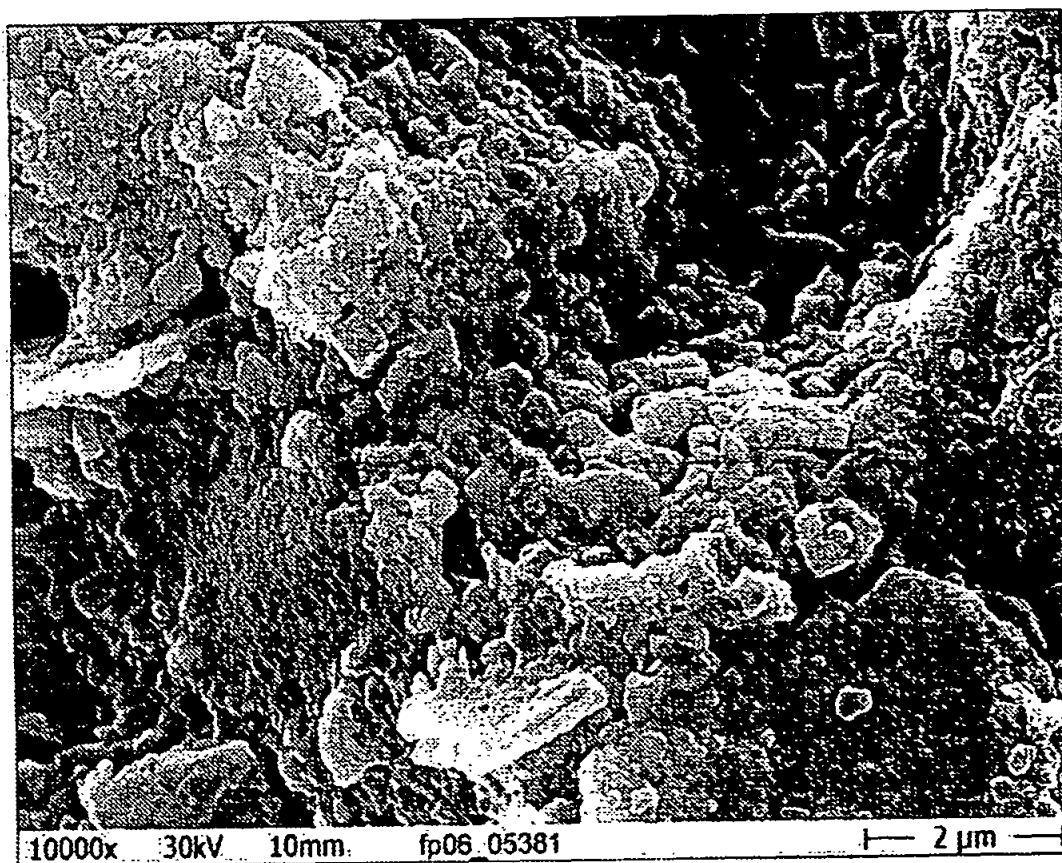
Fig. 7



79

8/9

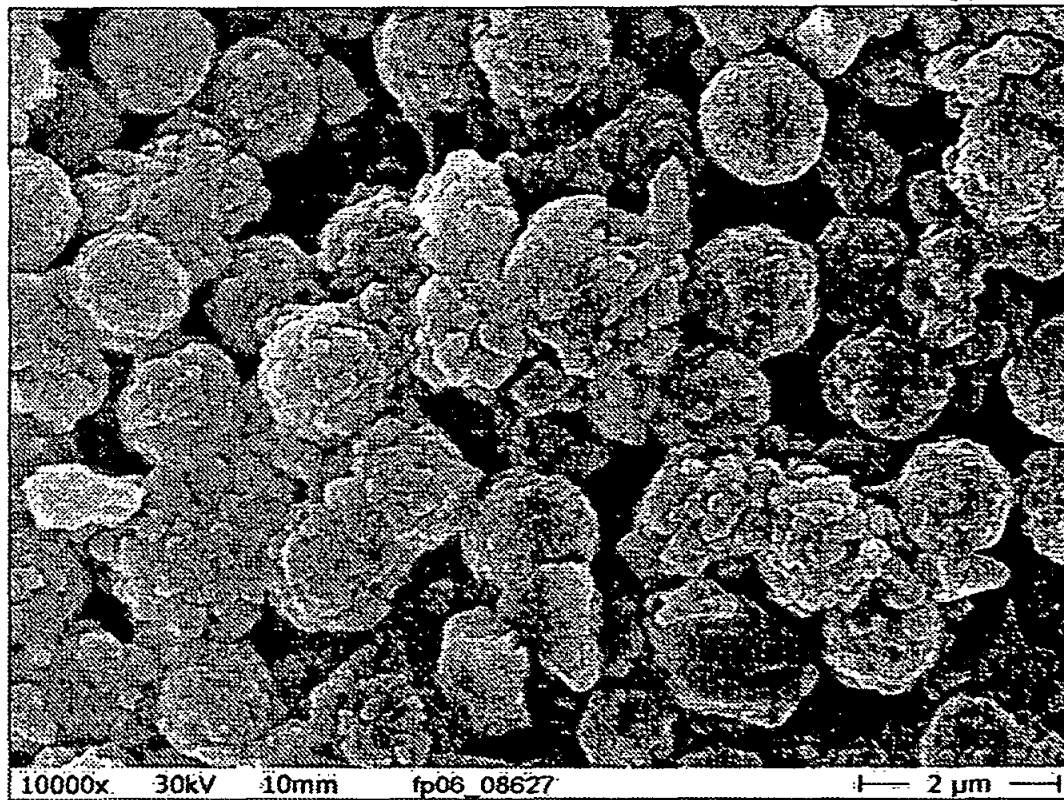
Fig. 8



80

9/9

Fig. 9



cb

COMPOSITES OF INORGANIC AND/OR ORGANIC MICROPARTICLES
AND NANO-CALCIUM CARBONATE PARTICLES

The present invention relates to composites, comprising inorganic and/or organic
5 pigments and/or fillers in the form of microparticles whose surface is coated with the
help of binders at least partially with finely divided calcium carbonate particles in the
nanometer range, a method for producing such composites, aqueous slurries thereof
and use thereof in papermaking or in the field of production of paints and plastics as
well as the use of the inventive binders for coating microparticles with nano-calcium
10 carbonate.

Pigments and/or fillers based on calcium carbonate particles in the nanometer range
(so-called nanoparticles) are known and are used in numerous applications including
paper, paint and plastics applications. Organic and/or inorganic pigments and/or
15 fillers in the micrometer range (so-called microparticles) such as hollow spheres or
solid particles based on polystyrene, and inorganic mineral particles such as talc- or
mica-based pigments and/or fillers are also known and are used in the same or
similar applications.

20 Mixtures of nanoparticles and microparticles of different chemical compositions are
used because they have certain different properties which are advantageous to
combine to impart the desired properties to the end product, e.g., paper. Mixtures of
such substances are used, e.g., as pigments or fillers in papermaking but especially in
paper finishing as in coating, e.g., to improve the quality of the paper with regard to
25 the opacity, whiteness and gloss of the paper or the printability and printing
properties. It is known that the properties of such microparticles and nanoparticles
with regard to retention in papermaking and coating "holdout" in paper finishing,
e.g., paper coating can be combined advantageously. Coating holdout is understood
by those skilled in the art to refer to whether the coating remains on the paper surface
30 or penetrates partially to completely into the paper surface or whether a portion, e.g.,
the binder and/or a pigment or a partial fraction of a pigment is segregated from the
whole and penetrates into the paper surface. This is a problem with which those

84

having an opposite charge from the charge of the flocculated pigment. The flocculated pigment is preferably an aqueous suspension of filter cake particles. Preferred regulator substances include water-insoluble or dispersible latex binders, water-soluble or alkali-soluble organic and/or inorganic polymer binders and non-
5 film-forming organic particles that are electrostatically bound to the pigment particles when mixed with them.

US 5,454,864, US 5,344,487 and EP 0 573 150 also describe pigment composites whose production is based on electrostatic attraction forces between the carrier
10 particles and the coating particles. However, the use of such composites may be problematical in the respective applications because of interactions with other charged components.

Another method for improving whiteness according to WO 97/32934 consists of
15 coating the pigment particles with other pigment particles such as finely divided particles of precipitated calcium carbonate which are initially present in the form of agglomerates, but without using a binder, which can lead to the problems mentioned above such as flocculation. The stability of these composites is based essentially on the forces of attraction such as van der Waals forces that can develop only when
20 certain very specific conditions are met. For example a defined pH must be maintained exactly to obtain the best possible zeta potential, which is different for each combination of substances. As soon as the conditions deviate from the optimal, the forces of repulsion become predominant and the components undergo segregation.

25 WO 99/52984 pertains to composite compositions of costructured or coadsorbed fillers which contain at least two different types of mineral or organic fillers or pigments, e.g., from calcium carbonate, talc or polystyrene and use thereof. The different types of pigments or fillers have hydrophilic and/or organophilic regions
30 which allow binding to take place by way of special binders. The binders, which

must have an affinity for the hydrophilic components as well as the organophilic components to manifest their binding function, are selected from special polymers and/or copolymers. The particle diameter of the pigments and/or fillers used does not play a role here inasmuch as no diameter is mentioned explicitly and/or all the
5 particle diameters mentioned in the examples are less than 1 μm in the best case. Thus the advantages of fillers or pigments and therefore the problems associated with them in the case of segregation are not discussed here.

WO 03/078734 discloses a composition for surface treatment, in particular for
10 coating paper, containing a nanoparticle fraction, e.g., of precipitated calcium carbonate, and a carrier fraction comprising platelet-like pigment particles, including talc or plastic pigment particles and at least one binder. However, the nanoparticles do not coat the carrier. By targeted arrangement of the platelet-like microparticles on the paper surface, pores are closed and nanoparticles can no longer penetrate. It is
15 describes how the platelet-like microparticles migrate to the paper surface due to segregation and thereby close pores between the fibres and thus prevent the nanoparticles from being able to penetrate into the surface. Thus targeted segregation of nanoparticles and microparticles is a goal. Microparticles segregate from the nanoparticles and are situated at the bottom of the coating while nanoparticles are at
20 the top of the coating. The binder, preferably a polymer latex binder, causes the bond to form between individual particles and the two particle fractions at the top and bottom of the coating when the coating dries on the paper. The desired segregation has already taken place at this point in time.

25 US 2005/0287313 relates to the subject of fusible print media based on a substrate and an ink-absorbing layer on the substrate. The ink-absorbing layer comprises a plurality of hollow spheres, e.g., polystyrene hollow spheres which have essentially the same diameter which may be 0.3 to 10 μm . The layer also includes binders such as polyvinyl alcohol or polyvinylpyrrolidone and the like to bond the hollow spheres
30 together. The hollow spheres may also be partially replaced by microporous and/or

gb

mesoporous inorganic particles such as calcium carbonate or talc as well as polymer particles that are not hollow and may have a diameter of 0.2 to 5 μm .

US 2005/0287313 thus describes a mixture of microparticles that are present concurrently and held together by fixation in a binder tailored to the requirements of the melting process. It is a type of pickling bath which may consist of certain cationic polymers and copolymers containing amino groups and is fed to ensure a better chemical interaction between a dye-based ink and the ink absorbing layer. It does not play any role with regard to the binding of the different components within the layer. The problem of segregation is not mentioned.

WO 2006/016036 relates to, among other things, a method for grinding mineral materials in water in the presence of binders and the resulting suspensions as well as the use thereof in coating formulations. A large number of materials such as talc that can be ground in the presence of binders are mentioned in the description and claims.

However, the examples use only calcium carbonates. In none of the examples grinding of, for example, two chemically different materials in the presence of a binder is disclosed. Furthermore, there is no mention of the fact that nanoparticles are formed or nanomicrocomposites are produced by this grinding method. The binder is not used to produce a composite but instead as a grinding aid for finer grinding, but the average diameter of the particles in the pigment suspensions may be up to 30 μm . The binders used for grinding may be based on styrene-acrylate or styrene-butadiene, i.e., these are binders with which those skilled in the art are well familiar such as those used in coating papers or as binders in wall paint. Thus, the method described in WO 2006/016036 obligatorily includes a grinding step which yields particles essentially in the micro range and it does not describe a binder that allows the formation of an essentially segregation-resistant composite.

The object of the present invention is thus to provide pigment and/or filler composites as well as aqueous slurries thereof which will have very good optical properties, e.g., with regard to opacity, whiteness and brightness or printing

47

properties while at the same time being subject to no or essentially no segregation under the processing conditions to which they are exposed.

However, this object does not extend to the field of thermal paper, production and
5 processing thereof, inasmuch as it pertains to composites from organic microparticles and inorganic nanoparticle components for papermaking and finishing methods.

Another object of the present invention is to provide a method for producing such composites, the use of these composites according to the present invention in
10 papermaking and finishing, e.g., coating, but not in production and processing of thermal paper if it involves composites of organic microparticles and inorganic nanoparticle components. In addition, an object of the present invention is the use of the inventive composites in the production of paints or plastics, in sealing substances and the use of certain binders in coating pigment and/or filler microparticles with
15 calcium carbonate nanoparticles.

The features defined in the independent claims are used to achieve these objects.

Advantageous embodiments of the present invention are derived from the subclaims
20 and the following description.

The object of the invention is achieved by a composite, comprising inorganic and/or organic pigment and/or filler particles which are coated at least partially with a calcium carbonate composition, and a binder.
25

The binder consists of a copolymer comprising as monomers one or more dicarboxylic acids and one or more monomers from the group of diamines, triamines, dialkanolamines or trialkanolamines.

88

The inventive binder has especially good binder properties in combination with the microparticles and the nano-calcium carbonate compositions. A large portion of the nano-calcium carbonate composition used is permanently bound to the surface of the microparticle, which allows an open structure in use of the composite and thus
5 allows a reduction in packing density and/or an increase in pore volume, among other things.

According to this invention, the spherical equivalent diameter of the pigment and/or filler particles is primarily in the micrometer range, while the spherical equivalent
10 diameter of the calcium carbonate particles is primarily in the nanometer range.

A particle in the nanometer range is defined within the scope of this invention as a particle having a spherical equivalent diameter of less than or equal to 200 nm.

15 A microparticle is defined according to this invention as a particle having a spherical equivalent diameter of greater than 0.2 μm up to the micrometer range, e.g., about 0.3 to 100 μm , in particular from about 1 to about 25 μm .

The so-called spherical equivalent diameter is a measure of the size of an irregularly
20 shaped particle. It is calculated from a comparison of a property of the irregular particle with a property of a regularly shaped particle. Depending on the choice of property used for comparison, a distinction is made between different equivalent diameters. In the present case the equivalent diameter is considered with respect to the sedimentation properties of the particles investigated.

25 The sedimentation and thus the equivalent diameter of the particles as well as their distribution are determined for the present invention by using the sedimentation method, i.e., a sedimentation analysis in a gravimetric field using the Sedigraph 5100 from the company Micromeritics, USA. Those skilled in the art are familiar with this
30 method and this apparatus which are used throughout the world for determining the

89

degree of fineness of fillers and pigments. Their measurement is performed in an aqueous solution of 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. The samples were dispersed using a high-speed stirrer and ultrasound.

- 5 In a preferred embodiment, the pigment microparticles and/or filler microparticles are inorganic particles, e.g., talc, mica or mixtures thereof. Calcium carbonate is not suitable as a microparticle according to this invention. Suitable talc qualities are distributed by MONDO Minerals, for example. Mica may also be used such as that available from Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH, Austria, for example.

10

The pigment and/or filler particles preferably have an essentially spherical structure, in particular, a hollow spherical, hollow hemispherical or platelet-like structure, where "hemispherical" structure is understood to refer to any structure derived from a hollow sphere having a surface that is not closed. Platelet-like and hollow

- 15 hemispherical micropigments and/or microfillers have proven to be especially advantageous because they have a good holdout due to their shape. Platelet-like particles are understood here to be particles in which the ratio of length to width and/or height is >1 .

- 20 Inorganic microparticle pigments and/or fillers are preferably platelet-like.

- The inventive pigment and/or filler particles may also be organic particles, however, e.g., based on polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polystyrene or mixtures thereof. Organic pigments and/or fillers that can be used in the present
- 25 invention include those distributed by Rohm & Haas, for example, under the brand name Ropaque, e.g., Ropaque HP-1055 or Ropaque AF-1353. The advantage of organic microparticles in the composite is derived, among other things, from the different physical properties such as density, conductivity and colour of organic materials in comparison with inorganic mineral substances.

30

99

- 10 -

In a preferred embodiment, the organic pigment particles and/or filler particles have an essentially spherical structure, preferably a hollow spherical or hollow hemispherical structure. In the case of hollow spherical particles, they may also contain liquids, e.g., water which may be removed from the hollow spheres in any additional physical steps such as drying, during and/or after use in the present invention. The advantage of hollow spheres lies in the lower specific gravity in comparison with filled spheres, among other things. Any object such as paper or plastic produced therefrom will therefore also be lighter, which may be an advantage in shipping for example. Due to the closed hollow sphere or open hollow hemisphere, the result is an increased amount of light scatter, which leads to an increased opacity, among other things. Also, the closed hollow sphere, e.g., filled with air, has a thermal insulation effect. This may be an advantage for use in interior and exterior wall paint and coatings on buildings.

In a preferred embodiment, the equivalent diameter of the pigment and/or filler particles is essentially in a range of more than 0.2 to about 100 μm , e.g., from about 0.3 to about 100 μm , preferably in a range from about 0.3 to about 75 μm , more preferably in a range from about 0.3 to about 50 μm , even more preferably in a range from about 0.3 to about 25 μm , most preferably in a range from about 0.3 to about 15 μm , in particular in a range from about 0.3 to about 12 μm .

The equivalent diameter of the organic pigment and/or filler particles is preferably in a range of more than 0.2 to 25 μm , more preferably in a range from 0.3 to about 10 μm , e.g., in a range from about 0.5 to about 1.5 μm , 0.25 to 1.5 μm or about 0.7 to about 1.1 μm , in particular from about 0.9 to about 1.0 μm .

Organic pigment and/or filler particles based on polystyrene, e.g., in the form of polystyrene hollow spheres having a spherical equivalent diameter of about 0.3 to about 2 μm , preferably about 0.7 to about 1.5 μm , especially preferably about 0.9 to

91

about 1.1 μm , e.g., about 1 μm or 0.25 to 1.5 μm are especially advantageous in the present invention.

Inorganic pigment and/or filler particles based on talc, where about 95 to 98 wt%,
5 e.g., 96 wt% of the talc particles have a spherical equivalent diameter of $<10 \mu\text{m}$,
about 79 to 82 wt%, e.g., 80 wt% have a spherical equivalent diameter of $<5 \mu\text{m}$ and
about 43 to 46 wt%, e.g., 45 wt% have a spherical equivalent diameter of less than 2
 μm are also advantageous.

10 The nano-calcium carbonate used for the coating may be synthetic precipitated
calcium carbonate (PCC) which may have vateritic, calcitic or aragonitic crystal
structure, for example.

The use of ground natural nano-calcium carbonate (ground calcium carbonate,
15 GCC), e.g., in the form of marble, limestone and/or chalk containing at least 95 wt%,
preferably more than 98 wt% calcium carbonate is especially preferred. Known
pigments and/or fillers with a large fraction in the nanometer range are distributed by
OMYA, for example.

20 In a special embodiment, about 90% to 100%, preferably 92% to 99%, more
preferably 94% to 98%, especially preferably 96% to 98%, e.g., $97 \pm 0.5\%$ of the
calcium carbonate particles, based on the number N of the calcium carbonate
particles, have a spherical equivalent diameter of less than 200 nm, preferably less
than 150 nm, even more preferably less than 100 nm. The diameter is preferably in a
25 range of 20 to 200 nm, 50 to 180 nm or 70 to 150 nm.

The particle size distribution was measured with the sedimentation method as
described above using a Sedigraph 5100 apparatus from the company Micromeritics,
USA and printed as a throughput summation curve using an X-Y plotter, where the X
30 axis indicates the particle diameter as the corresponding spherical equivalent

92

- 12 -

diameter and the Y axis indicates the corresponding particle content in weight percent (see for example P. Belger, Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII FATIPEC Congress, Lugano, September 23-28, 1984).

- 5 The percentage of the particle count N% of nanoparticles was calculated from the measurement results thus obtained using the following method:

The values are taken from the Sedigraph curve. The difference between 0 and 0.2 μm yields the 0.1 μm value (100 nm), the difference between 0.2 and 0.4 μm yields the
10 0.3 μm value (300 nm), etc. The sum of differences is standardized to 100 mg and the quantities of each range are calculated from this. In the calculation, it is assumed that the particles are spherical and have a diameter d of the average of the difference range. This is used to calculate the volume V of a particle

15
$$V = 0.5236 d^3$$

and then the weight W of a particle (divided by the specific density; for CaCO_3 , this corresponds to 2.7 g/cm^3)

20
$$W = V/2.7$$

By dividing the particle weight, the number of particles can be calculated from the weight of the respective fraction and then used to calculate the percentage distribution in N%.

25

If the calcium carbonate to be used does not yet have the desired or required fineness, i.e., particle size, it may be ground in one or more wet or dry grinding steps, preferably several grinding steps, e.g., two dry and/or wet steps, preferably aqueous grinding steps, to yield the corresponding spherical equivalent diameter.

30

23

- 13 -

The grinding may be performed in any of the known grinding equipment with which those skilled in the art are familiar for grinding calcium carbonate. Conventional ball mills are especially suitable for dry grinding; jet plate mills as well as attritor mills are suitable for wet grinding and combinations of such mills or combinations of one
5 or more such mills with cyclones and screens are also very suitable. Especially conventional attritor mills such as those distributed by the company Dynomill are suitable for wet grinding.

In the case of dry grinding, preferably ball mills are used and preferably iron and/or
10 porcelain beads with a diameter of 0.5 to 10 cm are used as grinding media. especially preferably iron-cylpebs with a diameter of 2.5 cm are used.

Grinding balls made of, e.g., zirconium silicate, zirconium dioxide and/or baddeleyite with a diameter of 0.2 to 5 mm, preferably 0.2 to 2 mm, but also 0.5 to 5 mm, e.g.,
15 0.5 to 2 mm are preferred for wet grinding. Quartz sand having an equivalent spherical diameter of 0.1 to 2 mm may also be used.

The calcium carbonate particles in the nanometer range, however, are preferably produced by wet grinding and/or are brought to the desired equivalent diameter, in
20 particular when the material is natural calcium carbonate.

Both dry and wet grinding steps may be performed one after the other, but then the last grinding step is preferably a wet grinding.

25 The natural ground calcium carbonate may be dispersed and/or ground, e.g., in the form of an aqueous slurry in the presence of one or more grinding aids and/or dispersants, preferably at a solids content of more than 10 wt%, e.g., 15 to 30 wt%, preferably more than 30 wt%, more preferably more than 50 wt%, e.g., at a solids content of 65 to 68 wt%, especially preferably more than 70 wt%, e.g., at a solids
30 content of 72 to 80 wt%.

94

- 14 -

Without grinding aids and/or dispersants, the calcium carbonate may preferably be dispersed and/or ground at a solids content of up to 30 wt%, e.g., 15 to 30 wt%. At a solids content of more than 30 wt%, it may be better to perform the dispersion and/or grinding in the presence of grinding aids and/or dispersants.

At concentrations of less than or equal to 30 wt%, wet grinding even without chemical additives is also possible. Such products, as well as calcium carbonate slurries having a low solids content of less than or equal to 60 wt%, for example, may preferably be concentrated by physical means, e.g., by filter pressing and/or centrifuging and/or thermally and using one or more dispersants. Combinations of mechanical and thermal concentration steps are especially preferred. The final concentration after the concentration steps is preferably greater than 60 wt% solids content, especially preferably between 65 wt% and 78 wt%, e.g., 72 ± 2 wt%.

For example, anionic grinding aids and/or dispersants may be used as the grinding aids and/or dispersant, preferably selected from the group comprising homo- or copolymers of polycarboxylic acid salts based on, e.g., acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid or itaconic acid or mixtures thereof. Homopolymers or copolymers of acrylic acid such as those available from BASF, Ludwigshafen, Allied Colloids, Great Britain or COATEX, France are especially preferred. The molecular weight Mw of such products is preferably in the range of 200 to 15000; a Mw of 3000 to 7000 is especially preferred. The molecular weight Mw of such products, however, is also preferably in the range of 2000 to 150000 g/mol; a Mw of 15000 to 50000 g/mol, e.g., 35000 to 45000 g/mol is especially preferred. The molecular weight of the grinding aids and/or dispersants is selected so that they act as parting agents rather than as binders. The polymers and/or copolymers may be neutralized with monovalent and/or polyvalent cations or they may have free acid groups. Suitable monovalent cations include for example sodium, lithium, potassium and/or ammonium. Suitable polyvalent cations include for example divalent cations such as

calcium, magnesium, strontium or trivalent cations such as aluminium. Sodium and magnesium are especially preferred. Grinding aids and/or dispersants such as sodium polyphosphates or sodium citrate may also be used to advantage either alone or in combination with others.

5

Especially in dry grinding, the grinding agents and/or dispersants used may also be selected from the group comprising glycols, polyglycols, e.g., polyethylene glycols, ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide block copolymers or alkanolamines, e.g., triethanolamine and triisopropanolamine or a mixture thereof.

10

The dispersants and/or grinding aids may be used in an amount of about 0.01 wt% to 5 wt%, based on the total dry weight of the composite, e.g., in dry grinding in an amount of about 0.01 to 0.5 wt%, preferably 0.1 to 0.3 wt%. They are especially preferably used in an amount of 0.2 to 1 mg/m² nanoparticle surface area, e.g., in an

15

amount of 0.3 to 0.7 mg/m² nanoparticle surface area.

In wet grinding, the dispersants and/or grinding aids are advantageously present in an amount of about 0.05 to 2.0 wt%, preferably in an amount of 0.3 to 1.5 wt%, e.g., 1 wt%, but also in an amount of about 0.85 to 0.95 wt%.

20

The grinding aids and/or dispersants support the grinding of the calcium carbonate particles down to the nano range by reducing the viscosity of the slurry and thereby increasing the mobility and free path length of the particles to be ground and the grinding beads. This is also especially advantageous in subsequent formation of the

25

composite.

The viscosity of the slurry in wet grinding is preferably less than 2500 mPa·s, more preferably less than 1500 mPa·s, in particular less than 1000 mPa·s, or better yet, less than 500 mPa·s and especially preferably in the range from 50 to 250 mPa·s,

96

- 16 -

measured on a conventional Brookfield viscometer, e.g., EV-2+ type with a disk spindle of 3 and 100 rpm.

It is also possible during grinding and/or dispersing to use other monomeric or
5 polymeric additives in addition to the grinding aids and/or dispersants, e.g., ethylenic-
acrylic acid copolymers (EAA) or salts thereof alone or in combination. The ratio of
acrylic acid monomers in the copolymer with ethylene monomers is preferably 1:4 to
1:50, especially preferably 1:4 to 1:10 and especially 1:5. The preferred EAAs and/or
their salts are those which in the neutralised form have a melt viscosity of 3000 to
10 25000 mPa·s, 15000 to 100000 mPa·s and 50000 to 400000 mPa·s at 200, 170 and
140°C, respectively, preferably 3000 to 7000 mPa·s, 15000 to 20000 mPa·s and
50000 to 100000 mPa·s at 200, 170 and 140°C, respectively, and in particular have a
melt viscosity of 15000 to 25000 mPa·s, 50000 to 100000 mPa·s and 300000 to
400000 mPa·s at 200, 170 and 140°C, respectively.

15

An EAA copolymer having a melt viscosity of 24300 mPa·s at 200°C, 88300 mPa·s
at 170°C and 367000 mPa·s at 140°C is especially preferred.

Commercially available EAAs that are very suitable and preferably have an acrylic
20 acid content of 20 mol% are distributed by BASF, Germany, and Dow, USA, for
example.

The use of EAA copolymers or their salts results in a partial to complete
hydrophobisation of the pores of the substrate, e.g., the coated paper and/or the pores
25 of the composite itself so that wetting of the open pores of the paper and/or the
coating and/or the composite by water is reduced, controlled and/or prevented.

If the EAA salts are used, they are partially or completely neutralized, e.g., with
amines, preferably selected from the group comprising 2-amino-2-

methyl-1 propanol, 3-amino-1-propanol, 2-[bis(2-hydroxyethyl)amino]ethanol and/or alkali metal ions such as potassium, lithium and/or sodium or mixtures thereof, preferably sodium. For example, at least 70 mol% or at least 95 mol% of the carboxylic acid groups are neutralized.

5

EAA's and their salts may be used in an amount of 0.01 wt% to 10 wt%, based on the total dry weight of the composite, preferably 0.01 wt% to 5 wt%, more preferably 0.05 to 5 wt%, 0.1 wt% to 2 wt%, e.g., in an amount of 1.0 wt%.

10

The inventive composite preferably contains, based on the total dry weight of the composite, 5 to 95 wt%, more preferably 20 to 80 wt%, even more preferably 25 to 75 wt% pigment particles and/or filler particles. The inventive composite preferably contains 95 to 5 wt%, preferably 80 to 20 wt%, more preferably 75 to 25 wt% calcium carbonate particles, based on the total dry weight of the composite.

15

The pigment particles and/or filler particles and the nano-calcium carbonate are preferably used in a ratio of 1:20 to 20:1, especially in a ratio of 1:4 to 4:1, more preferably in a ratio of 1:3 to 3:1 or 1:2 to 2:1 or also in a ratio of 1:1, based on the dry weight. The weight ratio of inorganic and/or organic pigment and/or filler

20

particles to nano-calcium carbonate is most especially preferably 3:1 or 1:3.

The binder used in the inventive composite consists of a copolymer, comprising as monomers one or more dicarboxylic acids and one or more monomers from the group of diamines, triamines, dialkanolamines or trialkanolamines.

25

It facilitates adhesion of the nanoparticles to the surface of the microparticles.

Preferably saturated or unsaturated branched or unbranched C₂-C₁₀ dicarboxylic acids, preferably C₃-C₉ dicarboxylic acids, C₄-C₈ dicarboxylic acids, C₅-C₇



- 18 -

dicarboxylic acids, especially adipic acid are used as the dicarboxylic acid monomers.

Linear and branched chain substituted and unsubstituted diamines and triamines are especially suitable as the second monomer of the binder polymer, especially N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine. Dialkanolamines and trialkanolamines that are preferred for use include for example diethanolamine, N-alkyldialkanolamines, such as N-methyl- and N-ethyldiethanolamine and triethanolamine.

To control and regulate the molecular weight, i.e., the chain length, one or more monovalent amines such as monoalkanolamines may be used during polycondensation. Monoethanolamine is preferably used.

In a preferred embodiment within the scope of the present invention, a copolymer that is also crosslinked with epichlorohydrin is used as the binder.

In an especially preferred embodiment of the present invention, a copolymer of adipic acid with N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine and epichlorohydrin is used as the binder.

The binder may also contain other aids for copolymerization or other conventional aids and additives, e.g., isocyanates.

Based on the total dry weight of the composite, the binder is advantageously present in an amount of about 0.1 to about 10 wt%, preferably about 0.3 to about 5 wt%, especially preferably about 0.5 to about 3 wt%.

Another aspect of this invention is a method for manufacturing the inventive composite, wherein the pigment microparticles and/or filler microparticles, the nano-calcium carbonate composition, and the binder are provided and mixed. The binder



here is either added to the pigment and/or filler particles or to the calcium carbonate composition and the resulting mixture is combined with the respective second component and homogenized.

- 5 In an alternative aspect, pigment particles and/or filler particles are first mixed with the calcium carbonate composition and the resulting reaction mixture is combined with the binder and homogenized.

10 However, an aqueous solution or slurry of the binder may also be provided first with the pigment microparticles and/or filler microparticles being added first to the aqueous solution or slurry and then the nano-calcium carbonate composition being added, or with the nano-calcium carbonate composition being added first and then the pigment microparticles and/or filler microparticles being added and then homogenized.

15

In principle, both the pigment microparticles and/or filler microparticles as well as the nano-calcium carbonate composition may be used either dry or as an aqueous slurry. If the pigment and/or filler microparticles and the nano-calcium carbonate composition are used dry, however, enough water must be used first to yield an aqueous slurry.

20

The nano-calcium carbonate composition is usually provided in the form of an aqueous slurry, while the pigment microparticles and/or filler microparticles may be used in solid form or in the form of an aqueous slurry. The inorganic pigment and/or filler microparticles are often preferably used in solid form and the organic pigment and/or filler microparticles are often preferably used as an aqueous slurry.

25

The term "solid" as used here is not necessarily to be understood as meaning "dry." The term "solid" should be used to describe only the consistency of the substance used, which may have a considerable moisture content. For example, a mixture of 80

30

wt% inorganic pigment microparticles and/or filler microparticles with 20 wt% water may nevertheless have a solid consistency.

The binder is preferably provided in the form of an aqueous slurry, especially
5 preferably as a solution.

To ensure better dispersion, one or more dispersants may also be added to each of the slurries or mixtures, e.g., in the form of a powder or an aqueous solution. The dispersant(s) may be added, for example, after addition of the binder to the resulting
10 reaction mixture or before addition of the binder to the pigment and/or filler particles or before the addition of the calcium carbonate composition to the component to which the binder is subsequently added or the component that is mixed in.

Advantageous dispersants include, for example, polyacrylic acid salts such as the
15 sodium salt, sodium polyphosphate or polyacrolein/acrylate copolymers.

In addition, however, cationic and/or amphoteric polymeric dispersants may also be added, e.g., polydiallyldimethylammonium chloride (PolyDADMAC) or copolymers of acrylic acid with cationic monomers or mixtures of such dispersants. Such
20 products are described, for example, in DE 40 18 162 and are available from the company Stockhausen GmbH, Krefeld under the name Prästol, for example.

These dispersants may additionally be added to the binder in an amount of 0.01 wt% to 1 wt%, based on the total dry weight of the composite, preferably in an amount of
25 0.1 wt% to 0.5 wt%, e.g., 0.25 wt%. They support the adsorption of the binder.

Mixing and homogenizing the slurry of the pigment and/or filler particles and/or the calcium carbonate composition including the admixture and stirring of the binder may be performed with a Pendraulik-type stirrer, for example, with a toothed disk
30 with a diameter of 3.5 cm as the stirrer, preferably at room temperature.

It is likewise possible to mix and homogenize the slurries in particular when the pigment and/or filler particles are first combined with the binder by using a ploughshare mixer. Ploughshare mixers function according to the principle of the mechanically produced fluidized bed. Ploughshare blades rotate close to the inside wall of a horizontal cylindrical drum and convey the components of the mixture out of the product bed into the open mixing space. The mechanically produced fluidized bed ensures an intense mixing effect even with large batches in a very short period of time. Choppers and/or dispersers are used to disperse lumps when operating dry. The equipment used is available from the company Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Germany.

If the slurry of the calcium carbonate composition is not added until the pigment and/or filler particles have already been pretreated with the binder, this may be accomplished, for example, by means of a tubular mixing apparatus, e.g., by pumping the slurry with the help of a centrifugal pump through the tubular mixing apparatus and continuously introducing the slurry of pretreated pigment and/or filler particles into the tubular mixing apparatus through an intake tube. Such a tubular mixing apparatus is available, for example from Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Germany.

Mixing is performed at a room temperature of about 20°C to 25°C. Heating during the production process, e.g., due to friction during the dispersion process need not be counteracted. For example, the temperature during the process may usually be 20°C to 90°C, preferably between 20°C and 70°C.

A combination of various mixing systems may also be used.

101

- 22 -

The composites obtained by the inventive production process may be dried so that the composite is obtained as solids, but they may also be processed further as a slurry and as a renewed aqueous slurry of the dried composite so that not only the inventive composite per se but also an aqueous slurry thereof constitutes an aspect of the present invention.

The water content of the composite slurries obtained by the inventive production process can be reduced, e.g., thermally, e.g., with a spray dryer or a microwave or in an oven or mechanically, e.g., by filtration so that the composite is obtained as a dry or moist solid, e.g., in the form of a filter cake. To obtain a dried composite, it is dried for example in an oven at 105°C until reaching a constant weight.

Additional aspects of the present invention constitute the use possibilities of the composite whether in a solid, moist or dry state or as an aqueous slurry.

Thus one of the main uses of the composite or a slurry thereof is its use as a filler or pigment, e.g., in paper and/or as a coating pigment, but not in the production or processing of thermal paper, if the composite contains organic microparticles.

The composite may be used as a filler or pigment in papermaking or in paper finishing, e.g., in coating paper, but not thermal paper if the composite contains organic microparticles.

In papermaking, the composite is preferably used in amounts of 0.5 to 50 wt%, preferably 1 to 30 wt%, based on the total weight of the paper. In paper finishing, e.g., in coating paper, preferably amounts of the inventive composite of 0.5 to 100 g/m² are used, preferably 2 to 50 g/m², especially preferably 5 to 25 g/m² per side of paper.

102

The composite may also be used in multiply coated systems, e.g., in the pre-coating and/or intermediate coating and/or top coating and/or single coating. If the composite is a pre-coating and/or intermediate coating, another application of coating may be applied thereto using conventional pigments with which those skilled in the art are familiar. The composite may be used for paper coated on one or both sides, in which case one or more of the coats on one or both sides will contain the composite.

The paper which is coated on one or both sides or is uncoated may be calendered paper as well as uncalendered paper.

10

Through a targeted choice of the composite with regard to its composition and size, the pore volume of the paper and/or the coating may also be varied by coverage or noncoverage by the composite particles, e.g., enlarged and controlled, in which case such a use of the inventive composites, if they contain organic microparticles, does not extend to the field of thermal papers, their production or processing.

The inventive composite may also be used together with other conventional pigments and/or fillers if its use does not pertain to the field of thermal paper, their production or processing if the composite contains organic microparticles.

20

The subject of the present invention thus also includes fillers or pigments comprising an inventive composite or a slurry thereof.

Another aspect of the present invention is the use in production of paints or plastics, e.g., to increase the opacity of paints or plastics. The composites here comprising hollow spherical organic microparticles may in particular also induce an increase in the thermal insulation effect.

Likewise, the inventive composites may also be used to reduce the sheen because of their structure. The term "sheen" is understood to refer to a gloss formed when a

30

103

- 24 -

surface is observed at a very shallow angle; this often has a very irritating effect on the observer. To reduce sheen, a very diverse scattering is required, which can be provided by the inventive composites.

- 5 The inventive composites may also be used in sealing substances, e.g., as thickeners or viscosity control agents.

Due to the platelet-like structure of the inorganic micropigments and/or microfillers such as talc and/or mica and the surface properties of calcium carbonate, the
10 inventive composite allows the use of a "platelet-like calcium carbonate" for example.

Due to the hollow spherical structure of the organic micropigments and/or fillers such as polystyrene hollow beads and the surface properties of calcium carbonate,
15 the inventive composite also allows the use of a "light calcium carbonate" in plastics and paints, for example, which may be advantageous in aeronautical engineering, for example.

Another aspect of the present invention relates to the use of the inventive composite
20 or a slurry thereof as a filtration aid, either alone as a filter layer or in or on a natural and/or synthetic carrier material such as cotton fibres, cellulose fibres and polyamide fibres. Due to the porous structure and low segregation of the composites, this yields an optimal liquid transfer with a good retention power of suspended particulate matter at the same time.

25

The present invention thus also relates to a filtration aid comprising an inventive composite or a slurry thereof.

104

Another aspect of the present invention relates to a coating colour comprising an inventive composite but not for use in production or processing of thermal paper if the composite contains organic microparticles.

5 Such a coating colour preferably has a solids content of 25 to 75 wt% solids, more preferably 30 to 60 wt% solids, especially preferably 30 to 40 wt% solids. The amount of composite based on the total solids content of the coating colour may be 3 to 97 wt%, preferably between 10 and 90 wt%. It is especially preferably 55 ± 10 wt%.

10

In view of the excellent binding properties of the inventive binders in the inventive composites, especially with regard to the surprisingly good binding of the nanoparticles of the calcium carbonate on the microparticle surface, finally another aspect of the present invention involves the use of a copolymer comprising as
15 monomers one or more dicarboxylic acids and one or more monomers from the group of diamines, triamines, dialkanolamines or trialkanolamines for at least partial coating of pigment and/or filler particles with a composition comprising nano-calcium carbonate such as those described above. Use of a copolymer of adipic acid with N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine and epichlorohydrin as the binder is
20 especially preferred.

The figures described below and the examples and experiments serve to illustrate the present invention and should not restrict it in any way.

25 Description of the figures:

The figures described below are scanning electron micrographs (SEM) of the various mixtures of the state of the art and inventive composites. The mixtures and the inventive composites were adjusted to a concentration of 20 wt% in water using an
30 ultraturrax. A few drops (approximately 100 mg) were diluted in 250 mL distilled

105

water and filtered through 0.2 μm pore membrane filter. Preparations obtained on the membrane filter in this way were sputtered with gold and evaluated in the SEM at various enlargements.

- 5 Figure 1 shows an SEM of a preparation of a mixture of nano-calcium carbonate and organic microparticles without a binder.

Figure 2 shows the SEM of another preparation of a mixture of nano-calcium carbonate and organic microparticles without a binder.

10

Figure 3 shows the SEM of a preparation of a mixture of nano-calcium carbonate and inorganic microparticles without a binder.

- 15 Figure 4 shows the SEM of a preparation of a mixture of nano-calcium carbonate and inorganic microparticles without a binder.

Figure 5 shows the SEM of a preparation of an inventive composite of organic microparticles, nano-calcium carbonate and a binder.

- 20 Figure 6 shows the SEM of a preparation of another inventive composite of organic microparticles, nano-calcium carbonate and a binder.

Figure 7 shows the SEM of a preparation of another inventive composite of organic microparticles, nano-calcium carbonate and a binder.

25

Figure 8 shows the SEM of a preparation of another inventive composite of inorganic microparticles, nano-calcium carbonate and a binder.

- 30 Figure 9 shows the SEM of a preparation of another inventive composite of inorganic microparticles, nano-calcium carbonate and a binder.

106

Figure 10 shows the SEM of a preparation of another inventive composite of inorganic microparticles, nano-calcium carbonate and a binder.

- 5 Figure 11 shows the SEM of a preparation of another inventive composite of organic microparticles, nano-calcium carbonate and a binder.

EXAMPLES:

10 **Production and description of nanoparticles that can be used according to the present invention**

The production of nano-calcium carbonate compositions suitable for the inventive composites is described below.

15

- Nano-calcium carbonate composition 1 was ground continuously using Norwegian marble preground in a conventional ball mill in a dry process to yield a spherical equivalent diameter of 45 μm by wet grinding in a vertical 160 litre attritor ball mill in two passes using a total of 0.85 wt% sodium/magnesium polyacrylate with a Mw of about 6000 g/mol, based on the total dry weight of the composite as
20 dispersant/grinding aid, at a solids content of 72 wt% to yield the following size distribution:

Diameter (nm)	Number (N) of particles in N%	Wt%
<200	97.4	23.6
200-400	2.0	22.4
400-600	0.4	18.7
600-800	0.1	14
800-1000	>0.1	9.3

107

The Brookfield viscosity of the slurry obtained after wet grinding was 285 mPa.s.

The grinding beads that were used, made of zirconium silicate and baddeleyite were 0.5 to 2 mm in size.

5

Nano-calcium carbonate composition 2 was ground continuously using Norwegian marble preground dry in a conventional ball mill to a spherical equivalent diameter of 45 μm by wet grinding in a vertical 160 litre attritor ball mill in two passes using a total of 0.85 wt% sodium/magnesium polyacrylate with a Mw of about 6000 g/mol, based on the total dry weight of the composite as dispersant/grinding aid, and 1 wt% polyethylene-polyacrylic acid copolymer sodium salt (from Primacor 5880 I, DOW, neutralized at 95°C with an equivalent amount of NaOH, based on the carboxylic acid groups) based on the total dry weight of the composite, at a solids content of 72 wt% to yield the following size distribution:

15

Diameter (nm)	Number (N) of particles in N%	Wt%
<200	96.5	26.1
200-400	2.7	20
400-600	0.5	17.8
600-800	0.1	13.3
800-1000	<0.1	8.9

The Brookfield viscosity of the slurry obtained after production was 450 mPa.s.

The grinding beads that were used, made of zirconium silicate and baddeleyite were 0.5 to 2 mm in size.

20

Nano-calcium carbonate composition 3 was ground continuously using Norwegian marble with a spherical equivalent diameter of 45 μm by wet grinding in a vertical 1500-liter attritor ball mill in two passes using a total of 0.95 wt%

108

- 29 -

sodium/magnesium polyacrylate with a Mw of about 6000 g/mol, based on the total dry weight of the composite as dispersant/grinding aid, at a solids content of 75 wt% to yield the following size distribution:

Diameter (nm)	Number (N) of particles in N%	Wt%
<200	97.4	34.3
200-400	2.0	19.2
400-600	0.4	17.9
600-800	0.1	11.7
800-1000	>0.1	6.5

5

The Brookfield viscosity of the slurry obtained after production was 285 mPa.s.

The grinding beads that were used, made of zirconium silicate and baddelcote were 0.5 to 2 mm in size.

10

Nano-calcium carbonate composition 4 was produced continuously by using Southern French limestone from Provence having a spherical equivalent diameter of 45 μ m by wet grinding in a horizontal stirred mill (Dynamill 1.4 litre content) using a total 0.45 wt% sodium/magnesium polyacrylate with a Mw of about 6000 g/mol, based on the total dry weight of the limestone as dispersant/grinding aid, with a solids content of 65 wt% to yield the following size distribution:

15

Diameter (nm)	Number (N) of particles in N%	Wt%
<200	97.1	17.4
200-400	2.2	10.5
400-600	0.5	10.9
600-800	0.2	9.4
800-1000	0.1	8.5

The Brookfield viscosity of the slurry obtained after production was 285 mPa.s.

The grinding beads that were used, made of zirconium silicate and baddcleite were
5 0.5 to 2 mm in size.

Then the slurry was dried using a spray drier (supplier: NIRO Co.) at a starting
temperature of 105°C. The moisture content after drying was <0.3 wt% water.

10 Description of microparticles that can be used according to the invention

Organic microparticles 1: Ropaque HP-1055 slurry (Rohm & Haas):

Particle size: relatively uniform 1.0 µm
15 The particle size was determined by SEM.

Solids content: 27 wt% (determined at 120°C, 2 hours in an oven)

Organic microparticles 2: Polyethylene dispersion

20

Particle size: about 0.25-1.5 µm
The particle size was estimated visually by SEM.

Solids content: 25.1 wt% (determined at 120°C, 2 hours in an oven)

Inorganic microparticles 1: Finntalc C 10 slurry (MONDO Minerals, Finland):

5 Particle size: 95 wt% <10 µm
 80 wt% <5 µm
 45 wt% <2 µm

The particle size was determined by the sedimentation method using a Sedigraph 5100, Micromeritics, USA.

10

Solids content: 61.5 wt% (determined at 120°C, 2 hours in an oven)

Inorganic microparticles 2: Finntalc P 05 powder, MONDO Minerals, Finland

15 Particle size: 96 wt% <10 µm
 79 wt% <5 µm
 43 wt% <2 µm

The particle size was determined by the sedimentation method using a Sedigraph 5100, Micromeritics, USA.

20

Moisture content: <0.5 wt% water (determined at 120°C, 2 hours in an oven)

Description of binders that can be used according to the present invention

25

Binder 1.

15 ± 0.5 wt% aqueous solution of a copolymer of adipic acid with N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine and epichlorohydrin having the following characteristics:

- Total chlorine content: about 1.5 wt%
- Organic chlorine content: <0.5 wt%
- Mw > 1000 g/mol
- Brookfield viscosity of the aqueous solution: 80 mPa·s ± 30 mPa·s
(Brookfield type EV-2+, disk spindle 3, 100 rpm)
- pH 3.0

Such products can be produced by two-step synthesis in the manner familiar to those skilled in the art for organic synthesis. Production takes place, for example, by producing an intermediate product consisting of the reaction product of diethylenetriamine, mono-ethanolamine and adipic acid in distilled water. In a second reaction, the resulting intermediate is reacted with epichlorohydrin using sulphuric acid and potassium sorbate as the catalyst to yield the end product, diluted with water to a solids content of 12 to 20 wt% and the pH is adjusted to pH 3 with more sulphuric acid. Such copolymers are sold by the company Lanxess, Germany and the company Marc in Italy, e.g., as Nadavin, e.g., Nadavin DHN (15%).

Binder 2

- 20 60 ± 0.5 wt% active aqueous solution of a copolymer of adipic acid with N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine with the following characteristics:
- Brookfield viscosity of the 60 wt% aqueous solution: 1300 mPa·s ± 100 mPa·s (Brookfield type EV-2+, disk spindle 3, 100 rpm)
 - Acid number: 12 mg KOH/g solids
 - 25 — Colour number according to Gardner: 4
 - pH 8.9

Such products can be produced by a one-step synthesis process in the manner with which those skilled in the art are familiar for organic synthesis.

112

Production for this invention takes place by reacting 300.0 g diethanoltriamine, 18.7 g monoethanolamine and 446.9 g adipic acid in 439.4 g distilled water. The monoethanolamine is added slowly in portions to the diethanoltriamine. During this addition, the temperature is kept at 110°C to 120°C. If the exothermic reaction is concluded, the reaction mixture is heated slowly to 160°C to 170°C, taking into account the steam temperature of max. 103°C. At this temperature the mixture is cooked to an acid number of about 20 mg KOH/g. Then it is cooled to 130°C and distilled water is added cautiously in small portions until the solids content is 60 wt%.

10

Examples

Example 1

15 Comparative experiment 1: Mixture of organic particles 1 and nano-calcium carbonate composition 3:

473.3 g of nano-calcium carbonate composition 3 was mixed with 438.2 g of the slurry of organic microparticles 1 in a Pendraulik agitator with a toothed disk with a diameter of 3.5 cm as the stirrer and a stirrer speed of 7500 rpm at a starting temperature of 22°C for 15 minutes while stirring. The final temperature after mixing was 45°C.

The resulting mixture had the following characteristics:

- 25
- Brookfield viscosity measured after 5 min/60 min/120 min: 77/79/81 mPa·s
 - pH 8.23
 - Solids content: 52.22 wt%

Figure 1 shows clearly that the nano-calcium carbonate is segregated from the organic microparticles. Only a small portion of the 75 wt% nano-calcium carbonate can be seen in the SEM.

- 5 A filter test was performed to illustrate the segregation tendency by preparing 200 mL of a slurry with 0.5 wt% solids content of the nanoparticle/microparticle mixture and filtering the slurry using a membrane filter with a pore diameter of 0.2 μm (pressure: about 25 mbar, water suction pump; room temperature). The time to filter 200 mL was measured. When segregation occurs, nano-calcium carbonate
10 passes through the pores first but over a period of time a secondary filter cake forms on the membrane filter and blocks the pores.

Filtering time: >24 hours. After 10 hours, there was still 90 mL of slurry to be filtered.

15

The filtering time shows clearly the segregation of nanoparticles and microparticles.

Comparative experiment 2: Mixture of organic microparticles 2 and nano-calcium carbonate composition 3:

20

- 900 g, based on the dry matter of nano-calcium carbonate composition 3 was mixed while stirring with 100 g, based on the dry matter of the slurry of organic microparticles 2 in the Pendraulik stirrer with a toothed disk having a diameter of 3.5 cm as the stirrer at a stirrer speed of 7500 rpm, at a starting temperature of 22°C
25 for 15 minutes. The final temperature after mixing was 40°C.

The resulting mixture had a solids content of 62.5 wt%.

114

- 35 -

Figure 2 shows clearly that the nano-calcium carbonate is segregated from the organic microparticles. Only a small portion of the 90 wt% nano-calcium carbonate can be seen in the SEM.

5 Comparative experiment 3: Mixture of inorganic microparticles 2 and calcium carbonate ground jointly:

A mixture of

- 47.0 wt% Norwegian marble ground dry in a conventional ball mill to an average
10 spherical particle diameter of 45 μm
 - 23.3 wt% microparticle 2
 - 28.9 wt% water
 - 0.4 wt% sodium polyacrylate solution as a grinding aid
 - 0.4 wt% potassium-neutralized (acrylic acid/butyl acrylate) copolymer solution
15 as dispersant
- was ground to the following grain size distribution by wet grinding in a horizontal stirred ball mill from the company Dynomill having a capacity of 2 litres:

- Particle size: 99 wt% <10 μm
20 76 wt% <2 μm
 51 wt% <1 μm
 12 wt% <0.2 μm

The particle size was determined by the sedimentation method using a Sedigraph
25 5100 from Micromeritics, USA.

- Brookfield viscosity measured after 5 min/60 min/120 min: 182/194/210 mPa·s
- pH 9.4
- Solids content: 69.8 wt%

125

- 36 -

Figure 3 shows clearly that the nano-calcium carbonate is segregated from the inorganic microparticles.

- 5 A filter test was performed to illustrate the segregation tendency by preparing 200 mL of a slurry with 0.5 wt% solids content of the jointly ground mixture and filtering the slurry through a membrane filter with a pore diameter of 0.2 μm (pressure: about 25 mbar, water suction pump; room temperature). The time required to filter 200 mL was measured. When segregation occurs, nano-calcium carbonate
10 first pass through the pores but over a period of time a secondary filter cake forms on the membrane filter and blocks the pores.

Filtering time: >24 hours. After 12 hours, there was still 50 mL of slurry to be filtered.

15

The filtering time shows clearly the segregation of nanoparticles and microparticles.

Comparative experiment 4: Mixture of inorganic microparticles and nano-calcium carbonate composition 1:

20

- 753.4 g of nano-calcium carbonate composition 1 was mixed with 882.0 g of the slurry of inorganic microparticles 1 while stirring in the Pendraulik stirrer with a toothed disk having a diameter of 3.5 cm as the stirrer at a stirring speed of 7500 rpm, at a starting temperature of 22°C for 15 minutes. The final temperature
25 after mixing was 48°C.

The resulting mixture had the following characteristics:

- Brookfield viscosity measured after 5 min/60 min/120 min: 142/138/138 mPa.s
- pH 8.28

116

- 37 -

— Solids content: 66.5 wt%

It can be seen clearly in Figure 4 that the nano-calcium carbonate is segregated from the inorganic microparticles. Only a small portion of the 50 wt% nano-calcium carbonate can be seen in the SEM.

A filter test was performed to illustrate the segregation tendency by preparing 200 mL of a slurry with 0.5 wt% solids content of the nanoparticle/microparticle mixture and filtering the slurry using a membrane filter with a pore diameter of 0.2 μm (pressure: about 25 mbar, water suction pump; room temperature). The time required to filter 200 mL was measured. When segregation occurs, nano-calcium carbonate first passes through the pores but over time a secondary filter cake forms on the membrane filter and blocks the pores.

Filtering time: >24 hours. After 10 hours there was still 70 mL of slurry to be filtered.

The filtering time clearly shows the segregation of nanoparticles and microparticles.

Inventive examples

Example 2: Composites of organic microparticles, nano-calcium carbonate compositions and binder 1

Experiment 5: Composite of 25 wt% organic microparticles 1 and 75 wt% nano-calcium carbonate composition 3:

2100 g of the nano-calcium carbonate composition 3 was placed in the Pendraulik and 1944.4 g of the slurry of organic microparticles 1 was stirred into the composition during 2 minutes. The solids content was diluted with water to a

611

- 38 -

concentration of 50 wt%; 272.7 g binder 1 as an aqueous solution with a solids content of 15.4 wt% was stirred into this mixture during another 2 minutes and diluted with water to a solids content of 35 wt%. The resulting reaction mixture was sheared for 15 minutes, whereby after half of the shearing time, the pH was adjusted
5 to 9 with 10 wt% NaOH and dispersed with 0.525 wt%, based on the total solids content of a 42 wt% active aqueous solution of a sodium salt of polyacrylic acid (Mw: about 4000 g/mol; pH 3.5). The Pendraulik stirrer was equipped with a toothed disk having a diameter of 3.5 cm and the stirring speed was 7500 rpm. The starting temperature was 21°C and the final temperature after the 15-minute shearing time
10 was 38°C.

The resulting composite slurry had the following characteristics:

- Brookfield viscosity measured after 5 min/60 min/120 min: 610/580/583 mPa·s
- pH 9.04
- 15 - Solids content: 35.1 wt%

Figure 5 shows clearly that the nano-calcium carbonate is not segregated from the organic microparticles and is on the surface of the organic microparticles. It is easy to see that the pore volume in example 2, experiment 5 has been increased
20 significantly in comparison with that in example 1, experiment 1.

A filter test was performed to illustrate the segregation tendency by preparing 200 mL of a slurry with 0.5 wt% solids content of the nanoparticle/microparticle mixture and filtering the slurry using a membrane filter with a pore diameter of 0.2 µm
25 (pressure: about 25 mbar, water suction pump; room temperature). The time required to filter 200 mL was measured. When segregation occurs, nano-calcium carbonate first passes through the pores but over a period of time a secondary filter cake forms on the membrane filter and blocks the pores.

118

- 39 -

Filtering time: 1.5 hours.

The filtering time shows clearly that the segregation of nanoparticles and microparticles was reduced significantly. Almost no secondary filter cake of nano-
5 calcium carbonate was formed on the membrane filter blocking the pores. The filtration time was very short due to the open structure of the composite in comparison with experiment 1 of example 1,

Experiment 6: Composite of 50 wt% organic microparticles 1 and 50 wt% nano-
10 calcium carbonate composition 3:

1457 g nano-calcium carbonate composition 3 was placed in a Pendraulik stirrer and 4047 g of the slurry of organic microparticles 1 was stirred into the composition. The solids content was diluted with water to a concentration of 40%. To this mixture was
15 added 283.8 g binder 1 as an aqueous solution with a solids content of 15.4 wt% and diluted with distilled water to 30 wt%. The reaction mixture was stirred for 15 minutes, whereupon the pH was adjusted to 9 with 10 wt% NaOH at the start of the stirring time and the mixture was dispersed with 0.3 wt%, based on the total solids content of a 42 wt% active aqueous solution of a sodium salt of polyacrylic acid
20 (Mw: about 4000 g/mol; pH 8.5), based on the total solids. The Pendraulik stirrer was equipped with a tooth disk having a diameter of 3.5 cm as the stirrer. The stirring speed was 7500 rpm. At the start the temperature was 22°C. During the 15-minute stirring, the temperature of the slurry rose to a final temperature of 42°C.

25 The resulting composite slurry had the following characteristics:

- Brookfield viscosity measured after 5 min/60 min/120 min: 459/574/616 mPa·s
- pH 9.03
- Solids content: 28.9 wt%

110

Figure 6 shows clearly that the nano-calcium carbonate is not segregated from the organic microparticles and is on the surface of the organic microparticles. It is easy to see that the pore volume in example 2, experiment 6 has been increased significantly in comparison with that in example 1, experiment 1.

5

Experiment 7: Composite of 9 wt% organic microparticles 1 and 91 wt% nano-calcium carbonate composition 4:

a) Step 1: Producing an intermediate of nano-calcium carbonate composition 4 with
10 binder 1

2500 g nano-calcium carbonate composition 4 was placed in a 1 L ploughshare mixer, Lödige brand, Germany, and 324.7 g aqueous solution of binder 1 was added within 10 minutes while the mixer was running and then homogenized for another 10
15 minutes. The solids content of the intermediate was 90.2 wt% after addition of binder 1 and the mixture had a solid powdery consistency.

b) Step 2: Producing the composite of nano-calcium carbonate intermediate and
20 organic microparticles 1

111 g of the slurry of microparticles 1 was placed in the Pendraulik stirrer and 332.6 g of the nano-calcium carbonate intermediate from step a) was added and diluted with water to a concentration of 46 wt%, and the components were thereby
25 costructured.

25

The resulting composite slurry had the following characteristics:

- Brookfield viscosity 2 hours after production: 795 mPa·s
- pH 7.6
- Solids content: 46.7 wt%

30

120

- 41 -

In comparison with the mixture, good surface coverage of the microparticles by nano-calcium carbonate was observed with the inventive composite in the scanning electron micrograph.

5 Experiment 8: Composite of 10 wt% organic microparticles 2 and 90 wt% nano-calcium carbonate composition 3:

1800 g, based on the dry matter of the nano-calcium carbonate composition 3 was placed in the Pendraulik mixer and 200 g, based on the dry matter of the slurry of the organic microparticles 2, was stirred in over a period of 2 minutes. The solids content was diluted with water to a concentration of 50 wt%. Into this mixture was stirred 5.0 wt%, based on the total solids content of nanoparticles and microparticles, of binder 1 as an aqueous solution with a solids content of 15.4 wt%, over an additional 2 minutes and then the mixture was diluted with water to a solids content of 40 wt%. The resulting reaction mixture was sheared for 15 minutes, the pH was adjusted to 9 with 10 wt% NaOH after half of the shearing time and the mixture was dispersed with 1 wt%, based on the total solids content of a 40 wt% active aqueous solution of a sodium salt of polyacrylic acid (Mw: about 4000 g/mol, pH 8.5). The Pendraulik stirrer was equipped with a toothed disk having a diameter of 3.5 cm and the stirrer speed was 7500 rpm. The starting temperature was 23°C and the final temperature after the 15 minutes shearing time was 42°C.

The resulting composite slurry had the following characteristics:

- pH 9.0
- 25 — Solids content: 40.9 wt%

Figure 7 shows clearly that the nano-calcium carbonate is not segregated from the organic microparticles and is on the surface of the organic microparticles.

121

Example 3: Composites of inorganic microparticles, nano-calcium carbonate composition and binder 1

Experiment 9: Composite of 50 wt% inorganic microparticles 2 and 50 wt% nano-calcium carbonate composition 1:

a) Step 1: Preparing an intermediate of microparticles 2 with binder 1

400 kg inorganic microparticles 2 were placed in a ploughshare mixer, model FKM 2000 D, Lödige, Germany, and 53.3 kg aqueous solution of binder 1 was added within 10 minutes with the stirrer running and then homogenized for another 10 minutes. The solids content of the intermediate was 88 wt% after adding the binder 1 and had a solid powder consistency.

b) Step 2: Preparing the composite of intermediate and nano-calcium carbonate composition 1

522.6 kg nano-calcium carbonate composition 1 and 388 kg water for a solids content of 41.63 wt% were mixed in a 2 m³ container. Then 8.9 kg of a 42 wt% active aqueous solution of a sodium salt of polyacrylic acid (Mw: about 4000 g/mol, pH 8.5) and 3 kg 10 wt% NaOH were added. The slurry was pumped with the help of a centrifugal pump through a tubular mixing apparatus and 427.5 kg of the intermediate product from step 1 with a solids content of 88 wt% was introduced continuously through an intake pipe at the side into the tubular mixing apparatus over a period of 2 minutes and the intermediate was brought in contact with the slurry. Then the resulting slurry was circulated again for 8 minutes.

Next the material was screened directly into a container through a 104 µm screen.

The resulting composite slurry had the following characteristics:

/22

5 days after production: Brookfield viscosity measured after
5 min/60 min/120 min: 76/75/77 mPa·s
pH 8.65
Solids content: 58.6 wt%

5

It can be seen clearly from Figure 8 that the nano-calcium carbonate is not segregated from the inorganic microparticles and is on the surface of the inorganic microparticles. It can readily be seen that the pore volume in example 3, experiment 9 has been increased significantly in comparison with that in example 1, experiment

10 4.

A filter test was performed to illustrate the segregation tendency by preparing 200 mL of the slurry with 0.5 wt% solids content of the nanoparticle/microparticle mixture and filtering the slurry using a membrane filter with a pore diameter of 0.2 μm (pressure: about 25 mbar, water suction pump; room temperature). The time required to filter 200 mL was measured. When segregation occurs, nano-calcium carbonate first passes through the pores but over a period of time a secondary filter cake forms on the membrane filter and blocks the pores.

15

20 Filtering time: 6.0 hours.

The filtering time shows clearly that the segregation of nanoparticles and microparticles was greatly reduced. Almost no secondary filter cake of nano-calcium carbonate is formed on the membrane filter, blocking the pores. The filtration time is very short owing to the open structure of the composite in comparison with experiment 4 of example 1.

25

123

Experiment 10: Composite of 50 wt% inorganic microparticles 2 and 50 wt% nano-calcium carbonate composition 2:

a) Step 1: Preparing an intermediate of microparticles 2 with binder 1

5

400 kg inorganic microparticles 2 were placed in a ploughshare mixer, model FKM 2000 D, Lödige, Germany and 53.3 kg aqueous solution of binder 1 was added within 10 minutes with the stirrer running and homogenized for another 10 minutes. The solids content of the intermediate was 88 wt% after adding the binder 1.

10

b) Step 2: Preparing the composite of intermediate and nano-calcium carbonate composition 2

518.3 kg nano-calcium carbonate composition 2 and 348 kg water were mixed in a 15 2 m³ container. Then 3.6 kg of a 42 wt% active aqueous solution of a sodium salt of polyacrylic acid (Mw: about 4000 g/mol, pH 8.5) and 1.35 kg 10 wt% NaOH were added while stirring. The slurry was pumped with the help of a centrifugal pump through a tubular mixing apparatus and 424 kg of the intermediate from step 1 having a solids content of 88 wt% was added continuously to the tubular mixing 20 apparatus from the side through an intake tube and mixed.

Then the mixture was screened directly into a container through a 104 µm screen.

The resulting composite slurry had the following characteristics:

25 5 days after production:

Brookfield viscosity measured after

5 min/60 min/120 min: 422/405/409 mPa·s

pH 8.3

Solids content: 58.35 wt%

Figure 9 shows clearly that the nano-calcium carbonate is not segregated from the inorganic microparticles and is on the surface of the inorganic microparticles. It is easy to see that the pore volume in example 3, experiment 10 has been greatly increased in comparison with that in example 1, experiment 4.

5

A filter test was performed to illustrate the segregation tendency by preparing 200 mL of a slurry with 0.5 wt% solids content of the nanoparticle/microparticle mixture and filtering the slurry using a membrane filter with a pore diameter of 0.2 μm (pressure: about 25 mbar, water suction pump; room temperature). The time required to filter 200 mL was measured. When segregation occurs, nano-calcium carbonate first passes through the pores but over a period of time a secondary filter cake forms on the membrane filter and blocks the pores.

10

Filtering time: 2.5 hours.

15

The filtering time shows clearly that the segregation of nanoparticles and microparticles was greatly reduced. Almost no secondary filter cake of nano-calcium carbonate is formed on the membrane filter, blocking the pores. The filtration time is very short owing to the open structure of the composite in comparison with experiment 4 of example 1.

20

Experiment 11: Composite of 25 wt% inorganic microparticles 2 and 75 wt% nano-calcium carbonate composition 2:

25 *a) Step 1: Preparing an intermediate of microparticles 2 with binder 1*

400 kg inorganic microparticles 2 were placed in a ploughshare mixer, model FKM 2000 D, Lödige, Germany and 53.3 kg aqueous solution of binder 1 was added within 10 minutes with the stirrer running and homogenized for another 10 minutes.

30 The solids content of the intermediate was 88 wt% after adding the binder 1.

- 46 -

In a ploughshare mixer of the Lödige type, 77.5 kg nano-calcium carbonate composition 2 was placed first and mixed with 17.5 kg water. Then 180 g of 42 wt% aqueous solution of a sodium salt of polyacrylic acid (Mw: about 4000 g/mol, pH 8.5) was added and after a brief homogenization time of 2 minutes, 21.1 kg of the intermediate from step 1 with a solids content of 88 wt% was added and mixed thoroughly for 30 minutes using the two mixing units of the ploughshare mixer of the type FKM 130 D, the homogenizer and the ploughshare.

10 Then the mixture was screened directly into a container through a 104 μ m screen.

The resulting composite slurry had the following characteristics:

5 days after production: Brookfield viscosity: 108/109/112 mPa.s

pH 8.86

15 Solids content: 64.76 wt%

It can be seen clearly from Figure 10 that the nano-calcium carbonate is not segregated from the inorganic microparticles and is on the surface of the inorganic microparticles. It is easy to see that the pore volume in example 3, experiment 11 has been increased significantly in comparison with that in example 1, experiment 4.

This experiment shows that even a different type of equipment than that described so far and different addition points for pigments and/or fillers and binders leads to a good surface treatment of inorganic microparticles with nano-calcium carbonate particles.

Example 4: Composites of organic microparticles, nano-calcium carbonate composition 3 and binder 2

Experiment 12: Composite of 25 wt% organic microparticles 1 and 75 wt% nano-calcium carbonate composition 3 and binder 2:

654.2 g organic microparticles 1 were placed in the Pendraulik stirrer. 17.6 g of a 20
5 wt% PolyDADMAC solution was added, stirred for 5 minutes then 23.5 g of binder
2 was added, stirred for 5 minutes, then 700 g of the nano-calcium carbonate
composition 3 was added and diluted with distilled water to about 30 wt%. The
resulting reaction mixture was sheared for 15 minutes, adjusting the pH to 9 with 10
wt% NaOH and dispersing the mixture with 16.8 g of a 42 wt% active aqueous
10 solution of a sodium salt of polyacrylic acid (Mw: about 4000 g/mol, pH 3.5). The
Pendraulik stirrer was equipped with a toothed disk with a diameter of 3.5 cm as the
stirrer. The stirring speed was 7500 rpm. At the start the temperature was 23°C.
During the 15 minutes of stirring, the temperature of the slurry rose to a final
temperature of 44°C.

15

The resulting composite slurry had the following characteristics:

- Brookfield viscosity measured after 5 min/60 min/120 min: 317/338/358 mPa·s
- pH 9.26
- Solids content: 32.0 wt%

20

Figure 11 shows clearly that the nano-calcium carbonate is not segregated from the
organic microparticles and is on the surface of the organic microparticles. It can
readily be seen that the pore volume in example 4, experiment 12 has been increased
significantly in comparison with that in example 1, experiment 1.

25

A filter test was performed to illustrate the segregation tendency by preparing 200
mL of the slurry with 0.5 wt% solids content of the nanoparticle/microparticle
mixture and filtering the slurry using a membrane filter with a pore diameter of
0.2 µm (pressure: about 25 mbar, water suction pump; room temperature). The time

62/

required to filter 200 mL was measured. When segregation occurs, nano-calcium carbonate first passes through the pores but over a period of time a secondary filter cake forms on the membrane filter and blocks the pores.

5 Filtering time: 13 minutes

The extremely short filtering time shows clearly that the segregation of nanoparticles and microparticles was greatly reduced. Almost no secondary filter cake of nano-calcium carbonate is formed on the membrane filter, blocking the pores. The
10 filtration time is extremely short owing to the open structure of the composite in comparison with experiment 1 of example 1.

Experiment relating to smearing and drying of ink on coated paper

15 a) Smear test on uncalendered paper

Coating colours were prepared from the inventive composite of experiment 11 and from the mixture of the state of the art as described in experiment 1 with the following formulation:

20

A) 350 g of the dry composite of experiment 11 and 35 g dry weight of a styrene-acrylate latex (Acronal S 360 D; BASF) were mixed together with shearing for 5 minutes at 200 rpm using a disk stirrer with a diameter of 5 cm to form a coating colour.

25

B) 500 g of a dry composite of experiment 1 and 50 g dry weight of a styrene-acrylate latex (Acronal S 360 D; BASF) were mixed together with shearing for 5 minutes at 2000 rpm using a disk stirrer with a diameter of 5 cm to form a coating colour.

30

128/

15 g dry weight of the coating colour was used to coat a 58 g/m² offset base paper such as Magnostar, Sappi. The coating was applied using an Erichsen desktop coater (doctor applicator; model 624). Depending on the size of the doctor blade, different amounts of the slurry prepared were placed in front of the doctor. Then at a speed
5 setting of 5, the doctor blade was drawn over the paper to be coated. To prevent the doctor from rotating, the doctor blade should be held by hand on the left side without applying any pressure to the paper being coated.

Doctor blade no. 2 was used for the mixture from experiment I in order to achieve a
10 coating weight of 15 g/m² and doctor blade no. 3 was used to achieve a coating weight of 22 g/m². Doctor blade no. 3 was used for the composite of experiment II to achieve a coating weight of 15 g/m².

After drying by using hot air at about 105°C for 15 minutes, the paper was printed
15 using an HP Deskjet 6540 inkjet printer and ink HP Tri Colour 344 and HP Black 339.

The drying speed of the ink was tested by using a FOGRA finger wipe tester at 30 Newtons. The FOGRA finger wipe tester was developed by and is available from the
20 Forschungsgesellschaft Druck, Munich; it is a test device for determining the wipe resistance of the printing ink layer. With this test device, smearing of the inkjet print ink is determined after a defined period of time on a coated Magnostar standard paper. This simulates smearing of ink on the coating by hand, i.e., with a finger.

25 The coated paper strip was printed with a standard inscription. Then the printed surface was tested with the FOGRA finger wipe tester with the tester set at 30 Newtons with a 360° rotation.

The analysis is performed optically. A uniform coating without smearing is required.
30

621

Result:

	Experiment 11 (inventive)	Experiment 1 (state of the art)	
Time after printing	15 g/m ²	15 g/m ²	22 g/m ²
1 min	slight smearing	smearing	smearing
3 min	no smearing	smearing	smearing
5 min	no smearing	smearing	smearing
10 min	no smearing	smearing	smearing
16 h	no smearing	smearing	smearing

- This result shows clearly the improvement due to the invention. In the comparative
 5 experiment from the state of the art, even an increase in the coating weight was
 unable to yield an improvement in the drying rate

b) Print test on calendered paper

- 10 A paper sample with an area of 5 × 10 cm coated as described in a) was calendered
 and printed under the above conditions.

Calendering conditions:

Laboratory Dixon calender model 8000

- 15 Roll temperature: 90°C

Calendering pressure: 40 bar

4 nips (4 passes)

Result:

20

In the print test in this case special attention was paid to the running of black ink on a
 substrate that had already been printed yellow. The analysis is performed visually
 after 1 hour without any additional enlargement.

130

- 51 -

Experiment 11 (inventive)	Experiment 1 (state of the art)
15 g/m ²	22 g/m ²
No visible running No visible smearing of letters and numbers	Severe running Severe smearing of letters and numbers, not sharp

This result shows clearly the improvement due to the present invention also with regard to print quality without any external influence on the calendered paper.

CLAIMS

1. A composite, comprising inorganic and/or organic pigment and/or filler particles coated at least partially with a composition comprising calcium carbonate particles, and a binder,
5 characterised in that
- the spherical equivalent diameter of the pigment and/or filler particles is in the micrometer range and the spherical equivalent diameter of the calcium carbonate particles is in the nanometer range; and
 - 10 - the binder is a copolymer comprising as monomers one or more dicarboxylic acids and one or more monomers from the group of diamines, triamines, dialkanolamines or trialkanolamines.
2. The composite according to claim 1,
15 characterised in that the pigment and/or filler particles are inorganic particles, preferably selected from the group comprising talc, mica or mixtures thereof.
3. The composite according to claim 1,
characterised in that the pigment and/or filler particles are organic particles,
20 preferably selected from the group comprising pigment and/or filler particles based on polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate or polystyrene.
4. The composite according to any one of claims 1 through 3,
characterised in that the pigment and/or filler particles have an essentially spherical
25 structure, preferably a hollow spherical or hollow hemispherical or platelet-like structure.
5. The composite according to any one of claims 1 through 4,
characterised in that the spherical equivalent diameter of the pigment particles
30 and/or filler particles is essentially in a range from more than 0.2 to about 100 μm ,

132

- 53 -

e.g., from about 0.3 to about 100 μm , preferably in a range from about 0.3 to about 75 μm , more preferably in a range from about 0.3 to about 50 μm , even more preferably in a range from about 0.3 to about 25 μm , most preferably in a range from about 0.3 to about 15 μm , in particular in a range from about 0.3 to about 12 μm .

5

6. The composite according to claim 5, characterised in that the spherical equivalent diameter of the organic pigment particles and/or filler particles is in a range of more than 0.2 to 25 μm , preferably 0.3 to about 10 μm , more preferably in a range from about 0.5 to about 1.5 μm , 0.25 to 1.5 μm or about 0.7 to about 1.1 μm and most preferably in a range from about 0.9 to about 1 μm .

7. The composite according to any one of claims 3 through 6, characterised in that the pigment particles and/or filler particles are particles based on polystyrene, preferably in the form of polystyrene hollow spheres with a spherical equivalent diameter of about 0.3 to about 2 μm , preferably about 0.7 to about 1.5 μm , especially preferably about 0.9 to about 1.1 μm , e.g., 1 μm or 0.25 to 1.5 μm .

8. The composite according to claim 5, characterised in that the pigment particles and/or filler particles are talc particles, whereby about 95 to 98 wt%, e.g., 96 wt% of the talc particles have a spherical equivalent diameter of less than 10 μm , about 79 to 82 wt%, e.g., 80 wt% have a spherical equivalent diameter of less than 5 μm and about 43 to 46 wt%, e.g., 45 wt% have a spherical equivalent diameter of less than 2 μm .

25

9. The composite according to any one of claims 1 through 8, characterised in that the calcium carbonate is selected from the group consisting of synthetic precipitated calcium carbonate, preferably with vateritic, calcitic or

aragonitic crystal structure or ground natural calcium carbonate, preferably marble, limestone or chalk.

10. The composite according to any one of claims 1 through 9,
5 **characterised in that** about 90 to 100%, preferably 92 to 99%, more preferably 94 to 98%, especially preferably 96 to 98%, e.g., $97 \pm 0.5\%$ of the calcium carbonate particles, based on the amount N of the calcium carbonate particles, have a spherical equivalent diameter of less than 200 nm, e.g., in a range from 20 to 200 nm or 50 to 180 nm, preferably less than 150 nm, e.g., in a range from 70 to 150 nm, more
10 preferably less than 100 nm.

11. The composite according to any one of claims 1 through 10,
characterised in that the calcium carbonate is ground to the spherical equivalent diameter in one or more dry or wet grinding steps, preferably two dry and/or wet,
15 preferably aqueous grinding steps.

12. The composite according to claim 11,
characterised in that ball mills, jet plate mills, attritor mills or combinations of such mills or combinations of one or more of such mills with cyclones and screens is/are
20 used for the grinding.

13. The composite according to claim 12,
characterised in that the dry grinding is performed in a ball mill, preferably using iron and/or porcelain balls with a diameter of 0.5 to 10 cm, especially preferably
25 iron-cylpebs with a diameter of 2.5 cm and the wet grinding is performed in an attritor mill, preferably using grinding balls made of zirconium silicate, zirconium dioxide and/or baddeleyite with a diameter of 0.2 to 5 mm, preferably 0.2 to 2 mm, but also 0.5 to 5 mm, e.g., 0.5 to 2 mm.

134

- 55 -

14. The composite according to any one of claims 11 through 13,
characterised in that the natural ground calcium carbonate is dispersed and/or
ground in the form of an aqueous slurry with a calcium carbonate solids content of
more than 10 wt%, e.g., 15 to 30 wt%, preferably more than 30 wt%, more
5 preferably more than 50 wt%, e.g., with a solids content of 65 to 68 wt%, especially
preferably more than 70 wt%, e.g., with a solids content of 72 to 80 wt%.

15. The composite according to claim 14,
characterised in that calcium carbonate slurries with a solids content of ≤ 60 wt%,
10 e.g., ≤ 30 wt% are physically concentrated, e.g., by filter pressing and/or centrifuging
and/or thermally, in particular by combinations of mechanical and thermal
concentration steps, preferably dispersed in the presence of one or more dispersants,
to a final concentration of preferably greater than 60 wt% solids content, especially
preferably between 65 wt% and 78 wt%, e.g., 72 ± 2 wt%.

15

~~16. The composite according to any one of claims 11 through 15,~~
characterised in that the natural ground calcium carbonate is dispersed and/or
ground in the presence of one or more grinding aids and/or dispersants, especially
when it is in the form of an aqueous slurry having a solids content of greater than 60
20 wt%.

17. The composite according to claim 16,
characterised in that the grinding aids and/or dispersants are anionic grinding aids
and/or dispersants, preferably selected from the group comprising homopolymers or
25 copolymers of polycarboxylic acid salts based on, e.g., acrylic acid, methacrylic acid,
maleic acid, fumaric acid, itaconic acid or mixtures thereof; sodium polyphosphates,
sodium citrate or mixture thereof.

135

18. The composite according to claim 17,
characterised in that the homopolymers or copolymers of polycarboxylic acid salts
are partially or completely neutralized with sodium, lithium, potassium, ammonium,
calcium, magnesium, strontium and/or aluminium or mixtures thereof, preferably
5 sodium and magnesium.

19. The composite according to any one of claims 17 or 18,
characterised in that the dispersants and/or grinding aids are used in wet grinding in
an amount of about 0.05 to about 2 wt%, preferably in an amount of 0.3 to 1.5 wt%,
10 e.g., 1 wt%, especially in an amount of about 0.85 to about 0.95 wt%.

20. The composite according to any one of claims 11 through 19,
characterised in that the viscosity of the calcium carbonate slurry in wet grinding is
less than 2500 mPa-s, preferably less than 1500 mPa-s, more preferably less than
15 1000 mPa-s, especially less than 500 mPa-s, e.g., in the range of 50 to 250 mPa-s.

21. The composite according to claim 16,
characterised in that the grinding aids and/or dispersants, especially in dry
grinding, are selected from the group comprising glycols, polyglycols, e.g.,
20 polyethylene glycols, ethylene oxide - propylene oxide - ethylene oxide block
copolymers or alkanolamines such as triethanolamine and triisopropanolamine or
mixtures thereof.

22. The composite according to any one of claims 16 through 21,
25 characterised in that the dispersants and/or grinding aids are used in dry grinding in
an amount of about 0.01 wt% to about 5 wt%, based on the total dry weight of the
composite, preferably in an amount of about 0.01 to about 0.5 wt%, in particular 0.1
to 0.3 wt%.

736

23. The composite according to any one of claims 16 through 22, characterised in that the dispersants and/or grinding aids in dry grinding are present in an amount of 0.2 to 1 mg/m² nanoparticle surface area, preferably in an amount of 0.3 to 0.7 mg/m² nanoparticle surface area.

5

24. The composite according to any one of claims 16 through 23, characterised in that the grinding aids and/or dispersants are combined with ethylene-acrylic acid copolymers (EAA) or salts thereof during the grinding and/or dispersing.

10

25. The composite according to claim 24, characterised in that the EAA salts are partially or completely neutralized with amines, preferably selected from the group comprising 2-amino-2-methyl-1-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-[bis(2-hydroxyethyl)amino]ethanol and/or alkali metal ions such as potassium, lithium and/or sodium or mixtures thereof, preferably sodium...

15

26. The composite according to any one of claim 24 or 25, characterised in that the EAA and the salts thereof are used in an amount of 0.01 wt% to 10 wt%, based on the total dry weight of the composite, in particular in an amount of 0.01 wt% to 5 wt%, preferably in an amount of 0.1 wt% to 2 wt%, e.g., in an amount of 1.0 wt%.

20

27. The composite according to any one of claims 1 through 26, characterised in that it contains 5 to 95 wt%, preferably 20 to 80 wt%, more preferably 25 to 75 wt% pigment particles and/or filler particles, based on the total dry weight of the composite.

25

13A

- 58 -

28. The composite according to any one of claims 1 through 27, characterised in that it contains 95 to 5 wt%, preferably 80 to 20 wt%, more preferably 75 to 25 wt% calcium carbonate particles, based on the total dry weight of the composite.

5

29. The composite according to any one of claims 1 through 28, characterised in that the pigment particles and/or filler particles and the calcium carbonate are present in a ratio of preferably 1:20 to 20:1, especially in a ratio of 1:4 to 4:1, more preferably in a ratio of 1:3 to 3:1 or 1:2 to 2:1, especially in a ratio of 1:1, 1:3 or 3:1, based on dry weight.

10

30. The composite according to any one of claims 1 through 29, characterised in that saturated or unsaturated, branched or unbranched C_2 to C_{10} dicarboxylic acids, preferably C_3 to C_9 dicarboxylic acids, C_4 to C_8 dicarboxylic acids, C_5 to C_7 dicarboxylic acids, especially adipic acid are used as the dicarboxylic acid monomers of the binder.

15

31. The composite according to any one of claims 1 through 30, characterised in that linear and branched chain, substituted and unsubstituted diamines and triamines and dialkanolamines and trialkanolamines, especially N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine, diethanolamine, N-alkyldialkanolamines such as N-methyl- and N-ethyldiethanolamine and triethanolamine are used as the diamine, triamine, dialkanolamine or trialkanolamine monomer of the binder.

20

32. The composite according to any one of claims 1 through 31, characterised in that the copolymer used as the binder is crosslinked with epichlorohydrin.

25

138

- 59 -

33. The composite according to any one of claims 1 through 32, characterised in that the binder is a copolymer of adipic acid with N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine and epichlorohydrin.

5 34. The composite according to any one of claims 1 through 33, characterised in that it contains about 0.1 to about 10 wt%, preferably about 0.3 to about 5 wt%, especially preferably about 0.5 to about 3 wt% binder, based on the total dry weight of the composite.

10 35. A method for producing a composite according to any one of claims 1 through 34, comprising the steps:

- a) providing the pigment and/or filler microparticles;
- b) providing the nano-calcium carbonate composition;
- c) providing the binder;
- 15 d) mixing the pigment and/or filler particles and the calcium carbonate composition from a) and b);

wherein the binder is added to the pigment and/or filler particles from a) or to the calcium carbonate composition from b) before step d) and the resulting reaction mixture is homogenized.

20

36. A method for producing a composite according to any one of claims 1 through 34, comprising the steps:

- a) providing the pigment and/or filler microparticles;
- b) providing the nano-calcium carbonate composition;
- 25 c) providing the binder;
- d) mixing the pigment and/or filler particles and the calcium carbonate composition from a) and b);

wherein the binder is added to the mixture of pigment and/or filler particles from a) and to the calcium carbonate composition from b) after step d) and the
30 resulting reaction mixture is homogenized.

37. The method according to any one of claims 35 or 36,
characterised in that the nano-calcium carbonate composition is provided in the
form of an aqueous slurry.

5

38. The method according to any one of claims 35 through 37,
characterised in that the pigment microparticles and/or filler microparticles are
provided in solid form or in the form of an aqueous slurry.

10

39. The method according to any one of claims 35 through 38,
characterised in that the inorganic pigment and/or filler microparticles are provided
in solid form.

15

40. The method according to any one of claims 35 through 38,
characterised in that the organic pigment and/or filler microparticles are provided
as an aqueous slurry.

20

41. The method according to any one of claims 35 through 40,
characterised in that the binder is provided in the form of an aqueous slurry or a
solution.

25

42. The method according to any one of claims 35 through 41,
characterised in that after adding the binder to the resulting reaction mixture one or
more dispersants are added.

30

43. The method according to any one of claims 35 through 41,
characterised in that one or more dispersants are added before adding the binder to
the pigment and/or filler particles from a) or to the calcium carbonate composition
from b).

140

- 61 -

44. The method according to any one of claims 42 or 43,
characterised in that the dispersants are selected from the group consisting of
polyacrylic acid salts such as the sodium salt, sodium polyphosphate or
polyacrolein/acrylate copolymers; polymeric cationic and/or amphoteric dispersants,
5 e.g., polydiallyldimethylammonium chloride (PolyDADMAC) or copolymers of
acrylic acid with cationic monomers or mixtures of such dispersants.

45. The method according to any one of claims 42 through 44,
characterised in that the dispersants are added in an amount of 0.01 wt% to 1 wt%,
10 based on the total dry weight of the composite, preferably in an amount of 0.1 wt%
to 0.5 wt%, e.g., 0.25 wt%.

46. The method according to any one of claims 35 through 45,
characterised in that the water content of the resulting composite slurry is reduced.
15

47. ~~An aqueous slurry.~~
characterised in that it comprises a composite according to any one of the claims 1
through 34.

20 48. Use of a composite according to any one of claims 1 through 34 or a
slurry according to claim 47 as a filler or pigment, but not in the production or
processing of thermal paper, when the pigment and/or filler particles are organic
pigment and/or filler particles.

25 49. The use according to claim 48,
characterised in that the composite is used in papermaking, preferably in amounts
of 0.5 to 50 wt%, preferably 1 to 30 wt%, based on the total weight of the paper, and
is used in paper finishing, e.g., in coating paper, preferably in amounts of 0.5 to
100 g/m², preferably 2 to 50 g/m², especially preferably 5 to 25 g/m² per side of
30 paper.

141

- 62 -

50. The use according to claim 49,
characterised in that the composite is used in the pre-coating, the intermediate
coating, the top coating and/or a single coating, and the paper is coated on one or
5 both sides and one or more of the coatings contains the composite on one or both
sides.

51. The use according to any one of claims 48 through 50,
characterised in that the composite is used in calendered or uncalendered paper.
10

52. The use according to any one of claims 48 through 51,
characterised in that the composite is used for modifying or controlling the pore
volume of the paper or the coating.

53. Use of a composite according to any one of claims 1 through 34 or a
15 slurry according to claim 47 in paints, plastics or sealing compounds.

54. Use of a composite according to any one of claims 1 through 34 or a
slurry according to claim 47 as a filtration aid in the form of a filter layer, optionally
20 on a natural and/or synthetic carrier material such as cotton, cellulose and polyamide
fibres.

55. A filtration aid comprising a composite according to any one of claims
1 through 34 or a slurry according to claim 47.
25

56. A filler comprising a composite according to any one of claims 1
through 34 or a slurry according to claim 47.

57. A pigment comprising a composite according to any one of claims 1
30 through 34 or a slurry according to claim 47.

142

- 63 -

58. A coating colour comprising a composite according to any one of claims 1 through 34 or a slurry according to claim 47 but not for use in production or processing of thermal paper, when the pigment and/or filler particles are organic pigment and/or filler particles.

5

59. The coating colour according to claim 58, characterised in that the coating colour has a solids content of 25 to 75 wt% solids, more preferably 30 to 60 wt%, especially preferably 30 to 40 wt% solids.

10

60. The coating colour according to any one of claims 58 or 59, characterised in that the amount of composite, based on the total solids content in the coating colour, is 3 to 97 wt%, preferably 10 to 90 wt%, especially preferably 85 ± 10 wt%.

15

61. Use of a copolymer comprising as monomers one or more dicarboxylic acids and one or more monomers from the group of diamines, triamines, dialkanolamines or trialkanolamines for at least partial coating of inorganic and/or organic pigment and/or filler particles with a spherical equivalent diameter in the micrometer range with a composition comprising calcium carbonate particles with a spherical equivalent diameter in the nanometer range.

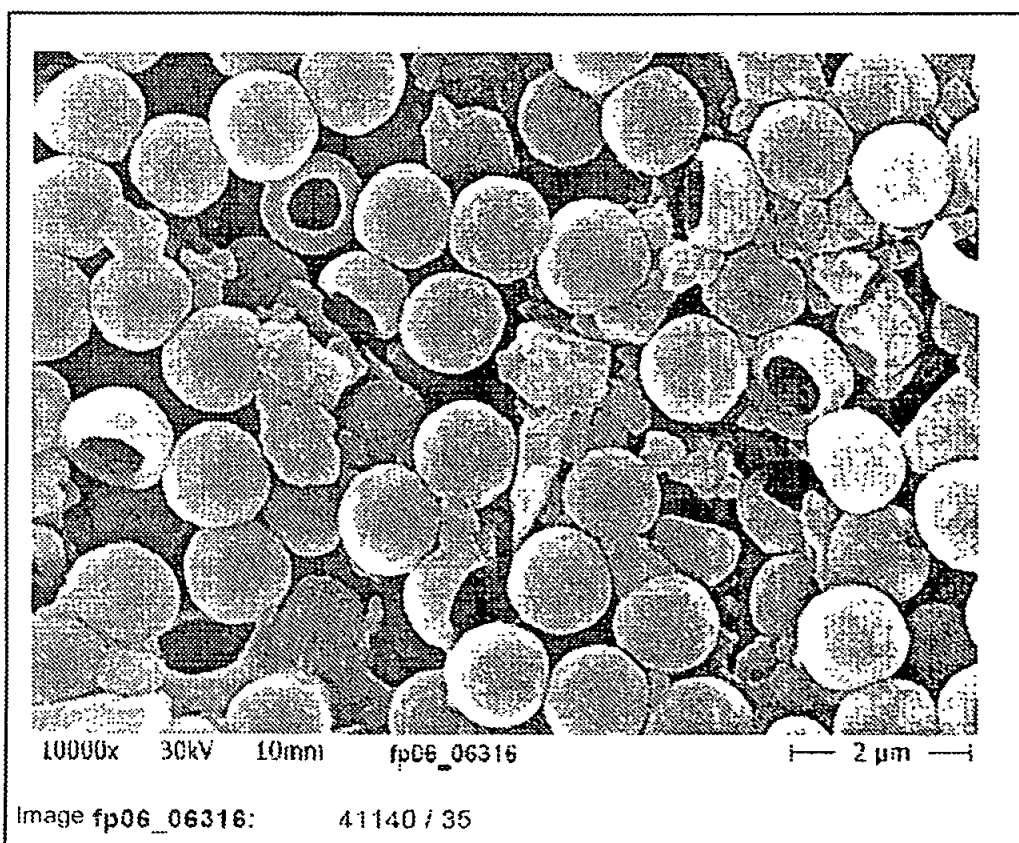
20

62. The use according to claim 61, characterised in that the copolymer comprises as monomers adipic acid, N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine and epichlorohydrin.

25

143

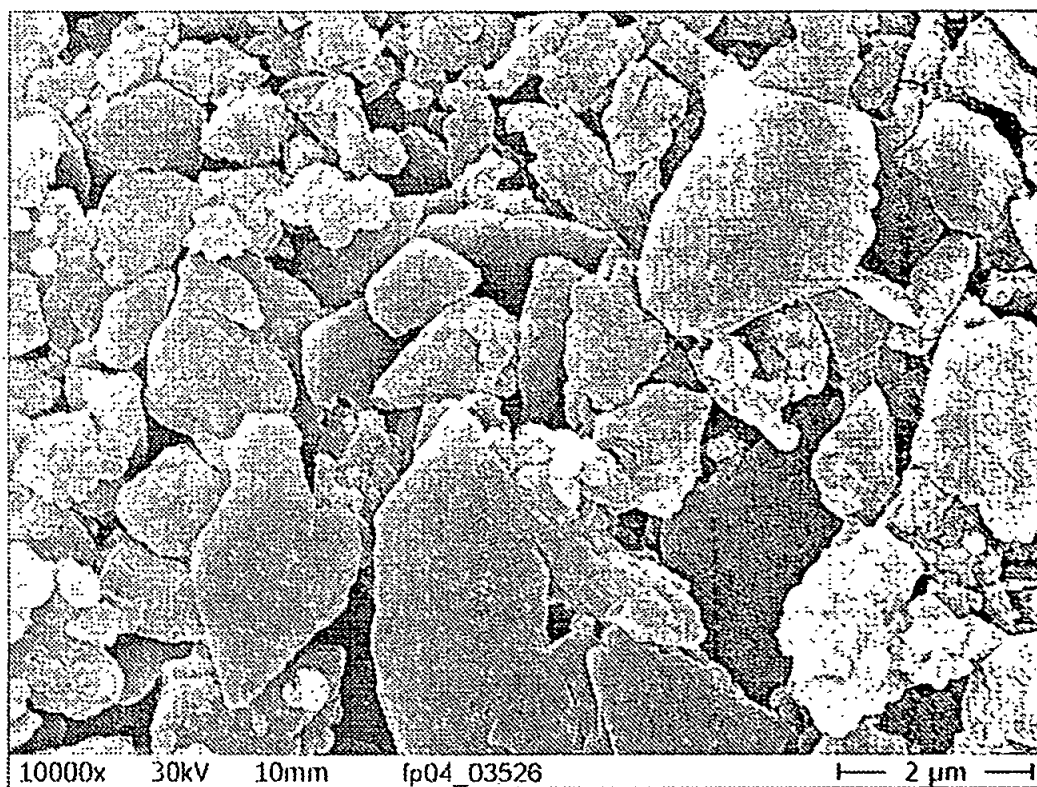
1/9

Fig. 1

144

2/9

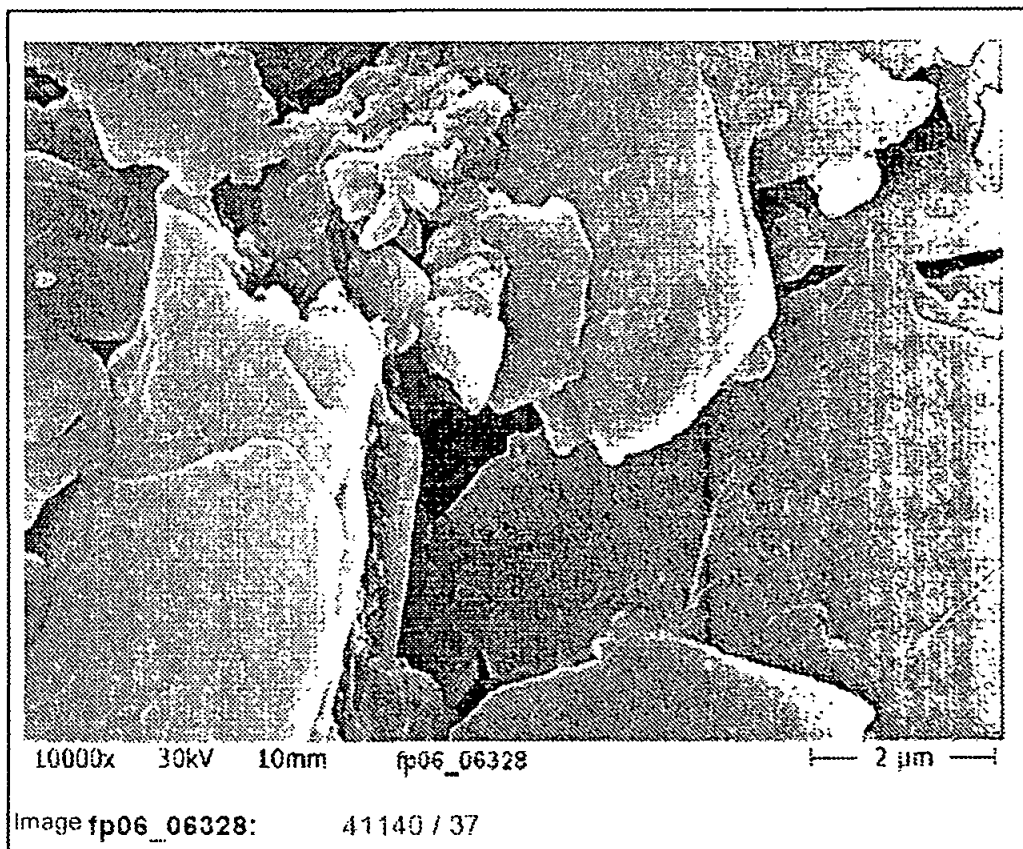
Fig. 2



145

3/9

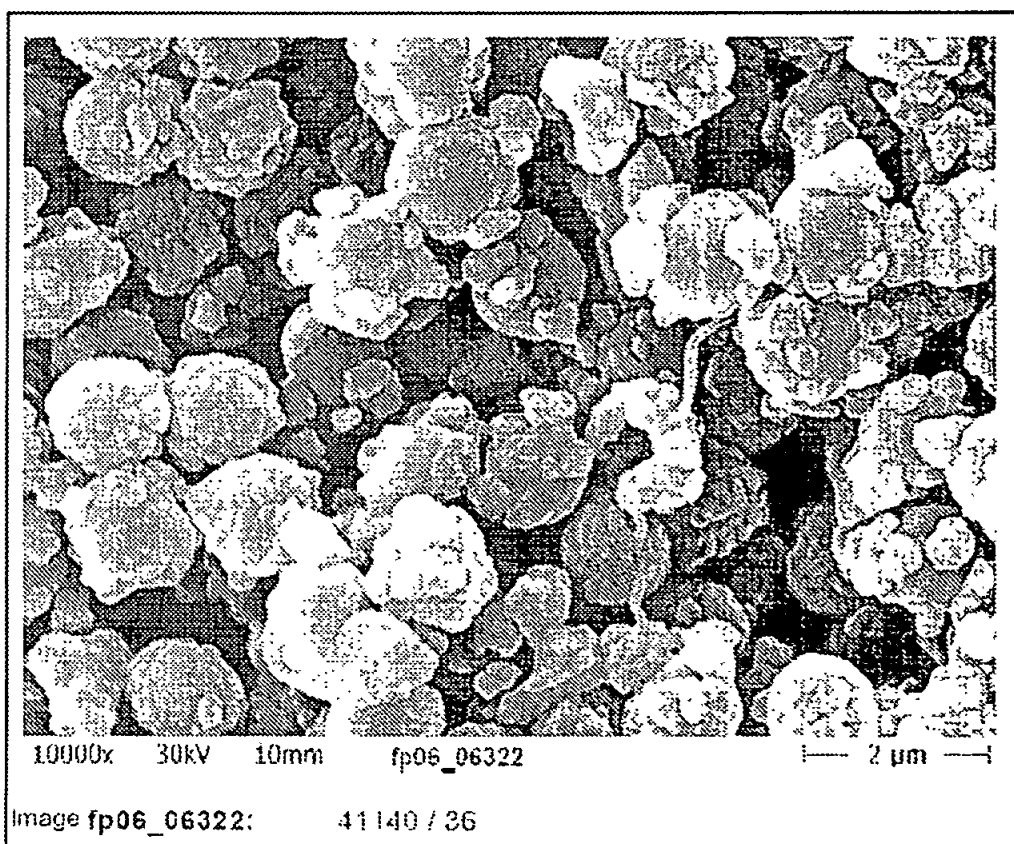
Fig. 3



148

4/9

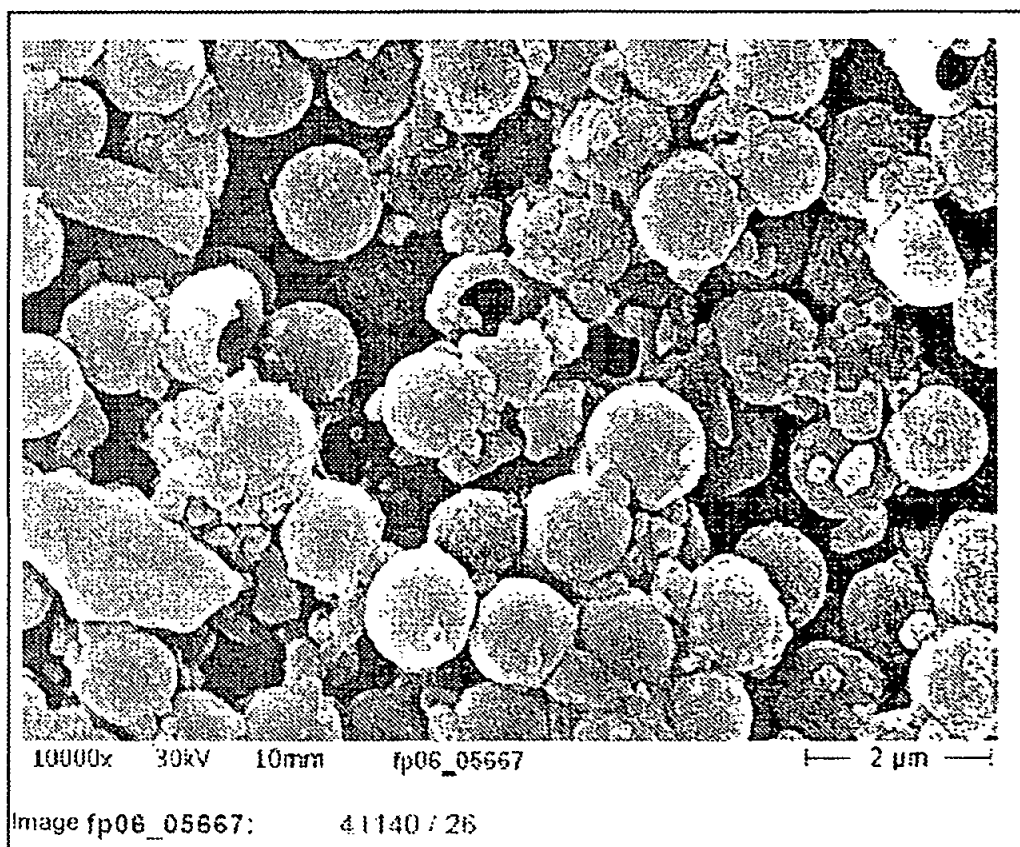
Fig. 4



147

5/9

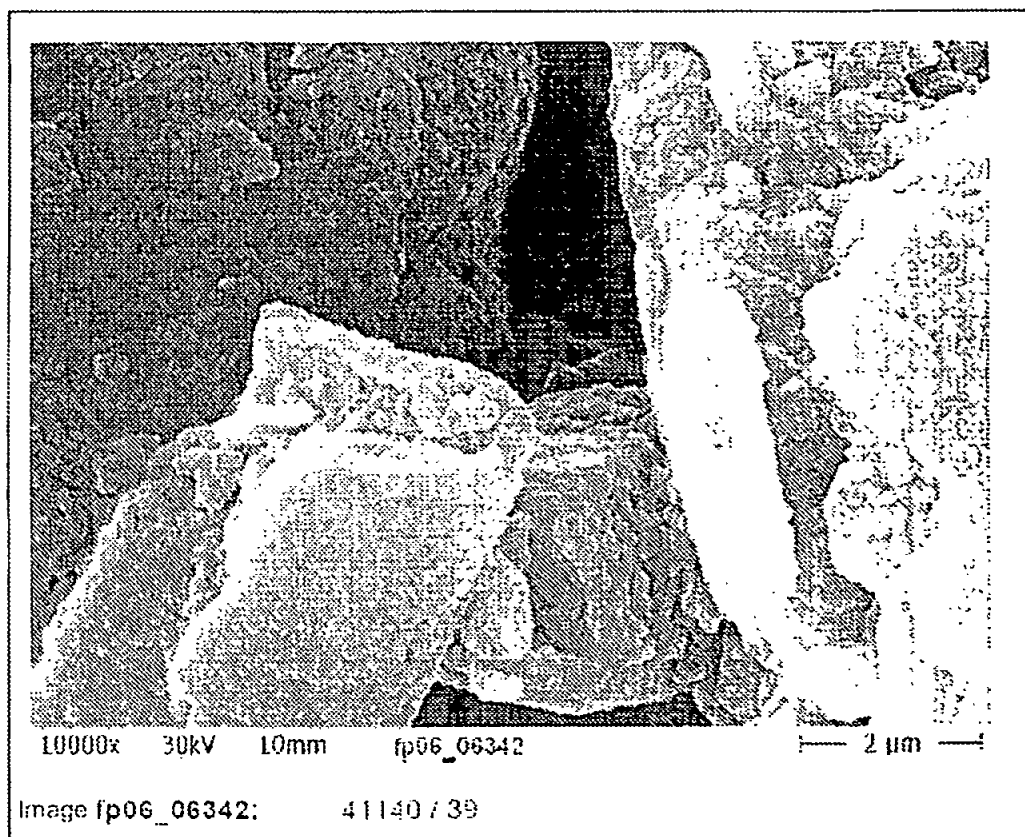
Fig. 5



148

6/9

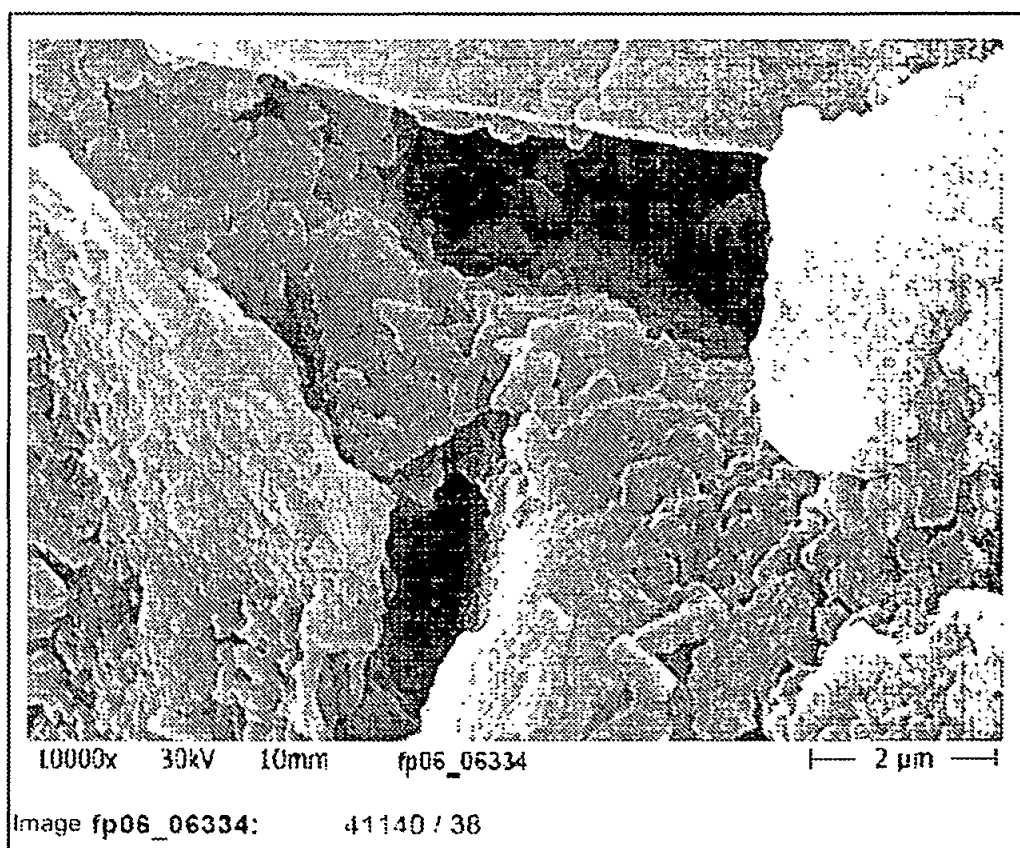
Fig. 6



149

7/9

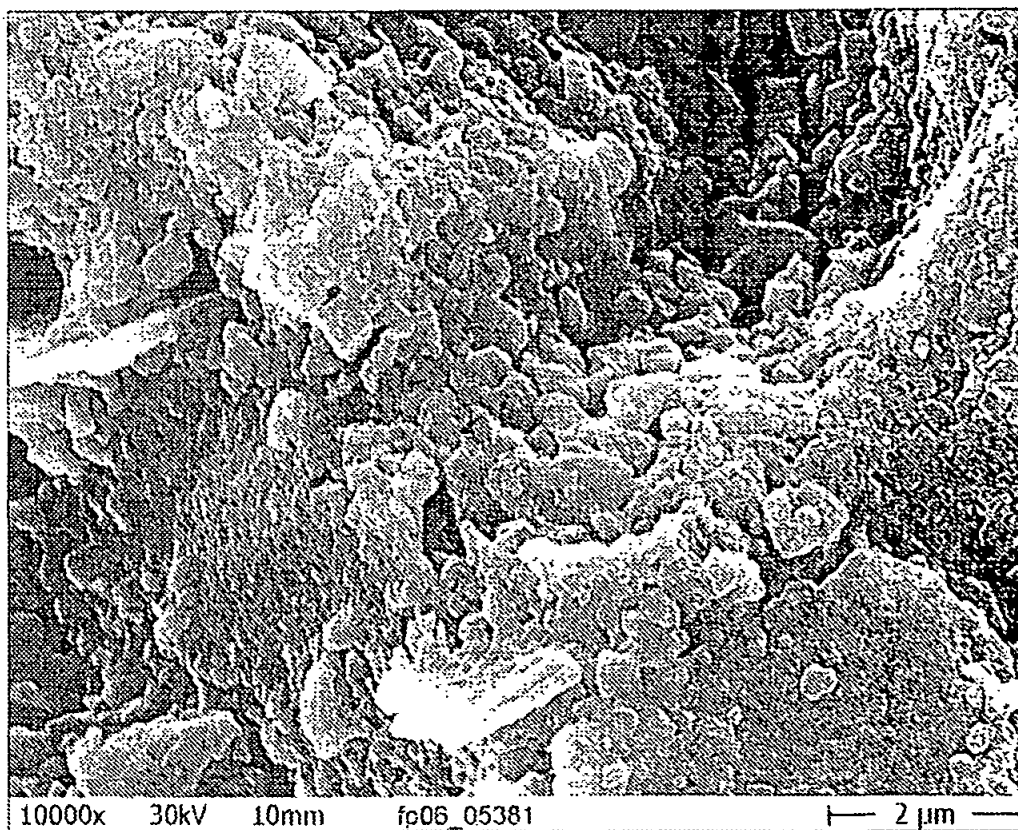
Fig. 7



150

8/9

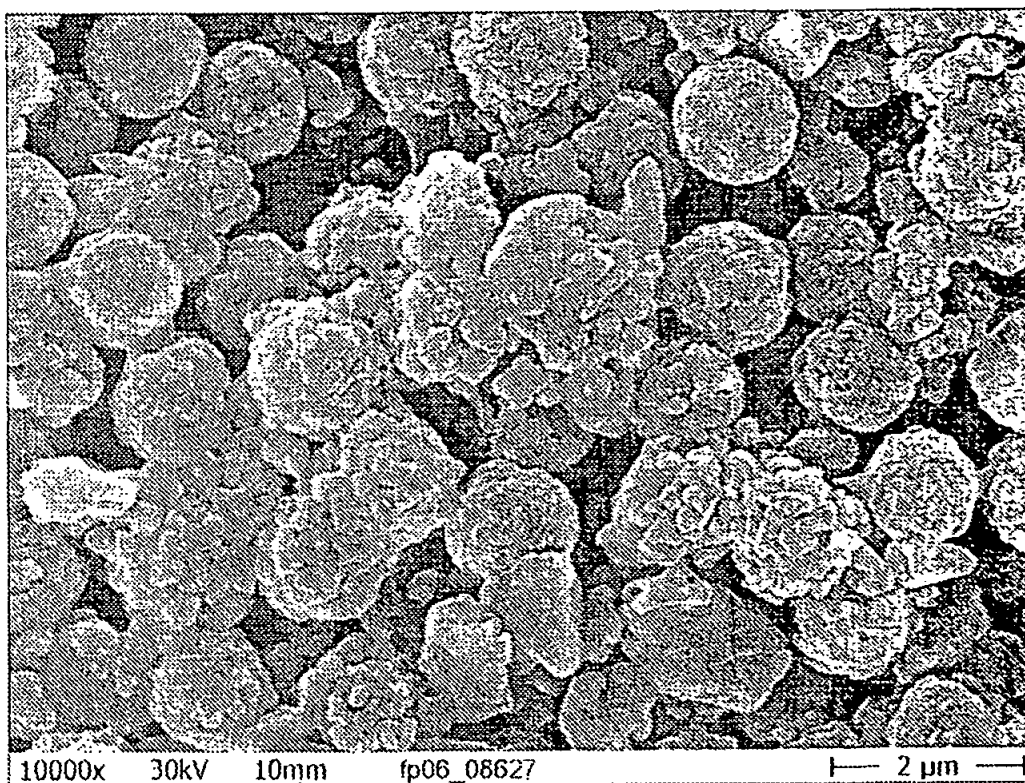
Fig. 8



151

9/9

Fig. 9



251

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/055506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C09C1/00	C09C3/06	C09C1/40 C09C1/42
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YANG ET AL: "Nanostructured modification of mineral particle surfaces in Ca(OH) ₂ -H ₂ O-CO ₂ system" JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 170, no. 1-2, 14 December 2005 (2005-12-14), pages 58-63, XP005129395 ISSN: 0924-0136 the whole document	1-62
A	WO 92/08755 A (ECC AMERICA INC [US]) 29 May 1992 (1992-05-29) cited in the application page 1, line 6 - line 10 page 9, line 12 - line 20 examples 1,2	1-62
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 October 2007		Date of mailing of the international search report 25/10/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Nobis, Barbara

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

65/

International application No
PCT/EP2007/055506

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/32934 A (KAUTAR OY [FI]; VIRTANEN PENTTI [FI]) 12 September 1997 (1997-09-12) cited in the application page 3, line 25 - line 37 page 6, line 16 - line 24 -----	1-62
A	WO 03/078734 A (RAISIO CHEMICALS LTD [FI]; MASON GEOFF [GB]; KIMPIMAEKI TOMI [FI]; SUN) 25 September 2003 (2003-09-25) cited in the application page 3, line 15 - page 7, line 8; claims -----	1-62

154

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/055506

Parent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9208755 A	29-05-1992	AU 659815 B2	01-06-1995
		AU 9059191 A	11-06-1992
		BR 9107068 A	09-11-1993
		CA 2095541 C	15-07-1997
		EP 0556311 A1	25-08-1993
		FI 932054 A	06-05-1993
		JP 7503027 T	30-03-1995
WO 9732934 A	12-09-1997	AT 267851 T	15-06-2004
		AU 706130 B2	10-06-1999
		AU 2097197 A	22-09-1997
		BR 9707928 A	04-01-2000
		CA 2247968 A1	12-09-1997
		CN 1217007 A	19-05-1999
		DE 69729320 D1	01-07-2004
		DE 69729320 T2	02-06-2005
		EP 0956316 A1	17-11-1999
		ES 2221686 T3	01-01-2005
		JP 3495048 B2	09-02-2004
		JP 2000506205 T	23-05-2000
		JP 3957205 B2	15-08-2007
		JP 2004107622 A	08-04-2004
		US 6143064 A	07-11-2000
WO 03078734 A	25-09-2003	AT 365830 T	15-07-2007
		AU 2003216939 A1	29-09-2003
		CA 2480825 A1	25-09-2003
		EP 1490549 A1	29-12-2004
		US 2005119391 A1	02-06-2005

Castillo Grau & Asociados

ABOGADOS
APARTADO AEREO 251473
BOGOTA, COLOMBIA

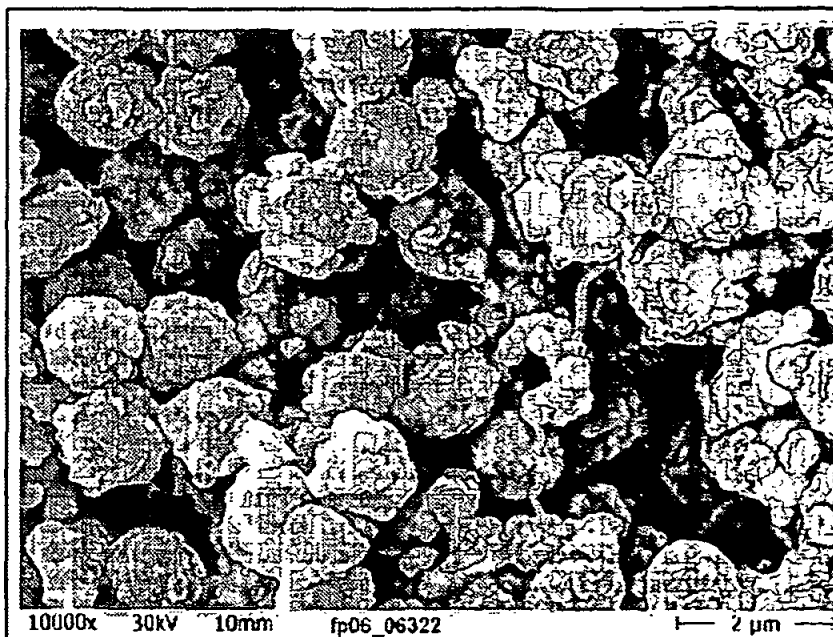
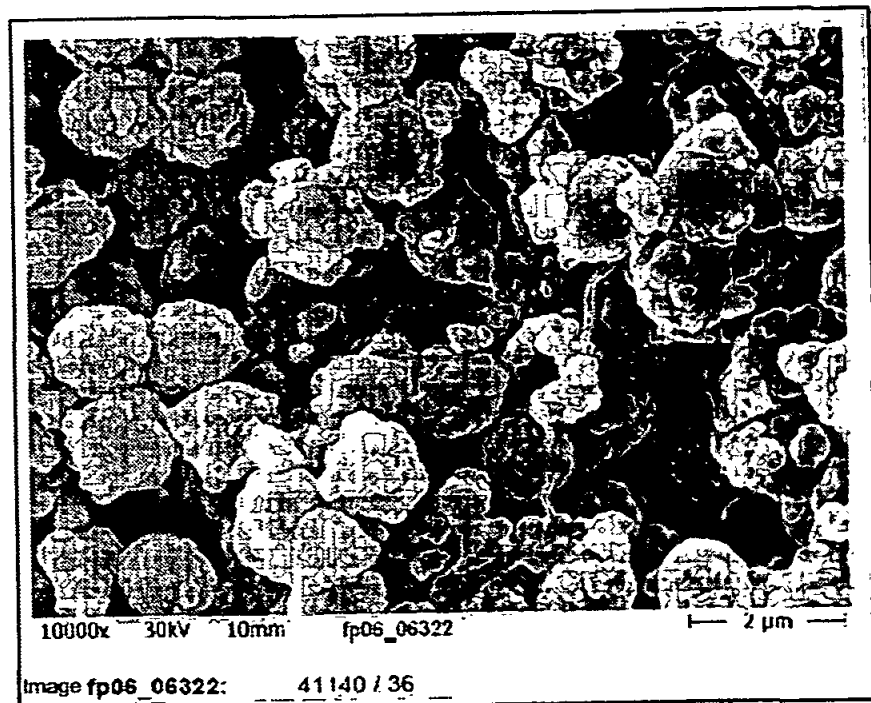
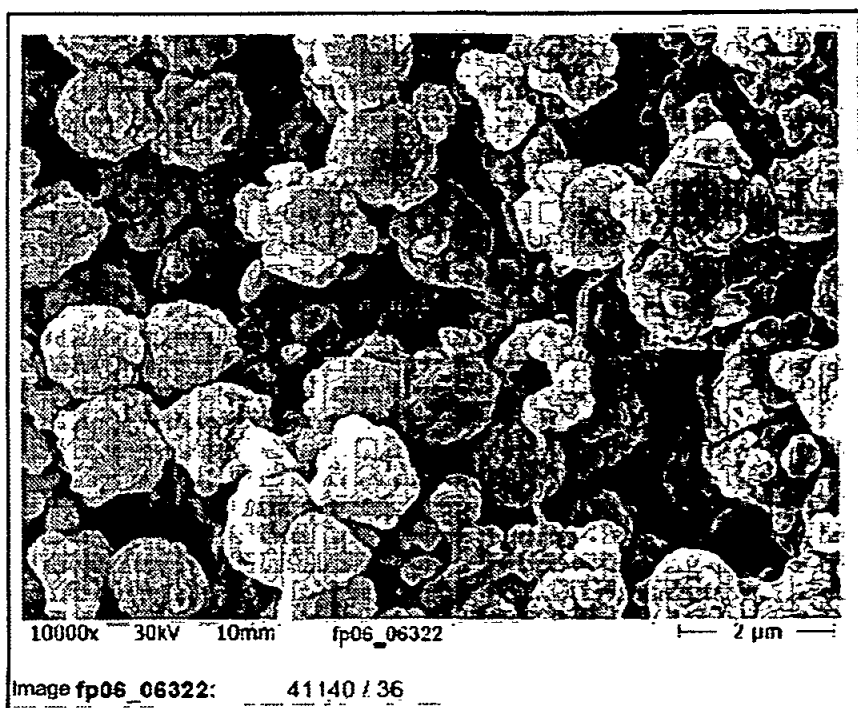


Image fp06_06322: 41140 / 36

155



Bogotá D.C. 04/12/2008

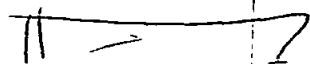
Doctor(a)
CARLOS FERNANDOMORENO GARCIA

REFERENCIA : Radicación :08-70120
Oficio No :15429

Con fundamento en lo previsto por el artículo 148 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que la oposición presentada por (el)(la) doctor(a) **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** apoderado de la sociedad **LABORATORIOS ANDROMACO S.A.** a la solicitud de registro de la marca de la referencia, reúne los requisitos formales exigidos por la ley al momento de su presentación.

En cumplimiento de lo dispuesto en la citada norma, se le concede el término de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, para que responda la oposición, haga valer sus argumentaciones y presente pruebas.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001..



BLANCA ZORAIDA FONSECA SANDOVAL
Jefe Grupo Oposiciones

El anterior oficio fue notificado por fijación en lista de fecha 05/12/2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-134001- -00000-0000

Fecha: 2008-12-17 15:16:16 Dep. 2020 NUEGREACION:
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 373 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 155

rcio
JCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de 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 []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de 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 []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Sandra Rodríguez
Firma Responsable

Fecha 17 - Dic - 08

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
 2020

Doctor(a)
 CASTILLO GRAU GERMAN

REFERENCIA	Radicación No.	8 134001
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/055506
	Fecha inicio fase nacional	09/01/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	1037

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

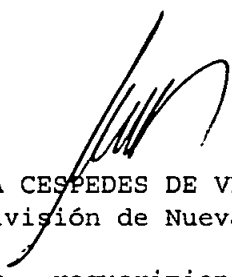
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 8 134001



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 30 ENE. 2009
jfernand