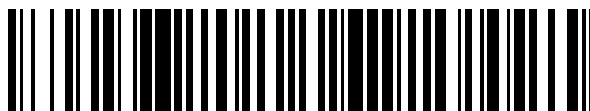


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 328**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2010** **E 10189374 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014** **EP 2447328**

54 Título: **Método para mejorar la capacidad de manipulación de materiales que contienen carbonato de calcio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2015

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

GANE, PATRICK A.C.;
BURI, MATTHIAS;
BLUM, RENÉ VINZENZ y
RENTSCH, SAMUEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 532 328 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para mejorar la capacidad de manipulación de materiales que contienen carbonato de calcio

La invención se refiere a materiales que contienen carbonato de calcio y, más específicamente, a polvos de minerales que contienen carbonato de calcio que tienen una densidad aparente aumentada, y a un método para producir los mismos.

Los materiales inorgánicos se utilizan en la fabricación de papel, pinturas, plásticos y productos similares, y se conoce ampliamente la incorporación de cantidades de materiales inorgánicos en banda fibrosa, pinturas o plásticos con el fin de mejorar la calidad de los productos resultantes. Entre los materiales que han encontrado así una aceptación creciente como materiales de relleno en dichas aplicaciones se encuentran los minerales que contienen carbonato de calcio. Los materiales de este tipo se preparan generalmente por molienda en seco o molienda en húmedo y secado, los cuales pueden haberse sometido inicialmente a etapas previas de beneficio con el fin de eliminar ciertas impurezas, por ejemplo, con el propósito de mejorar el brillo en el producto final. Sin embargo, estos polvos secos tienen la desventaja de que tienen una baja densidad aparente, lo que los hace difíciles de manipular. Los productos de polvos de minerales que contienen carbonato de calcio, por ejemplo, se comercializan habitualmente por el fabricante como un polvo de baja densidad aparente finamente pulverizado, polvo que tiene una capacidad de almacenamiento limitada. Además, estos productos se colocan habitualmente en bolsas o se transportan a granel, sin embargo, debido a la baja densidad aparente, habitualmente sólo pueden cargarse de 25 a 35 toneladas de polvo en un vagón de ferrocarril de 40 m³.

En el pasado se han hecho esfuerzos para aumentar la densidad aparente de dichos polvos usando equipos de compactación, tales como máquinas briqueteadoras o granuladores. Sin embargo, han demostrado ser inaceptables por varias razones. Cuando la densidad aparente de dichos polvos se aumenta mecánicamente por presión, las propiedades de flujo de dichos polvos empeoran. Se necesita mayor suministro de energía para cargar el producto en un tanque o contenedor o para vaciar dicho tanque o contenedor. Además se ha encontrado que los equipos de granulación, los cuales se basan en el agua como aglutinante, requieren la adición de grandes cantidades de agua (aproximadamente del 15 al 25% en peso del peso del carbonato de calcio) antes de que se puedan formar gránulos aceptables. Dicha agua o bien aumenta los gastos de envío del producto o bien aumenta los costes de producción ya que debe evaporarse antes del envío. Los equipos de granulación se basan en aglutinantes distintos del agua también requieren grandes cantidades de aglutinante y se encuentra que dan como resultado un producto granulado que es difícil de diluir en agua después de la granulación y el secado.

El documento US 4.561.597 describe un método para aumentar la densidad aparente y para disminuir el tiempo de humectación con agua de un polvo de arcilla de caolín sustancialmente anhidro, que comprende moler con bolas en seco dicho polvo usando suministros específicos de energía, seguido por la pulverización en un molino de impacto de alta energía y la clasificación para eliminar partículas más grandes no deseadas.

El documento WO 2006/008657 se refiere a un método para producir partículas pigmentarias autoaglutinantes, método que comprende las etapas de formar una suspensión acuosa de un material inorgánico e introducir la misma en un molinillo, formar una disolución o suspensión acuosa o emulsión acuosa de al menos un agente aglutinante e introducir la misma en un molinillo, y moler la suspensión acuosa junto con la disolución o suspensión o emulsión acuosa, de tal manera que se obtiene una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoaglutinantes.

En el documento WO 01/00712 se describe un método para la fabricación de granulados de pigmentos secos. El método comprende las etapas de mezclar pigmentos poliméricos orgánicos, opcionalmente pigmentos inorgánicos, aglutinantes y agua en una dispersión y secar por pulverización la dispersión. El aglutinante une las partículas para dar aglomerados, los cuales son más fáciles de manipular en forma de polvo sin problemas de desprendimiento de polvo fino.

El documento WO 01/00713 se refiere a un método para producir un pigmento polimérico plástico, en el cual se seca una dispersión acuosa de un pigmento polimérico plástico. Las partículas de pigmento plástico se unen entre sí con fuerzas electrostáticas para formar aglomerados.

Foster *et al.* en "The Effect of Calcium Carbonate Particle Size and Shape on the Properties and Performance of Calcium Carbonate Granulations" informan sobre la influencia del tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula y la forma de partícula sobre el comportamiento en procesamiento y el rendimiento de formación de comprimidos de granulaciones de carbonato de calcio/maltodextrina.

El documento US 2010/120948 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de partículas pigmentarias autoaglutinantes, secas o en suspensión o dispersión acuosa, usando en una fase particular del procedimiento una emulsión inversa formada a partir de una dispersión en una fase aceitosa de partículas de agua y de al menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico.

El documento US 2007/266898 A1 se refiere a un procedimiento para la fabricación de partículas pigmentarias autoaglutinantes, secas o en suspensión o dispersión acuosa, que contienen al menos un material inorgánico y al menos un aglutinante, en el que dicho procedimiento comprende las siguientes fases: a) formar una o más suspensiones acuosas de al menos un material inorgánico e introducirlas en un molino con vistas a la fase c); b) 5 formar o tomar una o más disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas de al menos un aglutinante e introducirlas en un molino con vistas a la fase c); c) moler conjuntamente la suspensión o suspensiones acuosas obtenidas en la fase a) con las disoluciones o suspensiones o emulsiones acuosas obtenidas en la fase b) para obtener una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoaglutinantes; d) posiblemente moler conjuntamente la suspensión o dispersión acuosa obtenida en la fase c) con una o más disoluciones o suspensiones o emulsiones 10 acuosas de al menos un aglutinante; e) posiblemente secar la suspensión acuosa obtenida en la fase c) o en la fase d); f) aumentar la concentración de la suspensión acuosa obtenida en la fase c) o d) mediante concentración térmica o mecánica; y g) dispersar la suspensión acuosa obtenida en la fase f) usando al menos un agente dispersante y/o al menos un agente humectante.

Sigue habiendo una necesidad en la técnica de un método para mejorar las características de manipulación a granel de polvos de minerales que contienen carbonato de calcio.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la preparación de polvos de minerales que contienen carbonato de calcio que tengan características de manipulación a granel mejoradas, por ejemplo, cuando el polvo se almacena, carga, descarga y envía. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar polvos de minerales que contienen carbonato de calcio que requieran menos capacidad de 20 almacenamiento que polvos de minerales que contienen carbonato de calcio convencionales y, por lo tanto, permitir la reducción de los costes de almacenamiento de dichos polvos. Sería deseable proporcionar un método para la preparación de polvos de minerales que contienen carbonato de calcio que tengan una densidad aparente aumentada con fluidez igual o mejorada en comparación con los polvos de minerales que contienen carbonato de calcio convencionales. También sería deseable proporcionar un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio, 25 en el que se necesite un menor suministro de energía para cargar el polvo en un contenedor o para descargarlo desde un contenedor. También sería deseable proporcionar un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio que tenga una densidad aparente aumentada, en el que todas las demás características y/o propiedades de las partículas que contienen carbonato de calcio convencionales al menos se mantengan o incluso se mejoren. También sería deseable proporcionar un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio que tenga una densidad aparente 30 aumentada que pueda suspenderse fácilmente en agua.

Los objetivos anteriores y otros objetivos se resuelven proporcionando un procedimiento de preparación de partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio,

b) preparar al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un aglutinante, y

35 c) poner en contacto el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b) en una cantidad para formar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio sólidas,

en el que las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas con un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, tienen una 40 densidad aparente aumentada con fluidez igual o mejorada en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a).

De acuerdo con otra realización de la presente invención se proporcionan partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que tienen una densidad aparente aumentada con fluidez igual o mejorada, que pueden obtenerse por un procedimiento como el descrito anteriormente.

45 De acuerdo con todavía otra realización de la presente invención se usa un aglutinante para aumentar la densidad aparente del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio con fluidez igual o mejorada.

De acuerdo con todavía otra realización de la presente invención las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio de la invención se usan en aplicaciones de papel, en pinturas o en plásticos.

En las reivindicaciones dependientes correspondientes se definen realizaciones ventajosas de la presente invención.

50 De acuerdo con una realización, la densidad aparente de las partículas que contienen carbonato de calcio secadas con un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, se aumenta en del 5 al 80%, preferentemente del 8 al 60%, y más preferentemente del 10 al

50%, en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a).

De acuerdo con una realización, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se selecciona del grupo integrado por GCC y PCC, y mezclas de los mismos. De acuerdo con otra realización, las partículas de polvo del al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) tienen un valor de mediana en peso del tamaño de partícula d_{50} de desde 0,1 hasta 100 μm , desde 0,3 hasta 50 μm o desde 0,4 hasta 10 μm , preferentemente desde 0,5 hasta 5,0 μm . De acuerdo con todavía otra realización, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) tiene un contenido total de humedad en la superficie de menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, menos del 2% en peso, menos del 1% en peso, preferentemente menos del 0,5% en peso, más preferentemente menos del 0,2% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,1% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral.

De acuerdo con una realización, el al menos un aglutinante proporcionado en la etapa b) se selecciona de un aglutinante polimérico seleccionado del grupo que comprende copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno y éster acrílico, y mezclas de los mismos y, preferentemente, el al menos un aglutinante proporcionado en la etapa b) se selecciona del grupo que comprende copolímero de estireno-acrilato y copolímero de estireno-butadieno, y mezclas de los mismos. De acuerdo con otra realización, la cantidad del al menos un aglutinante proporcionado en la etapa b) es de menos del 10% en peso, preferentemente menos del 7% en peso, más preferentemente menos del 5% en peso, y lo más preferentemente de entre el 0,1 y el 4% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una realización, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se pone en contacto antes, durante o después de la etapa c) con al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un polímero catiónico. De acuerdo con otra realización, el al menos un polímero catiónico se selecciona de polietilenimina lineal, o poliamina-amida-epiclorhidrina, o mezclas de las mismas. De acuerdo con todavía otra realización, la cantidad del al menos un polímero catiónico es de menos del 1,0% en peso, preferentemente menos del 0,8% en peso, más preferentemente menos del 0,5% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,2% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una realización, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de desde 5°C hasta 140°C, preferentemente desde 10 hasta 110°C, y lo más preferentemente desde 20°C hasta 105°C, o desde 40 hasta 105°C.

De acuerdo con una realización, el procedimiento de la invención comprende una etapa d) adicional, en la que se secan las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en la etapa c), preferentemente hasta un contenido total de humedad en la superficie de menos del 1% en peso, menos del 0,8% en peso, menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,2% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,1% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas.

De acuerdo con otra realización, el procedimiento de la invención comprende una etapa e) adicional, en la que se seleccionan y/o clasifican por aire las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas obtenidas en la etapa d) para eliminar partículas más grandes no deseadas, preferentemente para eliminar partículas que son mayores de 100 μm , preferentemente mayores de 50 μm , y más preferentemente mayores de 20 μm .

De acuerdo con una realización, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo en un dispositivo de molienda, preferentemente en un molino de bolas, preferentemente en combinación con un dispositivo de ciclón que recircula aglomerados y/o agregados formados durante la etapa c) del procedimiento de vuelta a la entrada del dispositivo de molienda. De acuerdo con otra realización, las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio formadas durante la etapa c) del procedimiento se dividen en partículas más pequeñas.

De acuerdo con una realización se prepara una suspensión espesa a partir de partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en la etapa c) del procedimiento mediante la adición de agua y, opcionalmente, un dispersante. De acuerdo con otra realización, el dispersante es poliácido de sodio que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de desde 2000 hasta 15000 g/mol, preferentemente desde 3000 hasta 7000 g/mol, y lo más preferentemente desde 3500 hasta 6000 g/mol. De acuerdo con todavía otra realización, la suspensión espesa tiene un contenido de sólidos de desde el 10 hasta el 82% en peso, preferentemente desde el 50 hasta el 81% en peso, y más preferentemente desde el 60 hasta el 70% en peso o desde el 70 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa.

El término "aglutinante", según se emplea en la presente invención, es un compuesto que se usa convencionalmente para unir dos o más de otros materiales en mezclas. Sin embargo, en el procedimiento de la presente invención, el aglutinante tiene un efecto distinto de la agregación, es decir el efecto de mejorar la densidad aparente de polvos de minerales que contienen carbonato de calcio con fluidez igual o mejorada.

“Densidad aparente”, en el sentido de la presente invención, es una propiedad de polvos, gránulos y otros sólidos “divididos” y se define como la masa de muchas partículas del material dividida entre el volumen total que ocupan. El volumen total incluye el volumen de partículas, el volumen vacío entre partículas y el volumen interno de los poros. La densidad aparente de la presente invención puede medirse con un sistema de reómetro para polvos FT4 (Freeman Technology Ltd., Reino Unido) y se especifica en kg/dm^3 .

A los efectos de la presente invención, la frase “polvo de mineral que contiene carbonato de calcio” comprende “carbonato de calcio molido” (GCC) y/o “carbonato de calcio precipitado” (PCC). El al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio tiene un contenido total de humedad en la superficie de menos del 10% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral.

Se entiende que la frase partículas compuestas que contienen carbonato de calcio “secadas” se refiere a partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que tienen un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,2% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas.

La frase “consumo de energía”, según se emplea en la presente invención, es una medida de la energía necesaria para mover una tonelada métrica de polvo o partículas. A lo largo de la presente invención, el consumo de energía se usa como una medida de las “propiedades de flujo” de sólidos a granel; cuanto menor es el consumo de energía, mejores son las propiedades de flujo de un sólido a granel. El “consumo de energía” de la presente invención puede determinarse usando un sistema de reómetro para polvos FT4 (Freeman Technology Ltd., Reino Unido) y se especifica en kJ/t .

“Fluidez”, en el sentido de la presente invención, es una propiedad de polvos, gránulos y otros sólidos “divididos” y se define por el consumo de energía para el movimiento de polvo del producto en polvo. La fluidez de la presente invención puede medirse con un sistema de reómetro para polvos FT4 (Freeman Technology Ltd., Reino Unido) y se especifica en kJ/t .

“Carbonato de calcio molido (GCC)”, en el sentido de la presente invención, es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales que incluye mármol, creta o piedra caliza, y procesado mediante un tratamiento tal como molienda en húmedo y/o en seco, selección y/o fraccionamiento en húmedo y/o después del secado, por ejemplo, mediante una centrífuga o un ciclón.

A lo largo del presente documento, el “tamaño de partícula” de un producto de carbonato de calcio se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro con respecto al cual el x% en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula al cual el 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula al cual el 75% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{50} es, por lo tanto, la mediana en peso del tamaño de partícula, es decir, el 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. A los efectos de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como la mediana en peso del tamaño de partícula d_{50} a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor de la mediana en peso del tamaño de partícula d_{50} para partículas que tienen un d_{50} superior a $0,5 \mu\text{m}$ puede usarse un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU.

“Carbonato de calcio precipitado (PCC)”, en el sentido de la presente invención, es un material sintetizado, que se obtiene generalmente por precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente de calcio y carbonato en agua, por ejemplo por carbonato de sodio y cloruro de calcio.

El término “polvo”, según se emplea en la presente invención, abarca polvos de minerales sólidos con al menos el 90% en peso de materia mineral inorgánica, basándose en el peso total del polvo, en el que las partículas de polvo tienen un valor d_{50} de $100 \mu\text{m}$ o menos, preferentemente menos de $50 \mu\text{m}$, y más preferentemente menos de $10 \mu\text{m}$, lo más preferentemente entre $0,5 \mu\text{m}$ y $5,0 \mu\text{m}$.

A los efectos de la presente invención, una “suspensión espesa” comprende sólidos insolubles y agua y, opcionalmente, aditivos adicionales, y por lo general contiene grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, es más viscosa y generalmente de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forma.

La frase partículas compuestas que contienen carbonato de calcio “sólidas”, en el sentido de la presente invención, se refiere a partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que tienen un contenido de sólidos de al menos el 90% en peso basándose en el peso total de las partículas compuestas.

A los efectos de la presente invención, la frase “contenido total de humedad en la superficie” se refiere a la cantidad de agua absorbida en la superficie del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio y/o las partículas

compuestas que contienen carbonato de calcio y los poros dentro del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio y/o las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio. El % en peso de agua de la presente invención se determina de acuerdo con el método de medición coulométrico de Karl Fischer, en el que el polvo de mineral y/o las partículas compuestas se calientan hasta 220°C, y se determina el contenido de agua liberado como vapor y aislado usando una corriente de gas nitrógeno (a 100 ml/min) en una unidad coulométrica de Karl Fischer.

El procedimiento de la invención para la preparación de partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que tienen una densidad aparente aumentada con fluidez igual o mejorada comprende las etapas de (a) proporcionar al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio, (b) preparar al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un aglutinante, (c) poner en contacto el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b) en una cantidad para formar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio sólidas, en el que las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas con un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad aparente aumentada con fluidez igual o mejorada en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a).

Los inventores han descubierto sorprendentemente que la densidad aparente de los polvos de minerales que contienen carbonato de calcio puede mejorarse con fluidez igual o mejorada poniendo en contacto un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio seco con una disolución o emulsión o dispersión de un aglutinante.

Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que el aglutinante altera la forma de las partículas del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio y contrarresta la agregación de las partículas de polvo. Esto da como resultado una mejora en las propiedades de empaquetamiento y flujo del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio. Sin embargo, las características del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio no se vean afectadas en ningún grado sustancial por el método de la invención, es decir, todas las características deseables de los materiales tales como la opacidad, las propiedades de unión, etc., permanecen sustancialmente intactas o incluso se mejoran.

Etapas a) del procedimiento: el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio

El al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio que puede usarse en el procedimiento de la invención puede comprender un carbonato de calcio, por ejemplo, que está en forma de un carbonato de calcio molido (GCC), o un carbonato de calcio precipitado (PCC), o un mezcla de los mismos.

Un carbonato de calcio molido natural (GCC) puede incluir, por ejemplo, uno o más de mármol, piedra caliza, creta y/o dolomita. De acuerdo con una realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en seco. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en húmedo y posterior secado.

En general, la etapa de molienda puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones tales que el refinamiento es predominantemente el resultado de impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de varillas, un molino vibratorio, una trituradora de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de rozamiento, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una desmenuzadora, una troceadora, una cuchilla, u otro equipo de este tipo conocido por el experto en la técnica. En el caso de que el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio comprenda un material mineral que contiene carbonato de calcio molido en húmedo, la etapa de molienda puede llevarse a cabo en condiciones tales que se produzca una molienda autógena y/o mediante molienda en molino de bolas horizontal y/o en otros procedimientos de este tipo conocidos por el experto en la técnica. El material mineral que contiene carbonato de calcio molido procesado en húmedo así obtenido puede lavarse y deshidratarse por procedimientos bien conocidos, por ejemplo, por floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La siguiente etapa de secado puede llevarse a cabo en una sola etapa tal como secado por pulverización, o en al menos dos etapas. También es común que dicho material mineral se someta a una etapa de beneficio (tal como una etapa de flotación, blanqueo o separación magnética) para eliminar impurezas.

Un carbonato de calcio precipitado (PCC) puede incluir, por ejemplo, una o más de las formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas y/o calcíticas. La aragonita se encuentra comúnmente en forma acicular, mientras que la vaterita pertenece al sistema cristalino hexagonal. La calcita puede formar formas escalenohédricas, prismáticas, esféricas y romboédricas. El PCC puede producirse de diferentes maneras, por ejemplo, por la precipitación con dióxido de carbono, el procedimiento con cal sodada, o el procedimiento de Solvay en el que el PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. La suspensión espesa de PCC obtenida puede deshidratarse y secarse mecánicamente.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se selecciona del grupo integrado por GCC y PCC, y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio comprende carbonato de calcio molido (GCC).

Además de carbonato de calcio, el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio puede comprender óxidos metálicos adicionales tales como dióxido de titanio y/o trióxido de aluminio, hidróxidos metálicos, tales como trihidróxido de aluminio, sales metálicas tales como sulfatos, silicatos tales como talco y/o arcilla caolín y/o mica, carbonatos tales como carbonato de magnesio, y/o yeso, satén blanco y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad de carbonato de calcio en el polvo material que contiene carbonato de calcio es de al menos el 90% en peso, por ejemplo, al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 99% en peso, más preferentemente al menos el 99,5% en peso, o lo más preferentemente al menos el 99,8% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

El contenido total de humedad en la superficie del al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio es de menos del 10% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral. De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de humedad del al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio es de menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, menos del 2% en peso, menos del 1% en peso, preferentemente menos del 0,5% en peso, más preferentemente menos del 0,2% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,1% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral.

En una realización preferida, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio tiene un contenido total de humedad en la superficie de entre el 0,01% en peso y el 1,0% en peso, preferentemente entre el 0,02% en peso y el 0,9% en peso y más preferentemente entre el 0,03% en peso y el 0,09% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio, incluso después de una exposición durante 48 horas a 23°C a una atmósfera húmeda que tiene una humedad relativa del 50%.

Las partículas de polvo del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio pueden presentar un valor d_{50} de desde 0,1 hasta 100 μm , desde 0,3 hasta 50 μm , o desde 0,4 hasta 10 μm . Preferentemente, las partículas de polvo del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio tienen un valor d_{50} de desde aproximadamente 0,5 hasta 5,0 μm .

Etapas b) del procedimiento: la al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un aglutinante

En la etapa b) del procedimiento de la invención se prepara al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un aglutinante. Los aglutinantes adecuados son, por ejemplo, aglutinantes de origen natural, por ejemplo, almidón, proteínas tales como caseína, celulosa y derivados de celulosa tales como etilhidroxietilcelulosa (EHEC) y/o carboximetilcelulosa (CMC), o aglutinantes sintéticos, por ejemplo, poli(acetato de vinilo) (PVA), aglutinantes acrílicos tales como aglutinantes de éster acrílico y/o aglutinantes de acrilonitrilo y/o aglutinantes de estireno-acrilato, aglutinantes de estireno, aglutinantes de estireno-butadieno y aglutinantes de butadieno, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un aglutinante es un aglutinante sintético, por ejemplo, un aglutinante polimérico.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un aglutinante es un aglutinante polimérico seleccionado del grupo que comprende copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno y éster acrílico, y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos de aglutinantes poliméricos adecuados son poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(acrilato de n-butilo), poli(metacrilato de n-butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), copolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, o copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de n-butilo.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aglutinante es un aglutinante aniónico polimérico. Algunos aglutinantes poliméricos aniónicos adecuados son, por ejemplo, polímeros que contienen carboxilato tales como los copolímeros de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados tales como los ácidos monocarboxílicos como los ácidos acrílico y/o metacrílico, o tales como los ácidos dicarboxílicos como el ácido maleico o anhídrido maleico y/o los ácidos fumárico y/o itacónico y/o citracónico, o tales como los ácidos tricarboxílicos como el ácido aconítico en combinación con acrilonitrilo, butadieno, monómeros aromáticos de monovinilideno tales como estireno y derivados de estireno como alfa-metilestireno y/u orto, meta, parametilestireno, estireno-butadieno, ésteres olefinicamente insaturados tales como el éster alquílico del ácido acrílico y/o metacrílico como acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butilo y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos de aglutinantes poliméricos adecuados son poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(acrilato de n-butilo), poli(metacrilato de n-butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), copolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, o copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de n-

butilo.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un aglutinante es un polímero termoplástico seleccionado del grupo que comprende homo y/o copolímeros de etileno-acrilato de metilo, etileno-ácido acrílico, poliacetato, polibutileno, poli(tereftalato de butileno), poli(ftalato-carbonato), poli(tereftalato de etileno), poli(ácido láctico), estireno-acrilonitrilo, acrilonitrilo-estireno-acrilato, polietersulfona, poliestireno, polietileno, polietileno de alta densidad, polipropileno, etileno-acetato de vinilo, nailon, poliéster, poli(cloruro de vinilo), etileno-alcohol vinílico, policarbonato, acrilonitrilo-butadieno-estireno, polioximetileno, poli(metacrilato de oximetilo), o mezclas de los mismos. Los homo y/o copolímeros pueden ser reticulables o no reticulables. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el al menos un aglutinante es un polímero termoplástico que comprende comonómeros de α -olefinas C_3 - C_{12} , preferentemente seleccionado del grupo que comprende but-1-eno, hex-1-eno, 4-metil-pent-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno, y dec-1-eno, más preferentemente seleccionado del grupo que comprende but-1-eno y hex-1-eno.

De acuerdo con una realización preferida, el al menos un aglutinante se selecciona del grupo que comprende copolímero de estireno-acrilato y copolímero de estireno-butadieno, y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la disolución o emulsión o dispersión del al menos un aglutinante es una disolución o emulsión o dispersión a base de agua, es decir, el disolvente usado para preparar la disolución o emulsión o dispersión es agua.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un aglutinante se proporciona en forma de una dispersión a base de agua. En el caso de que el aglutinante se proporcione en forma de una dispersión, el tamaño de partícula del aglutinante puede tener un valor d_{50} de desde 10 hasta 800 nm, preferentemente desde 20 hasta 500, y más preferentemente desde 25 hasta 100 nm. Sin embargo, el al menos un aglutinante también puede proporcionarse en forma de una disolución o una emulsión o en forma de una mezcla de una disolución y/o una emulsión y/o una dispersión.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad del al menos un aglutinante es de menos del 10% en peso, preferentemente menos del 7% en peso, más preferentemente menos del 5% en peso, y lo más preferentemente entre el 0,1 y el 4% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un aglutinante de la etapa b) contiene del 10 al 70% en peso de aglutinante, preferentemente del 40 al 65% en peso, y más preferentemente del 45 al 55% en peso, basándose en el peso total de la disolución o emulsión o dispersión.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad de la al menos una disolución o emulsión o dispersión del al menos un aglutinante de la etapa b) es de menos del 10% en peso, preferentemente menos del 7% en peso, más preferentemente menos del 5% en peso, y lo más preferentemente entre el 0,1 y el 4% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

Etapas c) del procedimiento: poner en contacto el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio y el aglutinante

En la etapa c) del procedimiento el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se pone en contacto con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b) en una cantidad para formar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio sólidas.

La al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b), y opcionalmente componentes adicionales, se añade(n) en cantidades para formar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio sólidas. Debe observarse que la disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b), y opcionalmente componentes adicionales, se añade(n) al polvo de mineral que contiene carbonato de calcio en una cantidad que garantiza que se obtiene un producto sólido, es decir, un producto que tiene un contenido de sólidos final de al menos el 90% en peso, basándose en el peso total del producto. En otras palabras debe evitarse la formación de una mezcla de reacción líquida mediante la adición de grandes cantidades de disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b), y opcionalmente componentes adicionales, si es necesario mediante calor y/o vacío.

El contacto del al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b) puede llevarse a cabo en condiciones de mezclado y/u homogenización. El experto en la técnica adaptará estas condiciones de mezclado y/u homogenización tales como la velocidad de mezclado y la temperatura de acuerdo con su equipo de procedimiento.

Por ejemplo, el mezclado y la homogenización pueden tener lugar por medio de un mezclador de reja de arado. Los

mezcladores de reja de arado actúan por el principio de un lecho fluidizado producido mecánicamente. Las cuchillas de la reja de arado giran cerca de la pared interna de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla fuera del lecho de producto y al interior del espacio abierto de mezclado. El lecho fluidizado producido mecánicamente garantiza un mezclado intenso incluso de grandes lotes, en un período de tiempo muy corto. Se usan cortadoras y/o dispersadores para dispersar grumos en una operación en seco. El equipo que puede usarse en el procedimiento de la invención está disponible, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo usando un mezclador de lecho fluidizado o un mezclador de reja de arado.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo en un dispositivo de molienda, preferentemente en un molino de bolas, preferentemente en combinación con un dispositivo de ciclón que recircula aglomerados y/o agregados formados durante la etapa c) del procedimiento de vuelta a la entrada del dispositivo de molienda. Un dispositivo de ciclón permite la separación de material particulado tal como partículas, aglomerados o agregados, en fracciones de material particulado más pequeño y más grande basándose en la gravedad.

De acuerdo con una realización experimental, las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio formadas durante la etapa c) del procedimiento se dividen en partículas más pequeñas. El término "dividir", según se emplea en la presente invención, significa que las partículas se rompen en partículas más pequeñas. Esto puede llevarse a cabo por molienda, por ejemplo, usando un molino de bolas, un molino de martillo, un molino de varillas, un molino vibratorio, una trituradora de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de rozamiento, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una desmenuzadora, una troceadora, o una cuchilla. Sin embargo puede usarse cualquier otro dispositivo que pueda dividir las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio formadas durante la etapa c) del procedimiento en partículas más pequeñas.

La etapa c) del procedimiento puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, es decir, a 20°C, o a otras temperaturas. De acuerdo con una realización, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de desde 5 hasta 140°C, preferentemente desde 10 hasta 110°C, y lo más preferentemente desde 20 hasta 105°C. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que la adhesión del aglutinante a la superficie del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio puede mejorarse mediante la realización de la etapa c) del procedimiento a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, de entre 40 y 105°C. Puede introducirse calor por cizallamiento interno o por una fuente externa o una combinación de ambos.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la invención, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio se precalienta antes de ponerse en contacto con al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b). Por ejemplo, el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio puede precalentarse a una temperatura de desde 30 hasta 100°C, desde 40 hasta 90°C, o preferentemente desde 50 hasta 80°C.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo durante al menos 1 s, preferentemente durante al menos 1 min, por ejemplo, durante al menos 15 min, 30 min, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas o 10 horas.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo a 20°C durante al menos 30 min. De acuerdo con otra realización a modo de ejemplo, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo a 80°C durante al menos 30 min.

De acuerdo con otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo de manera continua en un mezclador de rotor y estator a una temperatura de desde 80 hasta 150°C, preferentemente a una temperatura de 120°C, durante de 1 a 10 s, por ejemplo de 2 a 3 s, a una tasa de producción industrial de 2 a 5 toneladas de partículas compuestas/hora.

De acuerdo con otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, la etapa c) del procedimiento se divide en una etapa de tratamiento y una de calentamiento, en el que la etapa de tratamiento comprende poner en contacto el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b). Por ejemplo, la etapa de tratamiento y la etapa de calentamiento pueden llevarse a cabo en paralelo o la etapa de tratamiento puede ir seguida por la etapa de calentamiento.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, se lleva a cabo una etapa de homogenización después de poner en contacto el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del al menos un aglutinante de la etapa b).

Para garantizar una mejor dispersión también puede añadirse un dispersante a cualquiera de los componentes usados en el procedimiento de la invención, por ejemplo, en forma de una disolución acuosa y/o un polvo de un dispersante. Un dispersante adecuado se selecciona preferentemente del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico. El peso molecular promedio en peso M_w de dichos productos se encuentra preferentemente en el intervalo de desde 2000 hasta 15000 g/mol, prefiriéndose especialmente un peso molecular promedio en peso M_w de desde 3000 hasta 7000 g/mol o de 3500 a 6000 g/mol. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el dispersante es poliacrilato de sodio que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de desde 2000 hasta 15000 g/mol, preferentemente desde 3000 hasta 7000 g/mol, y lo más preferentemente desde 3500 hasta 6000 g/mol.

Las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio sólidas obtenidas

De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de sólidos de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio sólidas obtenidas es de al menos el 90% en peso, por ejemplo, al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 99% en peso, más preferentemente al menos el 99,5% en peso, o lo más preferentemente al menos el 99,8% en peso o incluso >99,9% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas.

De acuerdo con una realización opcional, el procedimiento de la invención comprende una etapa d) del procedimiento adicional, en la que se secan las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en la etapa c).

Las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio pueden secarse, por ejemplo, térmicamente, por ejemplo, por medio de una secadora por pulverización o un microondas o en un horno, o mecánicamente, por ejemplo, por filtración, o reduciendo el contenido de agua.

De acuerdo con una realización opcional de la invención, las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio se secan en un horno a una temperatura de desde 50 hasta 150°C, preferentemente desde 80 hasta 120°C, y más preferentemente a una temperatura de aproximadamente 110°C.

De acuerdo con otra realización opcional de la presente invención, las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas se secan hasta un contenido total de humedad en la superficie de menos del 1% en peso, menos del 0,8% en peso, menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,2% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,1% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, preferentemente, incluso después de la exposición durante 48 horas a 23°C a una atmósfera húmeda que tiene una humedad relativa del 50%.

Las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas con un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad aparente aumentada con fluidez igual o mejorada, en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a).

De acuerdo con una realización de la presente invención, la densidad aparente de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas con un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, aumenta en del 5 al 80%, preferentemente del 8 al 60%, y más preferentemente del 10 al 50%, en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a). La densidad aparente de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas puede ser, por ejemplo, de desde 0,5 hasta 1,0 kg/dm³, desde 0,6 hasta 0,9 kg/dm³, o desde 0,7 hasta 0,8 kg/dm³.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el consumo de energía necesario para mover las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas con un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, se disminuye en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a).

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el consumo de energía de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas con un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, se disminuye en del 0 al 40%, preferentemente del 5 al 30%, y más preferentemente del 10 al 20%, en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a). El consumo de energía de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas puede ser, por ejemplo, de desde 1 hasta 20 kJ/t, desde 4 hasta 16 kJ/t, o desde 6 hasta 14 kJ/t.

Las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas de la presente invención pueden usarse en aplicaciones de papel, en pinturas o en plásticos.

Etapas de procedimiento opcional: poner en contacto el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio con al menos un polímero catiónico

- 5 De acuerdo con una realización opcional adicional de la presente invención, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se pone en contacto antes, durante o después de la etapa c) con al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un polímero catiónico. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que el polímero catiónico puede mejorar la adhesión del al menos un aglutinante sobre el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.
- 10 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico consiste en un copolímero que comprende como monómero uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epíclorhidrina.

- Preferentemente se usan ácidos dicarboxílicos C_2-C_{10} , saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, especialmente ácidos dicarboxílicos C_3-C_9 , ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 , ácidos dicarboxílicos C_5-C_7 , ácido adípico en particular, como monómeros del ácido dicarboxílico.
- 15

Las diaminas y triaminas lineales o ramificadas, sustituidas y no sustituidas, en particular N-(2-aminoetil)-1,2-etano-diamina, son especialmente adecuadas como el segundo monómero del polímero aglutinante.

Las dialcanolaminas y trialcanolaminas preferidas incluyen, por ejemplo, dietanolamina, N-alquildialcanolaminas, por ejemplo, N-metil- y N-etil-dietanolamina y trietanolamina.

- 20 Para monitorizar y controlar el peso molecular y/o la longitud de cadena del copolímero pueden usarse una o más aminas monovalentes tales como monoalcanolaminas durante la policondensación. De acuerdo con una realización preferida se usa monoetanolamina.

- De acuerdo con una realización preferida de la invención, el copolímero intermedio resultante se hace reaccionar posteriormente con epíclorhidrina. De acuerdo con otra realización preferida, el copolímero intermedio resultante
- 25 tiene un peso molecular promedio en peso M_w de desde 800 hasta 1200 g/mol, preferentemente desde 900 hasta 1100 g/mol o desde 950 hasta 1050 g/mol, antes de hacerlo reaccionar con epíclorhidrina.

- De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico es una polietilenimina (PEI) que se selecciona del grupo que comprende polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y mezclas de las anteriores. Preferentemente, la razón de funciones amina primaria, secundaria y terciaria en las polietileniminas ramificadas de la invención está en el intervalo de 1:0,86:0,42 a 1:1,20:0,76, antes de una posible modificación de las polietileniminas ramificadas.
- 30

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la al menos una polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas modificadas y no modificadas.

- Algunos ejemplos de polietileniminas adecuadas son homopolímeros de etilenimina (aziridina) o sus homólogos superiores y también los polímeros de injerto de poliamidoaminas o polivinilaminas con etilenimina o sus homólogos superiores. Las polietileniminas pueden estar reticuladas o no reticuladas, cuaternizadas y/o modificadas por reacción con óxidos de alquileo, carbonatos de dialquilo o alquileo o ácidos carboxílicos C_1-C_8 . Las polietileniminas pueden modificarse por reacción con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, carbonatos de alquileo tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno, o ácidos carboxílicos C_1-C_8 . Las PEI modificadas pueden incluir polietileniminas alcoxiladas tales como polietileniminas propoxiladas (PPEI) y polietileniminas etoxiladas (EPEI). Pueden obtenerse polietileniminas modificadas preferidas adicionales haciendo reaccionar las PEI sin modificar con uno o más ácidos grasos C_1-C_{28} , preferentemente con uno o más ácidos grasos C_6-C_{18} y de manera especialmente preferente con ácidos grasos $C_{10}-C_{14}$ como, por ejemplo, ácido graso de coco.
- 35
- 40 Un método para preparar un polímero catiónico que comprende PEI se basa en la reacción de etilendiamina (EDA) y etilenimina (EI) con catálisis ácida, en disolventes tales como agua. Un ejemplo de una etilenimina común es aziridina. Las polietileniminas resultantes (PEI) en la composición tienen funcionalidades amina primaria, secundaria y terciaria que están disponibles para una conversión química adicional, por ejemplo, alcoxilación con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno para formar APEI. Las PEI también pueden prepararse a partir de una di o poliamina tal como etilendiamina (EDA), etilenimina (EI) tal como aziridina, agua y un catalizador ácido.
- 45
- 50

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un polímero catiónico comprende una polietilenimina modificada, preferentemente modificada con un grupo ácido carboxílico, más preferentemente

con uno o más ácidos grasos C_1-C_{28} , uno o más ácidos grasos C_6-C_{18} o con uno o más ácidos grasos $C_{10}-C_{14}$, o modificada por alcoxilación, preferentemente por etoxilación, más preferentemente por etoxilación con de 10 a 50 grupos óxido de etileno.

5 En una realización preferida de la presente invención, la polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso M_w en el intervalo de 100 g/mol a 10000 g/mol. En otra realización preferida de la presente invención, la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular promedio en peso M_w de desde 100 hasta 700 g/mol, y preferentemente desde 146 hasta 232 g/mol, y preferentemente se selecciona de trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina. De acuerdo con otra realización preferida, la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular promedio en peso M_w de desde 500 hasta 8000 g/mol, preferentemente desde 800 hasta 1200 g/mol.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, se usa un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epiclorhidrina se usa como el al menos un polímero catiónico. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un polímero catiónico se selecciona de una polietilenimina lineal, o una poliamina-amida-epiclorhidrina, o mezclas de las mismas.

15 Preferentemente, se usa una poliamina-amida-epiclorhidrina como el al menos un polímero catiónico.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se pone en contacto antes, durante o después de la etapa c) con al menos una disolución o emulsión o dispersión de un polímero catiónico, en el que el al menos un aglutinante es un aglutinante aniónico. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que la combinación de un polímero catiónico con un aglutinante aniónico puede mejorar adicionalmente la adhesión del al menos un aglutinante sobre el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad del al menos un polímero catiónico usado en el procedimiento de la invención es de menos del 1,0% en peso, preferentemente menos del 0,8% en peso, más preferentemente menos del 0,5% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,2% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico se proporciona en forma acuosa, por ejemplo, en forma de una disolución o emulsión o dispersión a base de agua.

En caso de que el al menos un polímero catiónico se proporcione en forma de una dispersión, el tamaño de partícula del polímero catiónico puede tener un valor d_{50} de desde 10 hasta 500 nm, preferentemente desde 20 hasta 100, y más preferentemente desde 25 hasta 80 nm.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la al menos una disolución o emulsión o dispersión del polímero catiónico comprende del 5 al 70% en peso del al menos un polímero catiónico, preferentemente del 10 al 50% en peso, y más preferentemente del 12 al 17% en peso, basándose en el peso total de la disolución o emulsión o dispersión.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el al menos un polímero catiónico se proporciona en forma de una disolución a base de agua, que comprende preferentemente desde el 10 hasta el 50% en peso, más preferentemente desde el 11 hasta el 30% en peso, y lo más preferentemente desde el 12 hasta el 17% en peso del al menos un polímero catiónico, basándose en el peso total de la disolución.

Sin embargo, el al menos un polímero catiónico también puede proporcionarse en forma de una emulsión o una dispersión o en forma de una mezcla de una disolución y/o una emulsión y/o una dispersión.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad de la al menos una disolución o emulsión o dispersión del al menos un polímero catiónico usado en el procedimiento de la invención es de menos del 1,0% en peso, preferentemente menos del 0,8% en peso, más preferentemente menos del 0,5% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,2% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

El contacto del al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del polímero catiónico puede llevarse a cabo en condiciones de mezclado y/u homogenización. Las condiciones de mezclado y/u homogenización pueden ser las mismas que las descritas anteriormente para la etapa c) del procedimiento.

De acuerdo con una realización, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio se precalienta antes de ponerse en contacto con al menos una disolución o emulsión o dispersión del polímero catiónico.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio se pone en contacto con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del al menos un polímero catiónico antes de la etapa c) del procedimiento. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio se pone en contacto con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del al menos un polímero catiónico durante la etapa c) del procedimiento. De acuerdo con todavía otra realización de la presente invención, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio se pone en contacto con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del al menos un polímero catiónico después de la etapa c) del procedimiento. Preferentemente, el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio se pone en contacto con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del al menos un polímero catiónico antes de la etapa c) del procedimiento.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, se lleva a cabo una etapa de homogenización después de poner en contacto el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del polímero catiónico y antes de ponerse en contacto con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b). De acuerdo con otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, se lleva a cabo una etapa de homogenización después de poner en contacto el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b) y antes de ponerse en contacto con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del polímero catiónico.

Etapas del procedimiento opcionales adicionales

De acuerdo con una realización opcional adicional, el procedimiento de la invención comprende una etapa e) del procedimiento adicional, en la que se seleccionan y/o clasifican por aire las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas para eliminar las partículas grandes no deseadas. La selección puede llevarse a cabo usando una máquina de selección, por ejemplo, un equipo de selección con vibración a través de círculos, un equipo vibratorio de alta frecuencia o un equipo giratorio. La clasificación por aire puede llevarse a cabo usando un clasificador por aire que clasifica materiales por combinación de tamaño, forma y densidad y funciona inyectando la corriente de material que va a clasificarse en una cámara que contiene una columna de aire ascendente. Debido a la dependencia de la resistencia del aire con respecto al tamaño y la forma del objeto, las partículas de material en la columna de aire en movimiento se clasifican verticalmente y pueden separarse de esta manera.

De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, se eliminan partículas que son mayores de 100 μm , preferentemente mayores de 50 μm , y más preferentemente mayores de 20 μm . Preferentemente, las partículas grandes no deseadas se eliminan en las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas obtenidas hasta una cantidad inferior a 1000 ppm, más preferentemente hasta una cantidad inferior a 100 ppm, por ejemplo, inferior a 50 y 80 ppm o 60 y 70 ppm.

De acuerdo con otra realización opcional se prepara una suspensión espesa a partir de partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en la etapa c) mediante la adición de agua.

Opcionalmente puede usarse un dispersante para preparar la suspensión espesa. El dispersante puede usarse en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, del 0,05 al 8% en peso, del 0,5 al 5% en peso, del 0,8 al 3% en peso, o del 1,0 al 1,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio. En una realización preferida, el pigmento se dispersa con una cantidad del 0,05 al 5% en peso y, preferentemente con una cantidad del 0,5 al 5% en peso de un dispersante, basándose en el peso total de las partículas compuestas. Un dispersante adecuado se selecciona preferentemente del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico. El peso molecular promedio en peso M_w de dichos productos se encuentra preferentemente en el intervalo de desde 2000 hasta 15000 g/mol, prefiriéndose especialmente un peso molecular promedio en peso M_w de desde 3000 hasta 7000 g/mol o desde 3500 hasta 6000 g/mol. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el dispersante es poliacrilato de sodio que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de desde 2000 hasta 15000 g/mol, preferentemente desde 3000 hasta 7000 g/mol, y lo más preferentemente desde 3500 hasta 6000 g/mol.

La suspensión espesa preparada a partir de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio puede tener un contenido de sólidos de desde el 10 hasta el 82% en peso, preferentemente desde el 50 hasta el 81% en peso, y más preferentemente desde el 60 hasta el 70% en peso o desde el 70 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos muestran diferentes partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que se

prepararon de acuerdo con el procedimiento de la invención.

A. Materiales

Polvos de minerales que contienen carbonato de calcio:

5 Carbonato de calcio 1: Al 25% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa, mármol molido en húmedo y secado por pulverización de la región de Carrara, Italia, tamaño de partícula (d_{50}): 1,8 μm .

Carbonato de calcio 2: Mármol molido en seco de la región de Carrara, Italia, tamaño de partícula (d_{50}): 3,4 μm .

Carbonato de calcio 3: Mármol molido en seco de la región de Carrara, Italia, tamaño de partícula (d_{50}): 5,3 μm .

Carbonato de calcio 4: Mármol molido en seco de la región de Villach, Austria, tamaño de partícula (d_{50}): 2,6 μm .

Carbonato de calcio 5: Creta molida en seco de la región de Dinamarca, tamaño de partícula (d_{50}): 2,4 μm .

10 Polímeros catiónicos:

Polímero catiónico 1: Polietilenimina lineal, concentración: > 99%

Polímero catiónico 2: Poliamina-amida-epiclorhidrina disuelta en agua, concentración: el 15% en peso basándose en el peso total de la disolución.

Aglutinantes:

15 Aglutinante 1: Copolímero de estireno–acrilato dispersado en agua, concentración: el 50% en peso basándose en el peso total de la dispersión.

Aglutinante 2: Copolímero de estireno–butadieno dispersado en agua, concentración: el 50% en peso basándose en el peso total de la dispersión.

Dispersante 1:

20 Poliacrilato de sodio, $M_w = 3500 \text{ g/mol}$

B. Métodos:

Procedimiento de tratamiento 1

25 Se colocaron 3000 g de polvo de CaCO_3 en un mezclador Lödige (Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania) y se añadió la disolución de polímero catiónico mientras el mezclador estaba funcionando. Después de una etapa de homogenización de 5 min, se añadió la dispersión de aglutinante y se homogenizó la mezcla durante 30 minutos adicionales. En caso de no usar ningún polímero catiónico, la dispersión de aglutinante se añadió al comienzo en lugar del polímero catiónico.

Se templó el producto obtenido en un horno de secado a 110°C durante 15 horas.

Procedimiento de tratamiento 2

30 Se precalentaron 3000 g de polvo de CaCO_3 en un horno de secado a 80°C durante 2 horas. Posteriormente, se colocó el CaCO_3 en un mezclador Lödige (Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania), que se había precalentado hasta 80°C y se añadió la disolución de polímero catiónico mientras el mezclador estaba funcionando. Después de una etapa de homogenización de 5 min, se añadió la dispersión de aglutinante y se homogenizó la mezcla durante 30 minutos adicionales. Durante todo el procedimiento de tratamiento, se mantuvo la temperatura en el mezclador Lödige a 80°C. El polímero catiónico y el aglutinante no se precalentaron. En caso de no usar ningún polímero catiónico, la dispersión de aglutinante se añadió al comienzo en lugar del polímero catiónico.

Se templó el producto obtenido en un horno de secado a 110°C durante 15 horas.

Procedimiento de tratamiento 3

Se colocaron 500 g de polvo de CaCO_3 en un mezclador de tipo M3/1.5 (MTI Mischtechnik International GmbH, Alemania) y se activó la mezcla a 500 rpm. Posteriormente, se introdujeron la disolución de polímero catiónico y la dispersión de aglutinante en el polvo de CaCO_3 a temperatura ambiente. Se mezcló el contenido del mezclador a una velocidad de agitación de 500 rpm durante un período de 10 ó 20 min.

- 5 Se templó el producto obtenido en un horno de secado a 110°C durante 15 horas.

Medición de la densidad aparente acondicionada (CBD)

Se midió la densidad aparente acondicionada con el sistema de reómetro para polvos FT4 (Freeman Technology Ltd., Reino Unido), el cual permite acondicionar el polvo para establecer un estado de empaquetamiento homogéneo de baja tensión.

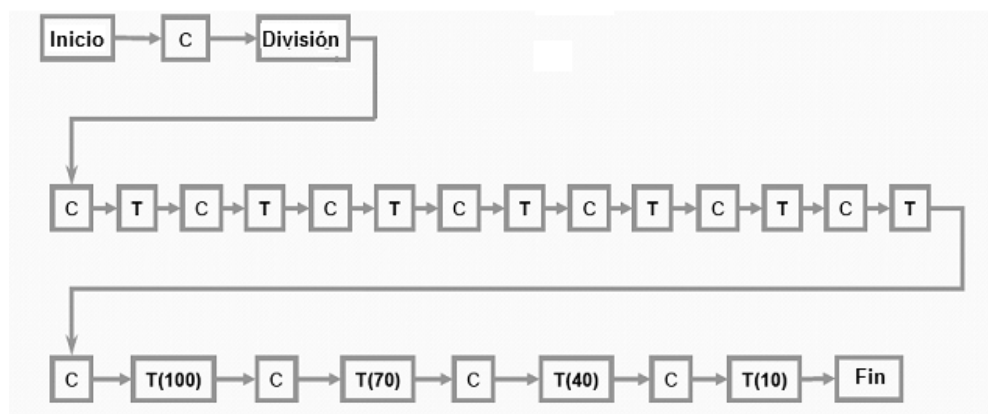
- 10 El procedimiento de acondicionamiento implicó el desplazamiento suave de toda la muestra con el fin de separar y airear ligeramente el polvo con el fin de formar un lecho de polvo empaquetado en forma homogénea. Un ciclo de acondicionamiento comprendió un movimiento de atravesamiento descendente de la cuchilla y luego un movimiento de atravesamiento ascendente. El movimiento de atravesamiento descendente usó una hélice positiva de 5° con el fin de que la acción de la cuchilla fuera más de corte que de compactación. El movimiento de atravesamiento ascendente usó una hélice negativa de 5° que levantó suavemente el polvo y lo dejó caer sobre la cuchilla, llegando a depositarse cada partícula detrás de la misma. Después del ciclo de acondicionamiento, la muestra de polvo estaba libre de tensión localizada y de cualquier exceso de aire.

Posteriormente, se pesó una muestra correspondiente a un volumen de 160 ml usando la balanza incorporada del sistema de reómetro para polvos FT4 y el reómetro calculó automáticamente la densidad aparente acondicionada.

- 20 Medición del consumo de energía para el movimiento del polvo

Se determinó la energía que se requiere para mover una tonelada métrica de polvo usando el sistema de reómetro para polvos FT4 (Freeman Technology Ltd., Reino Unido) y una secuencia específica de secuencias de prueba de estabilidad (Rep) y caudal variable (VFR), que se proporcionan por el sistema de reómetro para polvos FT4.

- 25 La estructura de la prueba de Rep+VFR fue una combinación de siete ciclos de acondicionamiento y prueba de la prueba de estabilidad y cuatro ciclos de acondicionamiento y prueba de la prueba de caudal variable, según se ilustra a continuación:



Medición del tamaño de partícula

Para la determinación de la mediana en peso del tamaño de partícula d_{50} se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. Se llevó a cabo la medición en una disolución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Se dispersaron las muestras usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

5 Medición del contenido total de humedad en la superficie

Se determinó el contenido total de humedad en la superficie de acuerdo con el método de medición coulométrico de Karl Fischer, en el que se calentó la partícula compuesta que contiene carbonato de calcio secada hasta 220°C, y se determinó el contenido de agua liberado de cómo vapor y aislado usando una corriente de gas nitrógeno (a 100 ml/min) en una unidad coulométrica de Karl Fischer.

10 C. Resultados

Ejemplo 1

Se trataron 2000 g de carbonato de calcio 1 usando el procedimiento de tratamiento 2, a los que se les añadieron el 0,5% en peso de polímero catiónico 1 y el 8% en peso de aglutinante 2, en los que el porcentaje en peso se basa en el peso total del carbonato de calcio.

- 15 El producto de la invención mostró una mayor densidad aparente y una menor energía necesaria para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio sin tratar:

	composición	Densidad aparente (kg/dm^3)	Consumo de energía (kJ/t)
técnica anterior	el 99,8% en peso de carbonato de calcio 1 el 0,2% en peso de humedad	0,50	14,2
invención	el 91,3% en peso de carbonato de calcio 1 el 0,5% en peso de polímero catiónico 1 el 8,0% en peso de aglutinante 2 el 0,2% en peso de humedad	0,80 (+ 60%)	12,2 (− 14,1%)

Ejemplo 2

- 20 Se trataron en superficie 2000 g de carbonato de calcio 2 usando el procedimiento de tratamiento 1, a los que se les añadieron el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 y el 3% en peso de aglutinante 1, en los que el porcentaje en peso se basa en el peso total del carbonato de calcio.

El producto de la invención mostró una mayor densidad aparente y una menor energía necesaria para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio sin tratar:

	composición	Densidad aparente (kg/dm^3)	Consumo de energía (kJ/t)
técnica anterior	el 99,8% en peso de carbonato de calcio 2 el 0,2% en peso de humedad	0,76	7,0

	composición	Densidad aparente(kg/dm ³)	Consumo de energía (kJ/t)
invención	el 96,6% en peso de carbonato de calcio 2 el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 el 3,0% en peso de aglutinante 1 el 0,2% en peso de humedad	0,82 (+ 7,9%)	4,6 (– 34,4%)

Ejemplo 3

Producto A:

- 5 Se trataron en superficie 3000 g de carbonato de calcio 3 usando el procedimiento de tratamiento 1, a los que se les añadieron el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 y el 3% en peso de aglutinante 1, en los que el porcentaje en peso se basa en el peso total del carbonato de calcio.

Producto B:

- 10 Se trataron en superficie 500 g de carbonato de calcio 3 usando el procedimiento de tratamiento 3, a los que se le añadió el 3% en peso de aglutinante 1, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso total del carbonato de calcio.

Los productos de la invención mostraron una mayor densidad aparente y una menor energía necesaria para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio sin tratar:

	composición	Densidad aparente (kg/dm ³)	Consumo de energía (kJ/t)
técnica anterior	el 99,8% en peso de carbonato de calcio 3 el 0,2% en peso de humedad	0,85	5,6
producto A de la invención	el 96,6% en peso de carbonato de calcio 3 el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 el 3,0% en peso de aglutinante 1 el 0,2% en peso de humedad	0,92 (+ 8,2%)	4,9 (– 12,5%)
producto B de la invención	el 96,6% en peso de carbonato de calcio 3 el 3,0% en peso de aglutinante 1 el 0,2% en peso de humedad	0,94 (+ 10,6%)	3,6 (– 35,7%)

15 Ejemplo 4

Se trataron en superficie 3000 g de carbonato de calcio 5 usando el procedimiento de tratamiento 1, a los que se les añadieron el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 y el 3% en peso de aglutinante 1, en los que el porcentaje en peso se basa en el peso total del carbonato de calcio.

El producto de la invención mostró una mayor densidad aparente y una menor energía necesaria para mover el

producto en comparación con el carbonato de calcio sin tratar:

	composición	Densidad aparente(kg/dm ³)	Consumo de energía (kJ/t)
técnica anterior	el 99,6% en peso de carbonato de calcio 5 el 0,4% en peso de humedad	0,46	13,9
invención	el 96,4% en peso de carbonato de calcio 5 el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 el 3,0% en peso de aglutinante 1 el 0,4% en peso de humedad	0,62 (+ 34,8%)	10,9 (- 21,6%)

Ejemplo 5

Producto C

- 5 Se trataron en superficie 2000 g de carbonato de calcio 4 usando el procedimiento de tratamiento 2, a los que se les añadieron el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 y el 2% en peso de aglutinante 1, en los que el porcentaje en peso se basa en el peso total del carbonato de calcio.

Producto D

- 10 Se trataron en superficie 2000 g de carbonato de calcio 4 usando el procedimiento de tratamiento 1, a los que se les añadieron el 0,2% en peso de polímero catiónico 1 y el 2% en peso de aglutinante 1, en los que el porcentaje en peso se basa en el peso total del carbonato de calcio.

Producto E

- 15 Se trataron en superficie 2000 g de carbonato de calcio 4 usando el procedimiento de tratamiento 1, a los que se les añadieron el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 y el 5% en peso de aglutinante 1, en los que el porcentaje en peso se basa en el peso total del carbonato de calcio.

Los productos de la invención mostraron una mayor densidad aparente y una energía menor o similar necesaria para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio sin tratar:

	Composición	Densidad aparente (kg/dm ³)	Consumo de energía (kJ/ton)
técnica anterior	el 99,8% en peso de carbonato de calcio 4 el 0,3% en peso de humedad	0,72	6,4
producto C de la invención	el 97,5% en peso de carbonato de calcio 4 el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 el 2,0% en peso de aglutinante 1 el 0,3% en peso de humedad	0,79 (+ 9,7%)	6,4 (- 0%)

	Composición	Densidad aparente (kg/dm ³)	Consumo de energía (kJ/ton)
producto D de la invención	el 97,5% en peso de carbonato de calcio 4 el 0,2% en peso de polímero catiónico 1 el 2,0% en peso de aglutinante 1 el 0,3% en peso de humedad	0,78 (+ 8,3%)	5,4 (– 15,6%)
producto E de la invención	el 94,5% en peso de carbonato de calcio 4 el 0,2% en peso de polímero catiónico 2 el 5,0% en peso de aglutinante 1 el 0,3% en peso de humedad	0,90 (+ 25,0%)	6,0 (– 6,3%)

Ejemplo 6

5 Se preparó una suspensión espesa que tenía el 65% en peso de sólidos usando 2000 g del producto del ejemplo 2 y el 0,03% en peso de dispersante 1, basándose en el peso del CaCO₃ seco.

La viscosidad Brookfield de la suspensión espesa obtenida fue de 620 mPas.

Ejemplo 7

Se preparó una suspensión espesa que tenía el 65% en peso de sólidos usando 2000 g del producto A del ejemplo 3 y el 0,03% en peso de dispersante 1, basándose en el peso del CaCO₃ seco.

10 La viscosidad Brookfield de la suspensión espesa obtenida fue de 510 mPas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio, que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio,

5 b) preparar al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un aglutinante, en el que el al menos un aglutinante proporcionado se selecciona de un aglutinante polimérico seleccionado del grupo de copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno y éster acrílico, y mezclas de los mismos, y en el que la cantidad del al menos un aglutinante es de menos del 10% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio,

10 c) poner en contacto el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con la al menos una disolución o emulsión o dispersión del aglutinante de la etapa b) en una cantidad para formar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio sólidas,

15 en el que las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en la etapa c), cuando se secan hasta un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad aparente aumentada con fluidez igual o mejorada en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) cuando se seca hasta un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la densidad aparente de las partículas que contienen carbonato de calcio secadas con un contenido total de humedad en la superficie de menos del 0,5% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas, se aumenta en del 5 al 80%, preferentemente del 8 al 60%, y más preferentemente del 10 al 50%, en comparación con el polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a).

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se selecciona del grupo integrado por GCC y PCC, y mezclas de los mismos.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de polvo del al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) tienen un valor d_{50} de desde 0,1 hasta 100 μm , desde 0,3 hasta 50 μm , o desde 0,4 hasta 10 μm , preferentemente desde 0,5 hasta 5,0 μm .

30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) tiene un contenido total de humedad en la superficie de menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, menos del 2% en peso, menos del 1% en peso, preferentemente menos del 0,5% en peso, más preferentemente menos del 0,2% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,1% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral.

35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un aglutinante proporcionado en la etapa b) se selecciona de un aglutinante polimérico seleccionado del grupo que comprende copolímero de estireno-acrilato y copolímero de estireno-butadieno, y mezclas de los mismos.

40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad del al menos un aglutinante proporcionado en la etapa b) es de menos del 7% en peso, preferentemente menos del 5% en peso, y lo más preferentemente de entre el 0,1 y el 4% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se pone en contacto antes, durante o después de la etapa c) con al menos una disolución o emulsión o dispersión de al menos un polímero catiónico.

45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el al menos un polímero catiónico se selecciona de polietilenimina lineal, o poliamina-amida-epiclorhidrina, o mezclas de las mismas.

50 10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, en el que la cantidad del al menos un polímero catiónico es de menos del 1,0% en peso, preferentemente menos del 0,8% en peso, más preferentemente menos del 0,5% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,2% en peso, basándose en el peso total del polvo de mineral que contiene carbonato de calcio.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de desde 5°C hasta 140°C, preferentemente desde 10 hasta 110°C, y lo más preferentemente desde 20°C hasta 105°C o desde 40 hasta 105°C.
- 5 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende la etapa d) adicional, en la que se secan las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en la etapa c), preferentemente hasta un contenido total de humedad en la superficie de menos del 1% en peso, menos del 0,8% en peso, menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,2% en peso, y lo más preferentemente menos del 0,1% en peso, basándose en el peso total de las partículas compuestas.
- 10 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el procedimiento comprende una etapa e) adicional, en la que se seleccionan y/o clasifican por aire las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio secadas obtenidas en la etapa d) para eliminar partículas más grandes no deseadas, preferentemente para eliminar partículas que son mayores de 100 µm, preferentemente mayores de 50 µm, y más preferentemente mayores de 20 µm.
- 15 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se prepara una suspensión espesa a partir de partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en la etapa c) mediante la adición de agua y, opcionalmente, un dispersante.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el dispersante es poliacrilato de sodio que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de desde 2000 hasta 15000 g/mol, preferentemente desde 3000 hasta 7000 g/mol, y lo más preferentemente desde 3500 hasta 6000 g/mol.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, en el que la suspensión espesa tiene un contenido de sólidos de desde el 10 hasta el 82% en peso, preferentemente desde el 50 hasta el 81% en peso, y más preferentemente desde el 60 hasta el 70% en peso o desde el 70 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión espesa.
- 30 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo en un dispositivo de molienda, preferentemente en un molino de bolas, preferentemente en combinación con un dispositivo de ciclón que recircula aglomerados y/o agregados formados durante la etapa c) del procedimiento de vuelta a la entrada del dispositivo de molienda.
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio formadas durante la etapa c) del procedimiento se dividen en partículas más pequeñas.
19. Uso de un aglutinante para aumentar la densidad aparente de un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio con fluidez igual o mejorada, en el que el aglutinante se selecciona de un aglutinante polimérico seleccionado del grupo de copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno y éster acrílico, y mezclas de los mismos.