

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 052**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/69** (2006.01)  
**D21H 19/38** (2006.01)  
**D21H 19/44** (2006.01)  
**D21H 21/14** (2006.01)  
**C01F 11/18** (2006.01)  
**C09C 1/02** (2006.01)  
**C08K 3/20** (2006.01)  
**C09C 3/10** (2006.01)  
**D21H 19/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2012 E 12176392 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2684999**

54 Título: **Suspensiones acuosas de baja viscosidad y alto contenido de sólidos de materiales que comprenden carbonato de calcio con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.04.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RENTSCH, SAMUEL;  
BURI, MATTHIAS y  
GANE, PATRICK A. C.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 533 052 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

Suspensiones acuosas de baja viscosidad y alto contenido de sólidos de materiales que comprenden carbonato de calcio con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada.

5 La presente invención se refiere a suspensiones acuosas de material que contiene carbonato de calcio, y más específicamente a suspensiones acuosas con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada que comprenden un material que contiene carbonato de calcio y al menos un polímero peine.

10 El carbonato de calcio no disperso, recientemente triturado tiene una superficie débilmente cargada de manera positiva y un valor de pH de aproximadamente 8 a 9. Sin embargo, en la preparación de suspensiones acuosas de materiales que contienen carbonato de calcio, se requiere a menudo que el experto seleccione e introduzca aditivos con el fin de regular una o más características de estas suspensiones. Por ejemplo, las suspensiones de baja viscosidad y alto contenido de sólidos solo pueden procesarse si se añade un dispersante correspondiente. Al realizar la selección del aditivo, el experto debe tener en cuenta que este aditivo debe ser económico y no debe conducir a interacciones o efectos no deseados posteriormente durante el transporte, el procesamiento y la aplicación de las suspensiones.

15 La adición de un dispersante tal como un poliacrilato de sodio o polifosfato de sodio, entre otros, afecta a la carga superficial de las partículas de carbonato de calcio en la suspensión porque genera cargas negativas en las partículas. Este efecto puede usarse para separar las partículas sólidas de la suspensión tal como se describe en el documento US 5.171.409 A1. Además, este efecto también se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0 542 643 A1 y EP 0 380 430 A1.

20 Sin embargo, tales suspensiones que comprenden carbonato de calcio dispersado pueden causar problemas durante sus aplicaciones posteriores, tales como en la fabricación de papel o el recubrimiento de papel. En la fabricación de papel, el experto se enfrenta con el problema de retención de la carga en la banda de papel durante la fabricación de papel. La alta carga aniónica en la superficie de las partículas de pigmento, dispersadas usando poliacrilato de sodio, puede causar problemas fijando estas partículas en las fibras de celulosa o de madera  
25 aniónicas. Por tanto, es necesario neutralizar las partículas añadiendo aditivos catiónicos, pero, sin embargo, sin flocular las fibras celulósicas al mismo tiempo, lo que puede dar como resultado la formación de un papel peor, por ejemplo, irregularidad y turbiedad del papel formado.

30 Este problema empeora con el contenido de sólidos creciente de una suspensión que comprende carbonato de calcio, y es especialmente pronunciado en suspensiones que comprenden carbonato de calcio con un alto contenido de sólidos, es decir, suspensiones que tienen un contenido de sólidos de más del 45% en peso basándose en el peso total de la suspensión. Cuanto más alto es el contenido de sólidos en la suspensión, más alta es la demanda de dispersante para alcanzar valores de viscosidad en la suspensión que sean adecuados para el uso y la producción adicionales, lo que a su vez conduce a una alta carga aniónica en la superficie de las partículas. En el recubrimiento de papel el experto en la técnica sabe que las suspensiones que contienen carbonato de calcio con  
35 alto contenido de sólidos con alta carga iónica soportan el riesgo de floculación en presencia de aglutinante polimérico, también conocido como floculación por reducción. Como resultado, el color del recubrimiento floculado pierde fuerza de unión y brillo.

40 Una posibilidad conocida en la técnica para controlar y superar tales problemas de superficie de partículas altamente cargadas se describe en los documentos WO 2004/041882 A1 y WO 2004/041883 A1 que dan a conocer suspensiones acuosas débilmente iónicas de materia mineral triturada tal como carbonato de calcio usando polímeros peine. Adicionalmente, se describe un procedimiento para preparar carbonato de calcio precipitado que implementa polímeros peine que contienen acrilato o maleinato de baja carga en el documento WO 2010/018432 A1.

45 Con el uso de tales polímeros peine para estabilizar la viscosidad de suspensiones que contienen carbonato de calcio con alto contenido de sólidos, el experto todavía se enfrenta al problema de la falta de estabilidad reológica bajo temperatura aumentada de estas suspensiones. Puesto que se requiere que la industria actual produzca material que contiene carbonato de calcio industrialmente por molienda y dispersión, la suspensión se calienta mucho debido a la energía inducida por cizalladura por las trituradoras y los dispersadores. Las temperaturas pueden llegar a estar muy por encima de 65°C, por ejemplo, entre 70°C y 105°C. Adicionalmente, es posible que las suspensiones tengan que calentarse antes o durante el almacenamiento, por ejemplo, para esterilizar las  
50 suspensiones, o que las suspensiones alcancen altas temperaturas durante el posterior procesamiento. Dependiendo de las circunstancias, las suspensiones pueden alcanzar temperaturas de 65°C o más. A tales temperaturas, la viscosidad puede aumentar drásticamente. Sin embargo, si los aditivos usados para controlar la viscosidad durante la producción se deterioran a esta temperatura, las máquinas se bloquean y existe un alto riesgo de dañar las unidades de producción, tales como las unidades de trituración. En este caso, el producto debe enfriarse continuamente para superar el bloqueo y daño del equipo o la capacidad de producción tiene que reducirse. Esto requiere mucha energía y altos costes. Además, si los aditivos usados para estabilizar las  
55

suspensiones acuosas se deterioran a altas temperaturas, las partículas pueden flocularse, dando como resultado la denominada floculación por reducción.

5 Por tanto, existe la necesidad de aditivos mejorados que controlen, reduzcan o eviten el aumento de viscosidad de las suspensiones que comprenden material que comprende carbonato de calcio a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas por encima de 65°C. Además, sería deseable proporcionar aditivos que estabilicen las suspensiones acuosas de material que contiene carbonato de calcio con alto contenido de sólidos a temperaturas elevadas.

10 Además, sería deseable proporcionar un aditivo que no afecte a las otras propiedades físicas de la suspensión, tales como la conductividad eléctrica y la carga superficial de la superficie de partículas de un modo inaceptable. También sería deseable proporcionar una suspensión acuosa de un material que contiene carbonato de calcio, que sea fluido, y por tanto, que pueda contener una cantidad muy alta de sólidos de carbonato de calcio, incluso a temperaturas superiores.

15 Sorprendentemente se ha descubierto que los objetivos anteriores y otros se solucionan mediante el uso de al menos un polímero peine en una suspensión acuosa que comprende un material que contiene carbonato de calcio, en el que la viscosidad específica del al menos un polímero peine medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C a la misma concentración de polímero mediante una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , donde el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5, el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua, y el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600°C/g a pH 8.

20 Los inventores descubrieron sorprendentemente que el uso del al menos un polímero peine que tiene una combinación de las 3 características mencionadas anteriormente (una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , ningún punto de enturbiamiento en un intervalo de temperatura definido y una carga específica en un intervalo definido) es especialmente ventajoso para proporcionar suspensiones que contienen carbonato de calcio acuosas con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada. Los polímeros peine con las características  
25 mencionadas anteriormente pueden reducir la sensibilidad al calor de una suspensión de este tipo y así pueden evitar un aumento de la viscosidad no deseado de la suspensión durante la producción y aplicación a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas de más de 65°C.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada que comprende

30 un material que contiene carbonato de calcio, y

al menos un polímero peine,

en la que la viscosidad específica del al menos un polímero peine medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C por una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , en la que el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5,

35 el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua, y

el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g a pH 8, y

en la que la viscosidad de la suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada que comprende las etapas de,

40 a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio,

b) proporcionar agua,

c) proporcionar al menos un polímero peine,

45 en el que la viscosidad específica del al menos un polímero peine medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C por una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , en el que el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5,

el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua, y

el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g a pH 8,

d) mezclar el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con el agua de la etapa b),

e) mezclar el al menos un polímero peine de la etapa c) con el material que contiene carbonato de calcio antes y/o durante y/o después de la etapa d),

5 en el que el al menos un polímero peine se añade en una cantidad tal que la viscosidad de la suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.

10 Según todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir partículas compuestas que comprende las etapas de a) a e) del método de la invención para producir una suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada y una etapa adicional f) de secado de la suspensión obtenida. Las partículas compuestas producidas mediante este método muestran sensibilidad al calor reducida cuando se redispersan en agua.

Según todavía otro aspecto de la presente invención, se proporcionan partículas compuestas obtenibles mediante el método de la invención para su producción.

15 Según todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de la suspensión acuosa de la invención en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimientos, hormigón y/o agricultura, donde preferiblemente la suspensión acuosa se usa en el proceso de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel para cigarrillos, de cartón y/o recubrimiento, o como soporte para rotograbado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración, o la suspensión acuosa se usa para reducir la exposición a la luz solar y rayos UV de hojas de plantas.

20 Según todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de las partículas compuestas de la invención en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimientos, hormigón y/o agricultura, donde preferiblemente las partículas compuestas se usan en el proceso de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel para cigarrillos, cartones y/o recubrimiento, o como soporte para rotograbado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración, o las partículas compuestas se usan para reducir la exposición a la luz solar y rayos UV de hojas de plantas.

25 Las realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las correspondientes reivindicaciones dependientes.

30 Según una realización, la cantidad de carbonato de calcio en el material que contiene carbonato de calcio es de al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso, más preferiblemente entre el 97 y el 100% en peso y lo más preferiblemente entre el 98,5 y el 99,95% en peso, basándose en el peso total del material que contiene carbonato de calcio.

35 Según otra realización, el material que contiene carbonato de calcio tiene una mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  de desde 0,1 hasta 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 0,25 hasta 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente desde 0,3 hasta 5  $\mu\text{m}$  y los más preferiblemente desde 0,4 hasta 3,0  $\mu\text{m}$ . Según otra realización, el material que contiene carbonato de calcio es un carbonato de calcio triturado (GCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC) o una mezcla de los mismos.

40 Según otra realización, la suspensión acuosa tiene un contenido de sólidos de desde el 45 hasta el 82% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta 78% en peso y lo más preferiblemente desde el 70 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa. Según otra realización, la suspensión acuosa tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 10.

45 Según otra realización, el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -500 C/g a pH 8, preferiblemente desde -10 C/g hasta -300 C/g a pH 8 y más preferiblemente desde -10 C/g hasta -100 C/g a pH 8. Según otra realización el al menos un polímero peine tiene una viscosidad intrínseca de entre 5 y 100 ml/g, preferiblemente entre 7 y 80 ml/g y con lo más preferiblemente entre 8 y 20 ml/g. Según otra realización, el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 25°C y 90°C, y preferiblemente no tiene un punto de enturbiamiento entre 30°C y 85°C.

50 Según otra realización, el al menos un polímero peine está presente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3,0% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2,0% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,25 hasta el 1,5% en peso o desde el 0,5 hasta el 1,25% en peso.

Según otra realización, el al menos un polímero peine está presente en una cantidad tal que la suspensión acuosa obtenida tiene una viscosidad de entre 25 y 800 mPa·s medida a 20°C y a 90°C, preferiblemente entre 30 y 500 mPa·s medida a 20°C y a 90°C y lo más preferiblemente entre 35 y 300 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.

- 5 Según otra realización, la suspensión acuosa no contiene un aditivo que tiene una carga específica de más de -500 C/g a pH 8. Según otra realización, la viscosidad de la suspensión acuosa a 40°C es igual o superior a la viscosidad a 90°C. Según otra realización, la suspensión acuosa tiene una estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada durante al menos 30 min, preferiblemente durante al menos 1 h, más preferiblemente durante al menos 12 h, incluso más preferiblemente durante al menos 24 h y lo más preferiblemente durante al menos 1 semana.
- 10 Según otra realización, el método de la invención comprende además la etapa adicional de calentar la mezcla de la etapa d) y/o e) entre 50°C y 120°C, preferiblemente entre 60°C y 110°C y lo más preferiblemente entre 70°C y 105°C durante y/o después de la etapa d) y/o e). Según otra realización, la mezcla de la etapa d) y/o e) se concentra y/o se tritura durante el calentamiento. Según todavía otra realización no se añade dispersante alguno a la suspensión acuosa en la etapa d).
- 15 Para el fin de la presente invención, el término "material que contiene carbonato de calcio" se refiere a un material que comprende al menos el 80% en peso de carbonato de calcio, basándose en el peso total del material que contiene carbonato de calcio.

"Carbonato de calcio" en el significado de la presente invención comprende carbonato de calcio triturado (GCC) así como también carbonato de calcio precipitado (PCC).

- 20 "Carbonato de calcio triturado" (GCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol, calcita o creta, y procesado a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como trituración, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador.

- 25 "Carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación tras una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente de calcio y una fuente de carbonato en agua. Adicionalmente, el carbonato de calcio precipitado también puede ser el producto de la introducción de sales de calcio y carbonato, cloruro de calcio y carbonato de sodio por ejemplo, en un entorno acuoso. El PCC puede ser vaterita, calcita o aragonita.

- 30 Una "suspensión" o "suspensión espesa" en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y contiene generalmente grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscosa y puede ser de densidad más alta que el líquido a partir del cual se forma.

- 35 A lo largo del presente documento, se describe el "tamaño de partícula" de un material que contiene carbonato de calcio por su distribución de tamaños de partícula. El valor  $d_x$  representa el diámetro relativo al que el  $x\%$  en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a  $d_x$ . Esto quiere decir que el valor  $d_{20}$  es el tamaño de partícula al que el 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor  $d_{75}$  es el tamaño de partícula al que el 75% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor  $d_{50}$  es por tanto la mediana del tamaño de partícula en peso, es decir el 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula.
- 40 Para el fin de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como mediana del tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor  $d_{50}$  de la mediana del tamaño de partícula en peso para las partículas que tienen un valor  $d_{50}$  de entre 0,4 y 2  $\mu\text{m}$ , puede utilizarse un dispositivo Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics, USA.

- 45 Un "área de superficie específica (SSA)" de un producto de carbonato de calcio en el significado de la presente invención se define como el área de superficie de la partícula mineral dividida entre la masa de la partícula mineral. Tal como se usa en el presente documento, el área de superficie específica se mide por adsorción usando la isoterma BET (ISO 9277:1995) y se especifica en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- 50 "Conductividad" según la presente invención significará la conductividad eléctrica de una suspensión acuosa de material que comprende carbonato tal como se mide según el método de medición definido en la sección de ejemplos más adelante en el presente documento. La conductividad se especifica en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y puede medirse a 25°C.

Para el fin de la presente invención, el término "polímero peine" se refiere a un polímero con forma de peine que forma una subclase de polímeros ramificados. Los polímeros peine son polímeros compuestos por macromoléculas peine que comprenden una cadena principal, también denominada estructura principal, con múltiples puntos de

ramificación trifuncionales desde cada uno de los cuales emana una cadena lateral lineal y asemejándose así a una conformación de tipo peine en la proyección plana (véase IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (el "Gold Book")).

5 El término "carga específica" se refiere a la cantidad de cargas eléctricas en una cantidad específica de un polímero y se especifica en C/g a un valor de pH de 8. En el caso de un polímero cargado aniónicamente, la carga específica puede determinarse por valoración con un polímero catiónico hasta que la carga específica se vuelve cero a un valor de pH de 8.

10 Según la presente invención, el término "estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada" significa que la estabilidad reológica de una suspensión acuosa, y preferiblemente la viscosidad de una suspensión de este tipo, no cambia significativamente cuando la suspensión se expone a una temperatura aumentada. Preferiblemente, la viscosidad de una suspensión acuosa se mantiene entre 25 y 1000 mPa·s bajo temperatura aumentada. Una "temperatura aumentada" en el significado de la presente invención se refiere a una temperatura por encima de temperatura ambiente, es decir, una temperatura por encima de 20±2°C. Por ejemplo, el término "temperatura aumentada" se refiere a una temperatura de más de 60°C y, más preferiblemente, a una temperatura entre 65 y 15 105°C. Por ejemplo, la viscosidad de una suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.

20 El término "viscosidad específica" en el significado de la presente invención se define como la diferencia de la viscosidad relativa menos 1. La viscosidad relativa tal como se utiliza en esta invención es el cociente de la viscosidad de la disolución y la viscosidad del disolvente. La viscosidad del disolvente se define como la viscosidad del disolvente puro y la viscosidad de la disolución se define como la viscosidad del polímero peine disuelto en el disolvente puro.

El término "diferencia de la viscosidad específica" en el significado de la presente invención se define como la diferencia de las viscosidades específicas de una disolución de polímero acuosa con una concentración de polímero de 45 g/l en agua, medida a 70°C y a 20°C respectivamente.

25 Para el fin de la presente invención, el término "viscosidad" se refiere a la viscosidad dinámica también conocida como la viscosidad de cizalladura. La viscosidad dinámica se define como la fuerza tangencial por unidad de área requerida para mover un plano horizontal con respecto al otro a una velocidad unitaria cuando se mantiene a una distancia unitaria separada del fluido. Según esta definición un fluido con una viscosidad de 1 Pa·s que se coloca entre dos placas, y donde una placa se empuja hacia el lateral con un esfuerzo de cizalladura de 1 Pa dará como resultado el movimiento a una distancia igual al grosor de la capa entre las placas en un segundo (The Rheology Handbook, Thomas G. Mezger, Vincentz Verlag 2002, S. 21). La viscosidad dinámica puede medirse con un sistema de medición de cilindro coaxial, por ejemplo, con un reómetro Physica MCR 300 de Paar Physica equipado con una celda de control de temperatura de medición TEZ 150 P-C y un sistema de medición de cilindro coaxial CC 27 a una velocidad rotacional constante de 100 l/min.

35 La viscosidad Brookfield se define como la viscosidad medida por un viscosímetro Brookfield a 20°C ±2°C a 100 rpm y se especifica en mPa·s.

Según la presente invención, el "valor absoluto" o "módulo" de un número real es el valor numérico del número real independientemente de su signo.

La "viscosidad intrínseca" según la presente invención se deduce por extrapolación de la concentración  $c$  de una disolución diluida hasta cero y se define de la siguiente manera:

40 
$$[\eta] = \lim_{c, G \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

donde  $[\eta]$  es el límite de la viscosidad reducida para  $c=0$  y  $G=0$ ,  $G$  es el gradiente de velocidad y  $\eta_{sp}$  es la viscosidad específica. El término "viscosidad intrínseca" se conoce también como índice Staudinger en la bibliografía.

45 El "punto de enturbiamiento (CP, *cloud point*)" de un fluido según la presente invención es la temperatura a la que en agua los sólidos disueltos ya no son completamente solubles a presión atmosférica, es decir a 101325 Pa, sino que precipitan como una segunda fase dando al fluido un aspecto turbio.

Cuando se utiliza el término "que comprende" en la presente descripción y en las reivindicaciones, el mismo no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, el término "que consiste en" se considera que es una realización preferida del término "compuesto por". Si a continuación en el presente documento se define que un

grupo comprende al menos un determinado número de realizaciones, esto también debe entenderse que da a conocer un grupo, que preferiblemente consiste solo en estas realizaciones.

5 Cuando se usa un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo "un", "una", o "el", "la", esto incluye un plural de ese sustantivo a menos que se especifique específicamente alguna otra cosa.

10 Términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se usan de manera intercambiable. Esto significa por ejemplo que, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, el término "obtenido" no pretende indicar que por ejemplo una realización debe obtenerse mediante por ejemplo la secuencia de etapas que siguen al término "obtenido" si bien una comprensión limitada de este tipo se incluye siempre mediante los términos "obtenido" o "definido" como una realización preferida.

15 La suspensión acuosa de la invención con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada comprende un material que contiene carbonato de calcio y al menos un polímero peine donde la viscosidad de la suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y a 90°C. La viscosidad específica del al menos un polímero peine de la presente invención medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C en una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , donde el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5. Adicionalmente, el al menos un polímero peine según la presente invención no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua, y tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g a pH 8.

20 A continuación, los detalles y las realizaciones preferidas de la suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada se expondrán en más detalle. Además, los detalles y las realizaciones preferidas del método para producir la suspensión acuosa inventiva se expondrán en más detalle.

#### El material que contiene carbonato de calcio

La suspensión acuosa de la presente invención comprende un material que contiene carbonato de calcio.

25 Según una realización, el material que contiene carbonato de calcio es un carbonato de calcio triturado (GCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC), o una mezcla de los mismos.

30 El carbonato de calcio triturado (o natural) (GCC) se entiende que es una forma que se produce de manera natural de carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias tales como piedra caliza o creta, o de rocas de mármol metamórficas. El carbonato de calcio se sabe que existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera que es la forma cristalina más estable de carbonato de calcio. Menos común es la aragonita, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica de agujas diferenciadas o en racimos. La vaterita es el polimorfo de carbonato de calcio más raro y generalmente es inestable. El carbonato de calcio triturado es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, que se dice que es trigonal-romboédrico y representa el más estable de los polimorfos de carbonato de calcio. El término "fuente" del carbonato de calcio en el significado de la presente solicitud se refiere al material mineral que se produce de manera natural del que se obtiene el carbonato de calcio. La fuente del carbonato de calcio puede comprender componentes adicionales que se producen de manera natural tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

35 Según una realización de la presente invención, la fuente de carbonato de calcio triturado (GCC) se selecciona de mármol, creta, calcita, dolomía, piedra caliza, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la fuente de carbonato de calcio triturado se selecciona de mármol.

40 Según una realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante trituración en seco. Según otra realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante trituración en húmedo y posterior secado.

45 En general, la etapa de trituración puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, en condiciones tales que el refinamiento resulta predominantemente de impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de barras, un molino vibrador, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de cuentas vertical, un molino de abrasión, un molino de púas, un molino de martillos, un pulverizador, una trituradora, un desaglutinador, una cortadora de cuchilla u otro equipo de ese tipo conocido por el experto en la técnica. En el caso de que el polvo mineral que contiene carbonato de calcio comprenda un material mineral que contiene carbonato de calcio triturado en húmedo, la etapa de trituración puede realizarse en condiciones tales que tenga lugar la trituración autógena y/o por molienda de bolas horizontal, y/u otros procesos de ese tipo conocidos por el experto en la técnica. El material mineral que contiene carbonato de calcio triturado procesado en húmedo así obtenido puede lavarse y deshidratarse mediante procesos bien conocidos, por ejemplo por floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La etapa posterior de secado puede llevarse a cabo en una única etapa tal como secado por pulverización, o en al menos dos etapas. También es

común que un material mineral de este tipo experimente una etapa de beneficio (tal como una etapa de flotación, blanqueo o separación magnética) para eliminar impurezas.

5 Según una realización, el material que contiene carbonato de calcio comprende un carbonato de calcio triturado. Según otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio triturados seleccionados de diferentes fuentes de carbonato de calcio triturado. Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio triturado puede comprender un GCC seleccionado de dolomía y un GCC seleccionado de mármol.

10 Según otra realización, el material que contiene carbonato de calcio consiste solamente en un carbonato de calcio triturado. Según otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio consiste en una mezcla de dos o más carbonatos de calcio triturados seleccionados de diferentes fuentes de carbonato de calcio triturado.

15 “Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente mediante precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o mediante precipitación de una fuente de iones calcio y carbonato en agua o por precipitación de iones calcio y carbonato, por ejemplo  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , de la disolución. Formas posibles adicionales de producción de PCC son el proceso de cal-sosa, o el proceso Solvay en el que PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como escalenoédricos (S-PCC), romboédricos (R-PCC), hexagonales prismáticos, pinacoidales, coloidales (C-PCC), cúbicos y prismáticos (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales apareados, así como también un surtido diverso de cristales delgados alargados prismáticos, afilados curvados, piramidales empinados, cristales con forma de cincel, con forma de árbol con ramas, y con forma de coral o del tipo gusano. La vaterita pertenece al sistema de cristales hexagonales. La suspensión de PCC obtenida puede deshidratarse y secarse mecánicamente.

25 Según una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende un carbonato de calcio precipitado. Según otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio precipitados seleccionados de diferentes formas cristalinas y diferentes polimorfos de carbonato de calcio precipitado. Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio precipitado puede comprender un PCC seleccionado de S-PCC y un PCC seleccionado de R-PCC.

30 Según otra realización, el material que contiene carbonato de calcio consiste solamente en un carbonato de calcio precipitado. Según otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio consiste en una mezcla de dos o más carbonatos de calcio precipitados seleccionados de diferentes formas cristalinas y diferentes polimorfos de carbonato de calcio precipitado.

35 Según otra realización, el material que contiene carbonato de calcio es una mezcla de carbonato de calcio triturado y carbonato de calcio precipitado.

40 Además del carbonato de calcio, el material que contiene carbonato de calcio puede comprender además partículas de calcio asociadas con magnesio y análogos o derivados, diversos silicatos tales como arcilla, por ejemplo arcilla de caolín y/o talco y/o mica y/o análogos o derivados, y mezclas de estas cargas, tales como, por ejemplo, mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o pueden comprender además óxidos de metal tales como dióxido de titanio y/o trióxido de aluminio, hidróxidos de metal tales como tri-hidróxido de aluminio, sales de metales tales como sulfatos, carbonatos tales como carbonato de magnesio y/o yeso, blanco satinado y mezclas de los mismos.

45 Según una realización de la presente invención, la cantidad de carbonato de calcio en el material que contiene carbonato de calcio es de al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso, más preferiblemente entre el 97 y el 100% en peso y lo más preferiblemente entre el 98,5 y el 99,95% en peso, basándose en el peso total del material que contiene carbonato de calcio.

50 Según una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio, preferiblemente el carbonato de calcio, tiene una mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  de desde 0,1 hasta 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 0,25 hasta 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente desde 0,3 hasta 5  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente desde 0,4 hasta 3,0  $\mu\text{m}$ .

Según otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio, preferiblemente el carbonato de calcio, tiene un área de superficie específica de desde 0,1 hasta 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente desde 1 hasta 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente desde 2 hasta 15  $\text{m}^2/\text{g}$  y lo más preferiblemente desde 3 hasta 12  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277:1995.

El polímero peine

Además del material que contiene carbonato de calcio, la suspensión acuosa de la presente invención comprende al menos un polímero peine, donde la viscosidad específica del al menos un polímero peine medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C a la misma concentración en una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , donde el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5, el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua, y el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g a pH 8.

Los inventores descubrieron sorprendentemente que los polímeros peine con las características mencionadas anteriormente pueden mejorar la estabilidad reológica bajo temperatura aumentada de una suspensión acuosa que comprende un material que contiene carbonato de calcio y por tanto evitar el aumento no deseado de la viscosidad de la suspensión durante su producción y aplicación a temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas de 65°C o más. La sensibilidad a la temperatura reducida o estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada es una característica importante puesto que las suspensiones de materiales que contienen carbonato de calcio se producen habitualmente por molienda y/o dispersión y, por tanto, las suspensiones pueden volverse muy calientes debido a la energía de cizalladura inducida por las trituradoras y/o dispersadoras.

Sin querer restringirse a ninguna teoría, los inventores creen que el polímero peine que tiene una combinación de las tres características mencionadas anteriormente se adsorbe a las partículas de material que contiene carbonato de calcio débilmente cargadas positivamente debido a su cadena principal cargada negativamente, también denominada estructura principal de polímero. Además, las cadenas laterales del polímero peine adsorbido pueden provocar una repulsión estérica y/o osmótica entre las partículas, lo que puede conducir a una estabilización estérica y/u osmótica de la suspensión de material que contiene carbonato de calcio.

Además, los inventores descubrieron sorprendentemente que un tratamiento con ácido del material que contiene carbonato de calcio puede mejorar adicionalmente la adsorción de los polímeros peine a las partículas de material que contiene carbonato de calcio.

En el significado de la presente invención, un polímero peine se define como un polímero con forma de peine que forma una subclase de polímeros ramificados. Los polímeros peine son polímeros compuestos por macromoléculas peine que comprenden una cadena principal, también denominada estructura principal, con múltiples puntos de ramificación trifuncionales de cada uno de los cuales emana una cadena lateral lineal y asemejándose así a una conformación de tipo peine en la proyección plana (véase IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (el "Gold Book")).

Por ejemplo, el al menos un polímero peine puede ser un polímero peine exacto, un polímero peine regular o un polímero peine doble. Un polímero peine exacto se define como un polímero peine en el que las posiciones de las ramificaciones se conocen. Un polímero peine regular se define como un polímero peine en el que las subcadenas entre los puntos de ramificación de la cadena principal y las subcadenas terminales de la cadena principal son idénticas con respecto a la constitución y el grado de polimerización, y las cadenas laterales son idénticas con respecto a la constitución y el grado de polimerización. Un doble polímero peine se define como un polímero peine con una estructura principal lineal que porta dos clases diferentes de cadenas laterales poliméricas.

Sin embargo, el al menos un polímero peine también puede tener más de dos clases diferentes de cadenas laterales poliméricas. Además, las cadenas laterales pueden comprender residuos cargados catiónica o aniómicamente.

Según una realización preferida, el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 25°C y 90°C, y preferiblemente no tiene un punto de enturbiamiento entre 30°C y 85°C.

El al menos un polímero peine usado en la presente invención tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g, es decir, es un polímero peine cargado aniómicamente.

El término "cargado aniómicamente" tal como se usa en la presente invención debe entenderse que significa que el polímero peine tiene una carga total o neta que es negativa, es decir, la suma de todas las cargas positivas y negativas es negativa. En otras palabras, el polímero debe presentar un exceso de grupos funcionales o residuos cargados aniómicamente. Esto significa que el polímero peine cargado aniómicamente de la presente invención puede comprender grupos funcionales o residuos cargados tanto positiva como negativamente, es decir, grupos funcionales o residuos catiónicos y aniónicos, siempre que la carga total o neta sea negativa, es decir, el polímero peine es aniónico. Por ejemplo, el polímero peine cargado aniómicamente puede comprender solamente grupos funcionales o residuos cargados aniómicamente o puede comprender grupos funcionales o residuos cargados aniónica y catiónicamente, y por tanto puede tener un carácter anfótero.

Según una realización preferida, el al menos un polímero peine tiene una carga negativa específica de desde -10 hasta -500 C/g a pH 8, preferiblemente desde -10 C/g hasta -300 C/g a pH 8, y más preferiblemente desde -10 C/g hasta -100 C/g a pH 8.

5 Según otra realización, el al menos un polímero peine tiene una viscosidad intrínseca de entre 5 y 100 ml/g, preferiblemente entre 7 y 80 ml/g, y lo más preferiblemente entre 8 y 20 ml/g tal como se determina mediante el método descrito en los ejemplos.

10 Según una realización, la cadena principal del al menos un polímero peine cargado aniónicamente puede comprender copolímeros de ácidos mono- o dicarbónicos insaturados u otros ácidos, ésteres de ácido carbónico insaturados, amidas de ácido carbónico insaturadas, ésteres alílicos o vinil éteres. Alternativamente, la cadena principal del polímero peine cargado aniónicamente puede ser un grupo carboxilo que contiene polímero derivado de polisacárido u otro grupo ácido que contiene polímero derivado de polisacárido, preferiblemente carboximetilcelulosa.

15 Las cadenas laterales del polímero peine cargado aniónicamente pueden comprender compuestos que contienen epóxido polimerizados, tales como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno, óxido de fenil-etileno, etc. Se prefiere que las cadenas laterales de poliéter comprendan poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno) o un copolímero mixto que comprende óxido de etileno y óxido de propileno y tienen en su extremo libre un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 40 átomos de carbono, siendo de cadena lineal, ramificada o cíclica, preferiblemente un grupo alquilo de cadena lineal que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono.

20 El al menos un polímero peine cargado aniónicamente usado según la presente invención puede obtenerse mediante la copolimerización de ácidos mono o dicarbónicos insaturados con ésteres de ácido carbónico insaturados, amidas de ácido carbónico insaturadas, alil éteres o vinil éteres, donde los ácidos carbónicos pueden estar presentes en la forma de los ácidos libres y/o en la forma de las sales de los mismos. Alternativamente, el polímero peine cargado aniónicamente puede producirse por medio de reacciones análogas de polímeros, donde un polímero que comprende grupos carboxilo o bien latentes o bien libres se hace reaccionar con uno o más compuestos que comprenden funciones amina o hidroxilo en condiciones que promueven la amidación parcial o, tal como puede ser el caso, la esterificación de los grupos carboxilo.

25 Tales polímeros peine cargados aniónicamente pueden tener una viscosidad intrínseca de entre 5 y 100 ml/g, preferiblemente entre 7 y 80 ml/g y lo más preferiblemente entre 8 y 20 ml/g tal como se determina mediante el método descrito en los ejemplos. Los grupos ácido carbónico u otros grupos ácidos en el polímero pueden neutralizarse parcial o completamente mediante metales alcalinos o metales alcalinotérreos o sales de otros iones de metales de electrones de dos o tres valencias, iones amonio, grupos amonio orgánico o mezclas de los mismos.

30 Los polímeros peine que pueden usarse en la presente invención se describen en los documentos US 2009/0199741 A1, US 6.387.176 B1, EP 1136508 A1, EP 1138697 A1, EP 1189955 A1 y EP 0736553 A1. Estos documentos dan a conocer procedimientos para producir polímero peine cargado aniónicamente así como también su uso en aglutinantes a base de minerales tales como cemento. Los polímeros peine cargados aniónicamente también se describen en el folleto del producto "SIKA ViscoCrete<sup>®</sup>, selbstverdickender Beton SCC" disponible en el sitio web [www.sika.com](http://www.sika.com).

35 Los polímeros sintéticos con carga aniónica en la estructura principal y las cadenas laterales no cargadas como agente dispersante para cargas y pigmentos están disponibles con el nombre comercial MelPers<sup>®</sup> de BASF, Alemania. Los grupos de anclaje con carácter aniónico y estérico en dichos polímeros sintéticos conducen a efectos que puede describirse que siguen un mecanismo de dispersión electroestérico. Estos agentes dispersantes se usan, preferiblemente, en sistemas sólidos a escala nanométrica.

40 El documento EP 1 761 609 B1 describe un dispersante de copolímero ramificado en forma de peine que tiene una estructura principal de polímero que contiene ácido acrílico y cadenas laterales de poli-(óxido de etileno – óxido de propileno). El peso molecular de este aditivo es de 90000 g/mol, el peso molecular de la cadena lateral de poli(óxido de alquilen) es de 3000 g/mol, y la razón de óxido de etileno/óxido de propileno es de 66,8/28,7.

45 El documento US 2011/031652 A1 describe un copolímero a base de peine disponible comercialmente que es un polímero de ácido acrílico etoxilado como dispersante para yeso. Otros ejemplos de dichos polímeros peine pueden encontrarse en el documento WO 2011/028817 A1.

50 En estos documentos, no se hace mención alguna al uso de tales polímeros para mejorar la estabilidad reológica bajo temperatura aumentada de una suspensión acuosa que comprende un material que contiene carbonato de calcio. Por el contrario, estos documentos se refieren, en gran parte, a la preparación de hormigón y yeso. Por tanto, los inventores se sorprendieron mucho cuando descubrieron que tales polímeros peine específicos pueden usarse

para producir una suspensión acuosa de un material que contiene carbonato de calcio a temperaturas bajas y elevadas y, adicionalmente, pueden usarse para estabilizar la viscosidad de una suspensión de este tipo a altas temperaturas, por ejemplo, a temperaturas de entre 65 y 105°C.

- 5 Según la presente invención, la expresión “al menos un” polímero peine significa que uno o más polímeros peine pueden estar presentes en la suspensión acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio. Según una realización, sólo un polímero peine está presente en la suspensión acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio. Según otra realización, una mezcla de al menos dos polímeros peine está presente en la suspensión acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio.

La suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada

- 10 La suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada según la presente invención comprende un material que contiene carbonato de calcio tal como se definió anteriormente y al menos un polímero peine tal como se definió anteriormente. La viscosidad de la suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.

- 15 Es ventajoso proporcionar suspensiones acuosas con una baja viscosidad. Idealmente, la viscosidad de la suspensión acuosa está por debajo de 1000 mPa·s, puesto que a valores por encima de 1000 mPa·s existe un alto riesgo de bloquear y dañar las unidades de producción, tales como las unidades de trituración. Sin embargo, tal como ya se explicó anteriormente, es importante además que la viscosidad esté por debajo de 1000 mPa·s no sólo a temperatura ambiente, es decir a 20°C ±2°C, sino también a temperaturas superiores puesto que la industria hoy en día tiene que enfrentarse con el problema de producir material que contiene carbonato de calcio industrialmente por molienda y dispersión y, por tanto, la suspensión se calienta mucho debido a la energía inducida por cizalladura por las trituradoras y dispersadoras.

- 20 Según una realización, la viscosidad de la suspensión es de entre 25 y 800 mPa·s medida a 20°C y a 90°C, preferiblemente entre 30 y 500 mPa·s medida a 20°C y a 90°C y lo más preferiblemente entre 35 y 300 mPa·s medida a 20°C y a 90°C. Preferiblemente, la viscosidad se mide mediante un sistema de medición de cilindro coaxial, por ejemplo, mediante un reómetro Physica MCR 300 (Paar Physica), por ejemplo, equipado con una celda de control de temperatura de medición TEZ 150 P-C y un sistema de medición de cilindro coaxial CC 27 a una velocidad rotacional constante de 100 l/min.

- 25 Según una realización preferida, el polímero peine según la presente invención está presente en una cantidad tal que la suspensión acuosa obtenida tiene una viscosidad de entre 25 y 800 mPa·s medida a 20°C y a 90°C, preferiblemente entre 30 y 500 mPa·s medida a 20°C y a 90°C y lo más preferiblemente entre 35 y 300 mPa·s medida a 20°C y a 90°C. Preferiblemente, la viscosidad se mide mediante un sistema de medición de cilindro coaxial, por ejemplo, mediante un reómetro Physica MCR 300 (Paar Physica), por ejemplo, equipado con una celda de control de temperatura de medición TEZ 150 P-C y un sistema de medición de cilindro coaxial CC 27 a una velocidad rotacional constante de 100 l/min.

- 30 Según una realización, la suspensión acuosa consiste en un material que contiene carbonato de calcio y al menos un polímero peine, donde la viscosidad específica del al menos un polímero peine medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C a la misma concentración en una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , donde el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5, el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua tal como se describe en la parte experimental (medición de turbidez), y el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g a pH 8.

- 35 Según una realización, la suspensión acuosa según la presente invención es una suspensión acuosa que contiene un alto contenido en sólidos, por ejemplo una suspensión que tiene un contenido en sólidos de al menos el 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa. Según una realización preferida, la suspensión acuosa según la presente invención tiene un contenido en sólidos de desde el 45 hasta el 82% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 78% en peso y más preferiblemente desde el 70 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa.

- 40 Según una realización, la suspensión acuosa según la presente invención tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 10. Según una realización preferida, no es necesario ningún ajuste del pH de la suspensión acuosa según la presente invención. Según otra realización, el pH de la suspensión acuosa según la presente invención se ajusta mediante un ácido y/o una base a un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 10. Posibles bases para ajustar el pH son, por ejemplo, NaOH y compuestos de amina tales como amonio, trimetilamina o trietilamina. Posibles ácidos para ajustar el pH son, por ejemplo, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido

arsénico y ácido yódico. Preferiblemente, los ácidos para regular el pH son ácidos débiles, como por ejemplo ácido cítrico, que tiene un valor de  $pK_a$  por encima de cero.

5 Según una realización, el polímero peine está presente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3,0% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2,0% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,25 hasta el 1,5% en peso o desde el 0,5 hasta el 1,25% en peso.

Según otra realización, la suspensión acuosa según la presente invención no contiene un aditivo, por ejemplo un dispersante, que tiene una carga específica de más de -500 C/g a pH 8.

10 Según otra realización de la presente invención, la viscosidad de la suspensión acuosa obtenida a 40°C es igual o superior a la viscosidad a 90°C de la misma suspensión.

15 Según otra realización de la presente invención, la suspensión acuosa tiene una estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada durante al menos 30 min, preferiblemente durante al menos 1 h, más preferiblemente durante al menos 12 h, incluso más preferiblemente durante al menos 24 h y lo más preferiblemente durante al menos 1 semana. Por ejemplo, la viscosidad de la suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y 90°C durante al menos 30 min, preferiblemente durante al menos 1 h, más preferiblemente durante al menos 12 h, incluso más preferiblemente durante al menos 24 h y lo más preferiblemente durante al menos 1 semana. La suspensión acuosa también puede tener una estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada durante al menos 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 8 h, 10 h, 16 h, 20 h, 24 h, 2 días, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días, 2 semanas, 3 semanas, 1 mes o 6 meses.

20 Método para producir la suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada

Se proporciona un método para producir una suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada que comprende las etapas de,

a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio,

b) proporcionar agua,

25 c) proporcionar al menos un polímero peine,

en el que la viscosidad específica del al menos un polímero peine medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C en una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , en el que el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5,

el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua, y

30 el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g a pH 8,

d) mezclar el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con el agua de la etapa b),

e) mezclar el al menos un polímero peine de la etapa c) con el material que contiene carbonato de calcio antes y/o durante y/o después de la etapa d),

35 en el que el al menos un polímero peine se añade en una cantidad tal que la viscosidad de la suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.

Según la etapa d) del método, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se mezcla con el agua de la etapa b).

Según la etapa e) del método, el al menos un polímero peine de la etapa c) se mezcla con el material que contiene carbonato de calcio antes y/o durante y/o después de la etapa d).

40 Según una realización de la presente invención, el al menos un polímero peine de la etapa c) se mezcla, en una primera etapa, con el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a), y luego, en una segunda etapa con el agua de la etapa b).

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el al menos un polímero peine de la etapa c) se mezcla con el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a).

Según otra realización de la presente invención, el al menos un polímero peine de la etapa c) se mezcla, en una primera etapa, con el agua de la etapa b), y luego la disolución obtenida se mezcla con el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a).

5 Según otra realización de la presente invención, el al menos un polímero peine de la etapa c) y el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se mezclan en una etapa con el agua de la etapa b).

Según una realización a modo de ejemplo, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) contiene un carbonato de calcio triturado que se obtiene mediante trituración en húmedo de un material que contiene carbonato de calcio y la etapa e) se lleva a cabo antes y/o durante y/o después de la trituración en húmedo del material que contiene carbonato de calcio.

10 La etapa de mezclado puede llevarse a cabo en condiciones de mezclado y/o homogeneización y/o división de partículas. El experto en la técnica adaptará estas condiciones de mezclado y/o homogeneización tales como la velocidad de mezclado y temperatura según su equipo de procesamiento. Por ejemplo, el mezclado y la homogeneización pueden tener lugar por medio de un mezclador de reja de arado. Los mezcladores de reja de arado funcionan mediante el principio de un lecho fluidizado producido mecánicamente. Las cuchillas de los mezcladores de reja de arado rotan cerca de la pared interior de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla hacia afuera del lecho del producto y al interior del espacio de mezclado abierto. El lecho fluidizado producido mecánicamente garantiza un mezclado intenso de lotes incluso grandes en un tiempo muy corto. Se usan troceadores y/o dispersadores para dispersar los grumos en una operación en seco. El equipo que puede usarse en el proceso de la invención está disponible, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania.

20 Según una realización de la presente invención, el mezclado se lleva a cabo usando una mezcladora de lecho fluidizado o mezclador de reja de arado.

25 Según otra realización de la presente invención, el mezclado se lleva a cabo en un dispositivo de molienda, preferiblemente en un molino de bolas, preferiblemente en combinación con un dispositivo de ciclón que recircula los aglomerados y/o agregados formados durante el mezclado de nuevo 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 pequeñas o más grandes basándose en la gravedad.

30 Según una realización a modo de ejemplo, las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio formadas durante las etapas del método d) y/o e) se dividen en partículas más pequeñas. El término "dividir" tal como se usa en la presente invención significa que las partículas se separan en partículas más pequeñas. Esto puede realizarse por trituración, por ejemplo usando un molino de bolas, un molino de martillo, un molino de barras, un molino vibrador, una trituradora de rodillo, un molino de impacto centrífugo, un molino de cuentas vertical, un molino de abrasión, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglutinador o una cortadora de cuchilla. Sin embargo, puede usarse cualquier otro dispositivo que pueda dividir las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio formadas durante las etapas del método d) y/o e) en partículas más pequeñas.

40 El mezclado puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, es decir a  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , o a otras temperaturas. Según una realización, el mezclado se lleva a cabo a una temperatura de desde 5 hasta  $140^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente desde 10 hasta  $110^{\circ}\text{C}$  y lo más preferiblemente desde  $20^{\circ}\text{C}$  hasta  $105^{\circ}\text{C}$ , o a otras temperaturas. Según otra realización de la invención, el mezclado se lleva a cabo a altas temperaturas desde  $70^{\circ}\text{C}$  hasta  $105^{\circ}\text{C}$ . Puede introducirse calor mediante cizalladura interna o mediante una fuente externa o una combinación de los mismos.

Según otra realización de la invención, el agua de la etapa b) se precalienta antes de mezclarse con el material que contiene carbonato de calcio en la etapa d).

45 Según una realización de la presente invención, el mezclado se lleva a cabo durante al menos 1 s, preferiblemente 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.

50 Según una realización opcional de la presente invención, el método comprende la etapa adicional de calentar la mezcla de la etapa d) y/o e) entre  $50^{\circ}\text{C}$  y  $120^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente entre  $60^{\circ}\text{C}$  y  $110^{\circ}\text{C}$  y lo más preferiblemente entre  $70^{\circ}\text{C}$  y  $105^{\circ}\text{C}$  durante y/o después de la etapa d) y/o e), por ejemplo, mediante el uso de cizalladura interna o mediante una fuente externa o una combinación de los mismos.

El contenido en sólidos de la suspensión acuosa obtenida mediante el método de la invención puede ajustarse mediante los métodos conocidos por el experto en la técnica. Para ajustar el contenido en sólidos de una suspensión acuosa que comprende material mineral, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente mediante un

- 5 proceso de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente mediante un proceso de filtración tal como nanofiltración o un proceso de separación térmica tal como un proceso de evaporación. Alternativamente, puede añadirse agua al material mineral sólido hasta que se obtenga el contenido en sólidos deseado. Adicional o alternativamente, puede añadirse una suspensión que tiene un contenido inferior apropiado de partículas sólidas al material particulado de la suspensión mezclada hasta que se obtenga el contenido en sólidos deseado.
- 10 Según una realización preferida de la presente invención, el contenido en sólidos de la suspensión mezclada obtenida mediante el método de la presente invención se ajusta a un contenido en sólidos alto de modo que sea de desde el 45 hasta el 82% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 78% en peso, más preferiblemente desde el 70 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa. Según una realización, la etapa de concentración ascendente puede llevarse a cabo durante y/o después de la etapa e).
- 15 Según otra realización opcional de la presente invención, el método comprende la etapa adicional de calentar la mezcla de la etapa d) y/o e) entre 50°C y 120°C, preferiblemente entre 60°C y 110°C y lo más preferiblemente entre 70°C y 105°C durante y/o después de la etapa d) y/o e), y adicionalmente, la mezcla de la etapa d) y/o e) se concentra y/o se tritura durante el calentamiento. El calentamiento puede llevarse a cabo mediante el uso de cizalladura interna o mediante una fuente externa o una combinación de los mismos. La concentración ascendente puede llevarse a cabo mediante los métodos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, mediante un proceso de filtración, centrifugación o separación térmica. La trituración puede llevarse a cabo mediante los métodos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo usando un molino de bolas, un molino de martillo, un molino de barras, un molino vibrador, una trituradora de rodillo, un molino de impacto centrífugo, un molino de cuentas vertical, un molino de abrasión, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglutinador o una cortadora de cuchilla.
- 20 Según una realización preferida, no se añade dispersante alguno a la suspensión acuosa en la etapa d).
- 25 Según una realización, después de las etapas de mezclado d) y/o e) la suspensión acuosa tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11 y lo más preferiblemente desde 8,5 hasta 10.
- 30 Según una realización preferida, el al menos un polímero peine se añade en la etapa e) del método en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3,0% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2,0% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,25 hasta el 1,5% en peso o desde el 0,5 hasta el 1,25% en peso.
- 35 Según una realización, el al menos un polímero peine se añade en la etapa e) del método en una cantidad tal que la suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio obtenida tiene una viscosidad de entre 25 y 800 mPa·s medida a 20°C y a 90°C, preferiblemente entre 30 y 500 mPa·s a 20°C y a 90°C y lo más preferiblemente entre 35 y 300 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.
- 40 Según una realización no se añade aditivo alguno, por ejemplo dispersante, que tiene una carga específica de más de -500 C/g a pH 8 a la suspensión acuosa.
- 45 Según otra realización de la presente invención, la suspensión acuosa se usa en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimientos, hormigón y/o agricultura, donde preferiblemente la suspensión acuosa se usa en un proceso de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel para cigarrillos, cartón y/o recubrimiento, o como soporte para rotograbado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración, o la suspensión acuosa se usa para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de hojas de plantas.
- 50 Según otra realización de la presente invención, se proporciona un método para producir partículas compuestas que comprende las etapas a) a e) según el método de la invención para producir una suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada, y una etapa adicional f) de secado de la suspensión obtenida. La suspensión de la presente invención puede secarse, por ejemplo, térmicamente, por ejemplo por medio de un secador por pulverización o un microondas o en un horno, o mecánicamente, por ejemplo por filtración, o reduciendo el contenido en agua. Debido a su estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada, las suspensiones acuosas de la presente invención pueden ser secarse por secado por pulverización a temperaturas altas, por ejemplo a temperaturas de más de 60°C, e incluso a un contenido en sólidos elevado, por ejemplo a un contenido en sólidos de más del 45% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa. Las partículas compuestas que comprenden material que contiene carbonato de calcio y al menos un polímero peine pueden obtenerse mediante un método de este tipo. A continuación, las partículas compuestas pueden mezclarse con agua nuevamente. Las partículas compuestas producidas mediante el método de la invención muestran sensibilidad
- 55 reducida al calor cuando se redispersan en agua.

Según otra realización de la presente invención, las partículas compuestas que pueden obtenerse secando la suspensión en una etapa adicional f) se usan en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimientos, hormigón y/o agricultura, donde preferiblemente las partículas compuestas se usan en un proceso de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel para cigarrillos, cartón y/o recubrimiento, o como soporte para rotograbado y/o para impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración, o las partículas compuestas se usan para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de hojas de plantas.

El alcance e interés de la invención se entenderá mejor basándose en los siguientes ejemplos que pretenden ilustrar determinadas realizaciones de la invención y no son limitativos.

## 10 Ejemplos

### 1. Métodos de medición

#### Medición del pH

Se midió el pH a 25°C usando un medidor de pH Seven Easy de Mettler Toledo y un electrodo de pH InLab® Expert Pro de Mettler Toledo. Se realizó en primer lugar una calibración de tres puntos (según el método de segmentos) del instrumento usando disoluciones tampón disponibles comercialmente que tienen valores de pH de 4, 7 y 10 a 20°C (de Aldrich). Los valores de pH notificados eran los valores de punto de referencia detectados mediante el instrumento (el punto de referencia fue cuando la señal medida difiere en menos de 0,1 mV del promedio a lo largo de los últimos 6 segundos).

#### Distribución del tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro < X) y mediana del diámetro de grano en peso ( $d_{50}$ ) de material particulado

Se determinaron la mediana del diámetro de grano en peso y la distribución de la masa del diámetro de grano de un material particulado por medio del método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realizó con un instrumento Sedigraph™ 5120.

El método y el instrumento los conoce el experto en la técnica y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. Se llevó a cabo la medición en una disolución acuosa del 0,1% en peso de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Se dispersaron las muestras usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

#### Sólidos en peso (% en peso) de un material en suspensión

Se determinaron los sólidos en peso dividiendo el peso del material sólido entre el peso total de la suspensión acuosa. El contenido de los sólidos en peso se determinó usando un instrumento Moisture Analyser MJ 33, Mettler Toledo.

#### Medición de la superficie específica (BET)

Se determinó el área de superficie específica (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) de la carga mineral usando nitrógeno y el método BET, que conoce bien el experto en la técnica (norma ISO 9277:1995). El área de superficie total (en  $\text{m}^2$ ) de la carga mineral se obtuvo luego mediante la multiplicación del área de superficie específica y la masa (en g) de la carga mineral. El método y el instrumento los conoce el experto en la técnica y se usan comúnmente para determinar la superficie específica de cargas y pigmentos.

#### Carga específica (C/g)

La demanda de polímero catiónico que se necesita para lograr un valor de carga de cero se midió usando el valorador Mettler DL 77 y el detector Mütec PCD-02 por medio del método de valoración catiónica. El reactivo catiónico era N/200 (0,005 N) metil glicol quitosano (quitosano), y el reactivo aniónico era N/400 (0,0025 N) K-poli(sulfato de vinilo) (KPVS), ambos comercializados por WAKO Chemicals GmbH.

Si era necesario, se ajustó la muestra a pH  $8,0 \pm 0,1$  con NaOH (0,1 M) antes de la medición.

Puesto que la experiencia mostró que la primera valoración no es correcta, se prepararon en primer lugar 10 ml de agua en el detector seguido por la adición de 0,5 ml de KPVS. A continuación, se realizó la valoración con quitosano hasta que está nuevamente apenas después del punto de equivalencia. Posteriormente, se iniciaron las mediciones. Se usaron entre 0,5 y 2,0 ml de reactivo 0,005 molar durante la valoración para obtener valores reproducibles.

- 5 Para evitar una rápida sedimentación, se extrajo la muestra bajo agitación, por medio de una jeringa tarada. Entonces se enjuagó el contenido de la jeringa en el recipiente de la muestra por medio de agua destilada. A continuación, se llenó el detector con agua destilada hasta el borde inferior y se insertó el émbolo cuidadosamente. Posteriormente, se puso la disolución de valoración catiónica en el valorador Memotitrator y se fijó la parte superior de la bureta al detector garantizando que no entre en contacto con el detector o el líquido. Después de cada valoración, se verificó el desarrollo de la valoración con la ayuda de la curva de valoración.

Cálculo de la carga electroquímica:

$$\text{Carga } [\mu\text{Val/g}] = \frac{V \cdot c \cdot z \cdot t}{E \cdot F} \cdot K$$

donde

- 10  $K = + 1.000$

$V$ : Consumo de quitosano [ml]

$c$ : Concentración de quitosano [mol/l]

$t$ : Factor de valoración de quitosano

$E$ : Cantidad en peso [g]

- 15  $F$ : Fracción en masa de sólidos [g/g]

$z$ : Valencia (número de equivalencia)

El valor de la carga obtenida de  $\mu\text{Val/g}$  se convirtió en C/g mediante la multiplicación con la constante Faraday tal como sigue:

$$[\text{C/g}] = [\mu\text{Val/g}] \cdot 0,096485.$$

- 20 Medición de la conductividad eléctrica

Se midió la conductividad de una suspensión a 25°C usando un instrumento Seven Multi de Mettler Toledo equipado con la correspondiente unidad de expansión de conductividad de Mettler Toledo y una sonda de conductividad InLab<sup>®</sup>730 de Mettler Toledo, seguido directamente por agitación de esta suspensión a 1500 rpm usando el agitador de disco de dientes Pendraulik.

- 25 En primer lugar, se calibró el instrumento en el intervalo de conductividad relevante usando disoluciones de calibración de la conductividad disponibles comercialmente de Mettler Toledo. Se corrigió automáticamente la influencia de la temperatura sobre la conductividad mediante el modo de corrección lineal.

- 30 Las conductividades medidas se notifican para la temperatura de referencia de 25°C. Los valores de conductividad notificados fueron los valores de punto de referencia detectados por el instrumento (el punto de referencia fue cuando la conductividad medida difería en menos del 0,4% del promedio a lo largo de los últimos 6 segundos).

#### Viscosidad Brookfield

- 35 Se midió la viscosidad Brookfield después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro RVT modelo Brookfield<sup>™</sup> a una temperatura de 20°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ), y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo de disco apropiado de desde n.º 1 hasta 5. En los siguientes ejemplos, se midió la viscosidad Brookfield durante y después de la adición del polímero a las suspensiones acuosas para determinar la cantidad de polímero realmente necesario para obtener una viscosidad Brookfield dentro de un intervalo definido.

#### Viscosidad intrínseca

- 40 Se determinó la viscosidad intrínseca mediante un sistema Schott AVS 350. Las muestras se disolvieron en una disolución acuosa de NaCl 0,2 mol/l, ajustada a pH 10 usando NaOH. Se realizaron las mediciones a 25°C con un tipo capilar 0a y se corrigieron usando la corrección de Hagenbach.

Viscosidad dinámica a diferentes temperaturas

Se midió la viscosidad con un reómetro Physica MCR 300 (Paar Physica) equipado con la celda de control de temperatura de medición TEZ 150 P-C y el sistema de medición CC27 de cilindro coaxial. Los valores de viscosidad notificados se midieron a una velocidad rotacional constante de 100 l/min. La temperatura se cambió manualmente.

- 5 La temperatura se mantuvo constante dentro de una precisión estimada de  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . La medición de la viscosidad se inició una vez que la temperatura era estable. Para una temperatura específica el valor de viscosidad notificado era el promedio de 10 puntos de medición (6 s/punto de medición). La temperatura se varió entre  $20^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$ . Para evitar la evaporación, se cubrió la superficie de la suspensión con una capa delgada de nonano (número de artículo de Aldrich: N29406). En los siguientes ejemplos, se determinó la viscosidad dinámica con dicho reómetro Physica MCR 300 a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, especialmente a temperaturas de  $40$ ,  $60$  y  $90^\circ\text{C}$ .

Viscosidad específica y diferencia de viscosidad específica

El término “viscosidad específica” en el significado de la presente invención se define como la diferencia de la viscosidad relativa menos 1:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

- 15 La viscosidad relativa tal como se usa en esta invención es el cociente de la viscosidad de la disolución y la viscosidad del disolvente:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

donde la viscosidad del disolvente  $\eta_0$  se define como la viscosidad del disolvente puro y la viscosidad de la disolución  $\eta$  se define como la viscosidad del polímero peine disuelto en el disolvente puro.

- 20 Sin embargo, para determinar la viscosidad relativa es suficiente medir el tiempo de elución  $t$  (de la disolución) y  $t_0$  (del disolvente) a una temperatura dada si las condiciones límite son constantes. Por tanto, la viscosidad relativa puede definirse como

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

y, por tanto, la viscosidad específica puede definirse como:

- 25 
$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1$$

El término “diferencia de viscosidad específica” en el significado de la presente invención se define como la diferencia de las viscosidades específicas medidas a  $70^\circ\text{C}$  y a  $20^\circ\text{C}$ .

$$\Delta\eta_{sp} = \eta_{sp70^\circ\text{C}} - \eta_{sp20^\circ\text{C}}$$

- 30 La viscosidad específica del polímero se obtuvo a partir de una disolución de polímero acuosa con una concentración de polímero de  $45 \text{ g/l}$  en agua. El tiempo de elución  $t$  y  $t_0$  se midió a  $20^\circ\text{C}$  y a  $70^\circ\text{C}$  y  $\eta_{sp}$  y  $\Delta\eta_{sp}$  se calcularon según las fórmulas mencionadas anteriormente.

Se determinó la viscosidad específica mediante un sistema Schott AVS 350. Las muestras se disolvieron en una disolución acuosa de  $\text{NaCl}$   $0,2 \text{ mol/l}$ , se ajustaron a  $\text{pH}$   $10$  usando  $\text{NaOH}$ . Se realizaron las mediciones a  $25^\circ\text{C}$  con un tipo capilar  $0a$  y se corrigieron usando la corrección de Hagenbach.

- 35 Medición de turbidez (punto de enturbiamiento)

Se midió el punto de turbidez o enturbiamiento de una disolución de polímero en una disolución acuosa de NaCl 0,2 mol/l ajustada a pH 10 con NaOH. La concentración de polímero era de 45 g/l.

5 Se cargaron 10 ml de disolución en un tubo de ensayo de 20 ml que se cierra en la parte superior con papel de aluminio. Se sumergieron 2/3 de la longitud del tubo de ensayo en un baño de aceite y se ajustó la temperatura. Una vez que se alcanzó la temperatura objetivo, se mantuvo la temperatura a un nivel constante durante al menos 15 minutos. Después de los 15 minutos, se retiró el tubo de ensayo del baño de aceite y se evaluó inmediatamente de manera visual la turbidez. La temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente en etapas de 10°C desde 40°C hasta 100°C.

10 Se evaluó la turbidez a simple vista. Sin punto de turbidez o enturbiamiento significa que la disolución de polímero permanece clara y transparente.

2. Aditivos

Polímero A (comparativo):

MelPers 0045, disponible de BASF, Alemania.

Carga específica: - 49 C/g medida a pH 5,9 y - 69 C/g medida a pH 8.

15 Viscosidad intrínseca: 25,6 ml/g.

Polímero B (de la invención):

MelPers 4343, disponible de BASF, Alemania.

Carga específica: - 92 C/g medida a pH 8.

Viscosidad intrínseca: 12,5 ml/g.

20 Polímero C (de la invención):

MelPers 2450, disponible de BASF, Alemania.

Carga específica: - 97 C/g medida a pH 8.

Viscosidad intrínseca: 10,9 ml/g.

Polímero D (comparativo):

25 Poliacrilato de sodio/magnesio descrito en el documento US 4.868.228.

Carga específica: - 931 C/g medida a pH 8.

PM = 6 000 g/mol (polidispersidad: 2,6).

Viscosidad intrínseca: 6,8 ml/g.

Las viscosidades específicas de los polímeros A a D en función de la temperatura se muestran en la figura 1.

30 Tabla 1: Propiedades (valor absoluto de la diferencia de viscosidad específica así como también el punto de enturbiamiento) de los polímeros A al D

Polímero	Valor absoluto de la diferencia de viscosidad específica $\Delta\eta_{sp}$	Punto de enturbiamiento
A (MelPers 0045)	0,810	No*
B (MelPers 4343)	0,385	No*

Polímero	Valor absoluto de la diferencia de viscosidad específica $\Delta\eta_{sp}$	Punto de enturbiamiento
C (MelPers 2450)	0,200	No*
D	0,11	No*
* Sin punto de enturbiamiento significa que no se observa punto de enturbiamiento (no hay turbidez) entre 20°C y 95°C		

### 3. Ejemplos

#### Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

5 Se obtuvo un carbonato de calcio natural de origen noruego mediante trituración en seco de manera autógena, en primer lugar, por medio de un molino de martillo, de rocas de carbonato de calcio de 10 a 300 mm hasta una finura correspondiente a un valor  $d_{50}$  de entre 42 y 48  $\mu\text{m}$ , y posteriormente mediante trituración en húmedo de este producto triturado en seco a de 30 a 35°C en agua en un molino de abrasión vertical de 1,4 litros (Dynomill) a un contenido en sólidos en peso de entre el 72 y el 73% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, hasta que el 98% de las partículas tenía un diámetro por debajo de 2,7  $\mu\text{m}$ , el 90% tenía un diámetro por debajo de 2  $\mu\text{m}$  y  $d_{50}$  equivale a 0,80  $\mu\text{m}$ . Durante los procesos de trituración, se añadió el 0,70% en peso, basándose en el peso total de sólidos en la suspensión, de polímero A para obtener una viscosidad Brookfield de entre 100 y 500 mPa·s.

10 La viscosidad de la suspensión en función de la temperatura se muestra en la tabla a continuación. La viscosidad de la suspensión fue disminuyendo con el aumento de la temperatura.

Tabla 2: Viscosidades de la suspensión del ejemplo 1 a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Viscosidad de la suspensión [mPa·s]
40	73
60	95
90	> 1000 (no medible)

15

#### Ejemplo 2 (ejemplo de la invención)

20 Se obtuvo un carbonato de calcio natural de origen noruego mediante trituración en seco de manera autógena, en primer lugar, mediante un molino de martillo, de rocas de carbonato de calcio de 10 a 300 mm hasta una finura correspondiente a un valor  $d_{50}$  de entre 42 y 48  $\mu\text{m}$ , y posteriormente mediante trituración en húmedo de este producto triturado en seco a de 52 a 58°C en agua en un molino de abrasión vertical de 1,4 litros (Dynomill) a un contenido en sólidos en peso de entre el 75 y el 76% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, hasta que el 98% de las partículas tenía un diámetro por debajo de 2,9  $\mu\text{m}$ , el 89% tenía un diámetro por debajo de 2  $\mu\text{m}$  y  $d_{50}$  equivale a 0,79  $\mu\text{m}$ . Durante los procesos de trituración, se añadió el 0,6% en peso, basándose en el peso total de sólidos en la suspensión, de polímero B para obtener una viscosidad Brookfield de entre 200 y 300 mPa·s. La suspensión final tenía un contenido en sólidos del 75,6% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, a pH de 8,6, una conductividad de 550  $\mu\text{S/cm}$  y una viscosidad Brookfield (100 rpm; 5 s/60 s/120 s) de 238/241/246 mPa·s.

25

La viscosidad de la suspensión en función de la temperatura se muestra en la tabla a continuación. La viscosidad de la suspensión fue disminuyendo con el aumento de la temperatura.

30 Tabla 3: Viscosidades de la suspensión del ejemplo 2 a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Viscosidad de la suspensión [mPa·s]
40	240
60	178
90	131

### Ejemplo 3 (ejemplo de la invención)

5 Se obtuvo un carbonato de calcio natural de origen noruego mediante trituración en seco de manera autógena, en primer lugar, mediante un molino de martillo, de rocas de carbonato de calcio de 10 a 300 mm hasta una finura correspondiente a un valor  $d_{50}$  de entre 42 y 48  $\mu\text{m}$ , y posteriormente mediante trituración en húmedo de este producto triturado en seco a de 54 hasta 58°C en agua en un molino de abrasión vertical de 1,4 litros (Dynomill) a un contenido en sólidos en peso de entre el 75 y el 76% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, hasta que el 98% de las partículas tenía un diámetro por debajo de 3,05  $\mu\text{m}$ , el 89% tenía un diámetro por debajo de 2  $\mu\text{m}$  y  $d_{50}$  equivale a 0,78  $\mu\text{m}$ . Durante los procesos de trituración, se añadió el 0,94% en peso, basándose en el peso total de sólidos en la suspensión, de polímero C para obtener una viscosidad Brookfield de entre 100 y 200 mPa·s. La suspensión final tenía un contenido en sólidos del 75,6% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, un pH de 8,4, una conductividad de 452  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y una viscosidad Brookfield (100 rpm; 5 s/60 s/120 s) de 162/168/175 mPa·s.

15 La viscosidad de la suspensión en función de la temperatura se muestra en la tabla a continuación. La viscosidad de la suspensión fue disminuyendo con el aumento de la temperatura.

Tabla 4: Viscosidades de la suspensión del ejemplo 3 a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Viscosidad de la suspensión [mPa·s]
40	82
60	53
90	40

### Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

20 Se trituraron en seco de manera autógena (es decir en ausencia de medios de trituración) rocas de mármol de Noruega de la región de Molde, Noruega que tenían un diámetro de 10 - 300, hasta una finura de  $d_{50}$  en el intervalo de 42 - 48  $\mu\text{m}$ .

25 Se trituró en húmedo este mineral al 10 - 15% en peso de contenido en sólidos en agua del grifo en un molino de abrasión vertical (Dynomill) en un modo de recirculación sin añadir aditivos, tales como auxiliares de dispersión y/o trituración hasta una finura tal que el 75% en peso de la partícula tenía un diámetro < 1  $\mu\text{m}$  y el 12% en peso de la partícula tenía un diámetro < 0,2  $\mu\text{m}$ . Después de la trituración, el producto tenía una mediana de diámetro  $d_{50}$  de 0,60  $\mu\text{m}$ .

30 Se prensó en filtro la suspensión mineral obtenida y se redispersó en agua usando ácido fosfórico al 0,15% en peso y polímero A al 0,4% en peso, basándose en el peso total de sólidos en la suspensión. El contenido en sólidos de esta suspensión era del 51% en peso basándose en el peso total de la suspensión.

El mineral obtenido se concentró además de manera ascendente térmicamente en un evaporador que funcionaba a presión ambiental. La suspensión se bombeó a través de un intercambiador de calor que funcionaba a 170°C.

Una vez que la suspensión se calentó hasta temperatura de ebullición, la suspensión se volvió espesa y bloqueó la bomba. El procedimiento de concentración ascendente tuvo que detenerse. Después del enfriamiento hasta

temperatura ambiente, la suspensión tenía una viscosidad Brookfield por debajo de 1000 mPa·s y un contenido en sólidos del 60,2% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

**Ejemplo 5 (ejemplo de la invención)**

5 Se trituraron en seco de manera autógena (es decir, en ausencia de medio de trituración) rocas de mármol de Noruega de la región de Molde, Noruega que tenían un diámetro de 10 - 300 mm hasta una finura de  $d_{50}$  en el intervalo de 42 - 48  $\mu\text{m}$ .

10 Se trituró en húmedo este mineral al 10 - 15% en peso de contenido en sólidos en agua del grifo en un molino de atrición vertical (Dynomill) en un modo de recirculación sin añadir aditivos, tales como auxiliares de dispersión y/o trituración hasta una finura tal que el 75% en peso de la partícula tenía un diámetro  $< 1 \mu\text{m}$  y el 12% en peso de la partícula tenía un diámetro de  $< 0,2 \mu\text{m}$ . Después de la trituración, el producto tenía una mediana de diámetro  $d_{50}$  de 0,60  $\mu\text{m}$ .

Se prensó en filtro la suspensión mineral obtenida y se redispersó en agua del grifo (dureza de 33 fH) usando ácido fosfórico al 0,15% en peso y polímero C al 0,4% en peso, basándose en el peso total de sólidos en la suspensión. El contenido en sólidos de esta suspensión era del 52% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

15 El mineral obtenido se concentró además de manera ascendente térmicamente en un evaporador que funcionaba a presión ambiental. La suspensión se bombeó a través de un intercambiador de calor que funcionaba a 170°C.

Después de 4 h de concentración ascendente térmica, la suspensión tenía un contenido en sólidos del 66,5% en peso y una viscosidad Brookfield (medida a 20°C  $\pm 2^\circ\text{C}$ ; 100 rpm; 60 s) de 420 mPa·s.

**Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)**

20 Se obtuvo un carbonato de calcio natural de origen noruego mediante trituración en seco de manera autógena, en primer lugar, de rocas de carbonato de calcio de 10 a 300 mm hasta una finura correspondiente a un valor  $d_{50}$  de entre 42 y 48  $\mu\text{m}$ , y posteriormente mediante trituración en húmedo de este producto triturado en seco a de 30 a 35°C en agua en un molino de abrasión vertical de 1,4 litros (Dynomill) a un contenido en sólidos en peso de entre el 75 y el 76% en peso, basándose en el peso total de la suspensión, hasta que el 60% en peso de las partículas tenía un diámetro  $< 2 \mu\text{m}$ , el 33% en peso tenía un diámetro de  $< 1 \mu\text{m}$ , el 8% en peso tenía un diámetro  $< 0,2 \mu\text{m}$  y se alcanzó un valor  $d_{50}$  de 1,4  $\mu\text{m}$ .

30 Durante los procesos de trituración, se añadió el 0,45% en peso, basándose en el peso total de sólidos en la suspensión, de polímero D para obtener una viscosidad Brookfield de entre 100 y 500 mPa·s. El 70% en moles de los grupos carboxílicos del polímero D contenía iones sodio como contraiones y el 30% en moles iones calcio. La superficie específica del carbonato de calcio triturado finalmente era de 6,9  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La viscosidad de la suspensión en función de la temperatura se muestra en la tabla a continuación. La viscosidad de la suspensión fue disminuyendo con el aumento de la temperatura.

Tabla 5: Viscosidades de la suspensión del ejemplo 6 a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Viscosidad de la suspensión [mPa·s]
40	40
60	29
90	28

35 Tabla 6: Resultados de la trituración en húmedo

Ejemplo	Polímero	Valor absoluto de la diferencia de la viscosidad específica $\Delta\eta_{sp}$	Punto de enturbiamiento*	Viscosidad de la suspensión a 40°C [mPa·s]	Viscosidad de la suspensión a 90°C [mPa·s]
1 (comparativo)	A	0,810	No	73	> 1000
2 (de la invención)	B	0,385	No	240	131
3 (de la invención)	C	0,200	No	82	40
6 (comparativo)	D	0,11	No	40	28

\* Ningún punto de enturbiamiento significa que no se observa punto de enturbiamiento alguno (sin turbidez) entre 20°C y 95°C

**Tabla 7:** Resultados de la concentración térmica

Ejemplo	Polímero	Valor absoluto de la diferencia de viscosidad específica $\Delta\eta_{sp}$	Punto de enturbiamiento*	Viscosidad de la suspensión a la temperatura de concentración ascendente (~95°C) [mPa·s]
4 (comparativo)	A	0,810	No	> 1000 (bloqueo del equipo)
5 (de la invención)	C	0,200	No	Por debajo de 500

\* Ningún punto de enturbiamiento significa que no se observa punto de enturbiamiento alguno (sin turbidez) entre 20°C y 95°C

- 5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 6, la suspensión del ejemplo comparativo 1 se volvió altamente viscosa cuando se aumentó la temperatura. A una temperatura de 90°C la suspensión tenía una viscosidad de > 1000 mPa·s y, por tanto, habría un alto riesgo de bloqueo y daño de las unidades de producción. Esto se demuestra extraordinariamente mediante la suspensión del ejemplo 4. Una vez calentada la suspensión hasta la temperatura de ebullición, la suspensión se volvió espesa y bloqueó la bomba (véase la tabla 7). El procedimiento de concentración ascendente tuvo que detenerse. Este problema no se observó con las suspensiones de la invención 2, 3 y 5. A diferencia del ejemplo 4, la suspensión de la invención del ejemplo 5 no se volvió espesa y, por tanto, no bloqueó la bomba cuando se calentó hasta la temperatura de ebullición. Incluso después de 4 h, la viscosidad de la suspensión a la temperatura de concentración ascendente de ~95°C estaba por debajo de 500 mPa·s. El ejemplo comparativo 6 parece tener una viscosidad muy baja a primera vista. El valor a 40°C es de 40 mPa·s y a 90°C de 28 mPa·s. Sin embargo, esto está provocado por el hecho de que la carga específica del polímero usado en el ejemplo 6 es de -931 C/g y, por tanto, muy alta. Eso, a su vez, puede provocar desventajas significativas por ejemplo floculación en los colores del recubrimiento.

## REIVINDICACIONES

1. Suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada, que comprende un material que contiene carbonato de calcio, y al menos un polímero peine,
- 5 en la que la viscosidad específica del al menos un polímero peine medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C en una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , en la que el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5,
- el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua, y el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g a pH 8, y
- 10 en la que la viscosidad de la suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.
2. Suspensión acuosa según la reivindicación 1, en la que la cantidad de carbonato de calcio en el material que contiene carbonato de calcio es de al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso, más preferiblemente entre el 97 y el 100% en peso y lo más preferiblemente entre el 98,5 y el 99,95% en peso, basándose en el peso total del material que contiene carbonato de calcio.
- 15 3. Suspensión acuosa según la reivindicación 1 ó 2, en la que el material que contiene carbonato de calcio tiene una mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  de desde 0,1 hasta 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 0,25 hasta 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente desde 0,3 hasta 5  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente desde 0,4 hasta 3,0  $\mu\text{m}$ .
4. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el material que contiene carbonato de calcio es un carbonato de calcio triturado (GCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC), o una mezcla de los mismos.
- 20 5. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la suspensión acuosa tiene un contenido en sólidos de desde el 45 hasta el 82% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 78% en peso y más preferiblemente desde el 70 hasta el 78% en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa.
- 25 6. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la suspensión acuosa tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 10.
7. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -500 C/g a pH 8, preferiblemente desde -10 C/g hasta -300 C/g a pH 8 y más preferiblemente desde -10 C/g hasta -100 C/g a pH 8.
- 30 8. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el al menos un polímero peine tiene una viscosidad intrínseca de entre 5 y 100 ml/g, preferiblemente entre 7 y 80 ml/g y lo más preferiblemente entre 8 y 20 ml/g.
9. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 25°C y 90°C, y preferiblemente no tiene un punto de enturbiamiento entre 30°C y 85°C.
- 35 10. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el al menos un polímero peine está presente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta 3,0% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2,0% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,25 hasta el 1,5% en peso o desde el 0,5 hasta el 1,25% en peso.
- 40 11. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el al menos un polímero peine está presente en una cantidad tal que la suspensión acuosa obtenida tiene una viscosidad de entre 25 y 800 mPa·s medida a 20°C y a 90°C, preferiblemente entre 30 y 500 mPa·s medida a 20°C y a 90°C y lo más preferiblemente entre 35 y 300 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.
- 45 12. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la suspensión acuosa no contiene un aditivo que tiene una carga específica de más de -500 C/g a pH 8.

13. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la viscosidad de la suspensión acuosa a 40°C es igual o superior a la viscosidad a 90°C.
- 5 14. Suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la suspensión acuosa tiene una estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada durante al menos 30 min, preferiblemente durante al menos 1 h, más preferiblemente durante al menos 12 h, incluso más preferiblemente durante al menos 24 h y lo más preferiblemente durante al menos 1 semana.
15. Método para producir una suspensión acuosa con estabilidad reológica mejorada bajo temperatura aumentada que comprende las etapas de,
- 10 a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio,
- b) proporcionar agua,
- c) proporcionar al menos un polímero peine,
- en el que la viscosidad específica del al menos un polímero peine medida a 20°C a una concentración de polímero de 45 g/l difiere de la viscosidad específica de dicho polímero medida a 70°C en una diferencia de viscosidad específica  $\Delta\eta_{sp}$ , en el que el valor absoluto de  $\Delta\eta_{sp}$  es de desde 0,15 hasta 0,5,
- 15 el al menos un polímero peine no tiene un punto de enturbiamiento entre 20°C y 95°C medido en agua, y el al menos un polímero peine tiene una carga específica de desde -10 C/g hasta -600 C/g a pH 8,
- d) mezclar el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con el agua de la etapa b),
- e) mezclar el al menos un polímero peine de la etapa c) con el material que contiene carbonato de calcio antes y/o durante y/o después de la etapa d),
- 20 en el que el al menos un polímero peine se añade en una cantidad tal que la viscosidad de la suspensión acuosa es de entre 25 y 1000 mPa·s medida a 20°C y a 90°C.
16. Método según la reivindicación 15, que comprende además la etapa adicional de calentar la mezcla de la etapa d) y/o e) entre 50°C y 120°C, preferiblemente entre 60°C y 110°C y lo más preferiblemente entre 70°C y 105°C durante y/o después de la etapa d) y/o e).
- 25 17. Método según la reivindicación 16, en el que la mezcla de la etapa d) y/o e) se concentra y/o tritura durante el calentamiento.
18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que no se añade dispersante alguno a la suspensión acuosa en la etapa d).
- 30 19. Uso de la suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimientos, hormigón y/o agricultura, en el que preferiblemente la suspensión acuosa se usa en un proceso de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel para cigarrillos, cartón y/o recubrimiento, o como soporte para rotograbado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración, o la suspensión acuosa se usa para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de hojas de plantas.
- 35 20. Método para producir partículas compuestas que comprende las etapas a) a e) según el método de las reivindicaciones 15 a 18 y una etapa adicional f) de secado de la suspensión obtenida.
21. Partículas compuestas que comprenden material que contiene carbonato de calcio y al menos un polímero peine, que pueden obtenerse mediante un método según la reivindicación 20.
- 40 22. Uso de las partículas compuestas según la reivindicación 21, en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimientos, hormigón y/o agricultura, en el que preferiblemente las partículas compuestas se usan en un proceso de acabado en húmedo de una máquina de papel, en aplicaciones de papel para cigarrillos, cartón y/o recubrimiento, o como soporte para rotograbado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración, o las partículas compuestas se usan para reducir la exposición a la luz solar y a los rayos UV de hojas de plantas.

**Figuras**

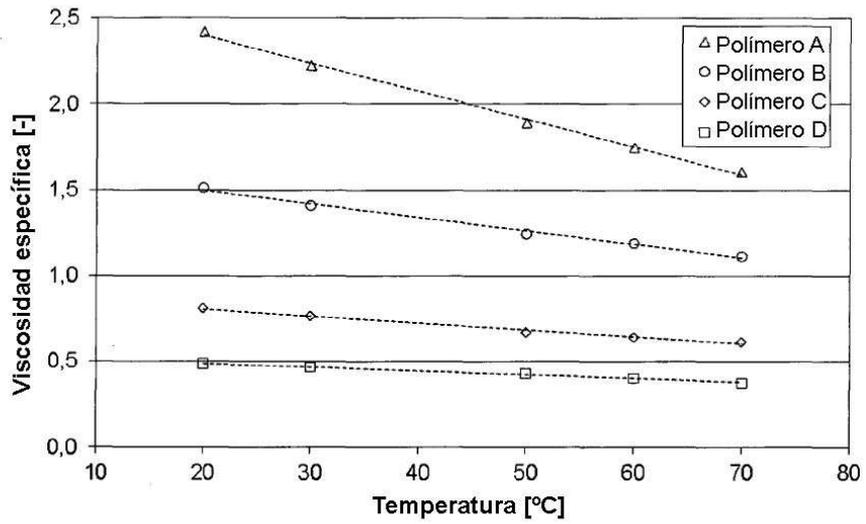


Figura 1: Viscosidad específica de los polímeros A a D en función de la temperatura