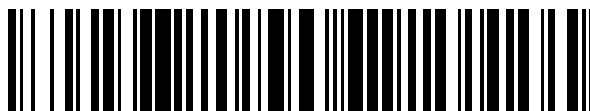


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 628**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02	(2006.01)	D21H 17/69	(2006.01)
D21H 17/00	(2006.01)		
D21H 15/02	(2006.01)		
D21H 17/67	(2006.01)		
D21H 19/38	(2006.01)		
D21H 21/52	(2006.01)		
C01F 11/18	(2006.01)		
C09C 3/06	(2006.01)		
C09C 3/08	(2006.01)		
D21H 17/15	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2012 E 12176320 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2684916**

54 Título: **Minerales que contienen carbonato de calcio de superficie modificada y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERARD, DANIEL EDWARD;
SCHÖLKOPF, JOACHIM;
GANE, PATRICK ARTHUR CHARLES;
LEHNER, FRITZ y
WERNER, DENNIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 584 628 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

Minerales que contienen carbonato de calcio de superficie modificada y su uso

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a minerales que contienen carbonato de calcio, y en particular a partículas minerales esféricas con forma de balón que comprenden carbonato de calcio esférico de superficie modificada con un diámetro medio de tamaño de partícula por encima de $1\ \mu\text{m}$, y su uso. Un uso particular es en pinturas y recubrimientos, proporcionando un efecto mate de la pintura y recubrimiento mientras que proporciona a la vez una superficie lisa de pintura o recubrimiento.

Antecedentes de la invención

10 La presente invención se dirige a minerales que contienen carbonato de calcio modificado y su uso, por ejemplo, en pinturas y recubrimientos a bajas dosis, y más particularmente a un mineral que contiene carbonato de calcio modificado que proporciona un efecto mate en pinturas y recubrimientos, mientras que a la vez proporciona una película lisa de pintura o recubrimiento. En la actualidad los efectos mates pueden lograrse por diferentes medios siempre que proporcionen una microrugosidad de la superficie de película de pintura o recubrimiento, en la que la luz incidente se dispersa de modo que da como resultado una superficie mate. Se conoce la física detrás de esto. 15 Las condiciones para obtener un efecto perfectamente mate sin recurrir a la absorción de luz completa son dispersar la luz entrante lejos del ángulo de reflexión especular. Esto significa difractar la luz dirigida que ilumina el sustrato que provoca la dispersión difusa.

20 En las industrias de pintura y recubrimiento una variedad de tales agentes mateantes se conocen y se mezclan en las pinturas y los recubrimientos tales como sílice, ceras, materiales orgánicos e incluso se añaden cargas para formar una superficie microrugosa tras el proceso de secado de la pintura o el recubrimiento. Se reconoce como regla general que cuanto mayor es la dosis del agente mateante en una pintura o recubrimiento, más fuerte es el efecto mate. Al contrario, los productos con tamaños de partícula superiores son más fuertes en eficacia mateante pero la superficie de película de pintura o recubrimiento resultante no es tan lisa. Los agentes mateantes con una 25 distribución de tamaño de partícula promedio inferior no proporcionan un efecto mate suficiente, pero proporcionan una superficie de pintura o recubrimiento más lisa.

30 La solicitud de patente japonesa JP-A-2003 147275 da a conocer una composición de material de recubrimiento que comprende un componente aglutinante y un carbonato de calcio tratado con ácido fosfórico. Dicho material de recubrimiento proporciona una superficie mate siempre que el carbonato de calcio tratado tenga un diámetro medio de partícula inferior a $10\ \mu\text{m}$, una superficie específica BET de $70\text{-}100\ \text{m}^2/\text{g}$ e índice de absorción de aceite de $130\text{-}20\ \text{ml}/100\text{g}$.

35 El documento WO 2006/105189 A1 se refiere a minerales de partículas agregadas y composiciones que comprenden carbonato de calcio agregado. Dichas perlas de carbonato de calcio agregado secas tienen un tamaño mediano másico de partícula agregada d_{50} de al menos $5\ \mu\text{m}$ e incluso un tamaño de al menos $100\ \mu\text{m}$. Dichas perlas de carbonato de calcio agregado se convierten en papel, pintura, recubrimientos o cerámica.

El documento US 5.634.968 se refiere a cargas minerales que contienen carbonato, más particularmente para su uso como agentes mateantes. Dichos materiales minerales son carbonatos de calcio naturales y/o precipitados con un d_{50} de $9,6\text{-}20,5\ \mu\text{m}$, en los que se prefieren carbonatos de calcio naturales molidos.

40 Los documentos US 5.531.821 y US 5.584.923 dan a conocer y reivindican carbonatos de calcio resistentes a ácido hechos mezclando carbonato de calcio con sales aniónicas y sales catiónicas. Dicho carbonato de calcio resistente a ácido se usa en procedimientos de fabricación de papel ligeramente ácidos o neutros.

El documento US 6.666.953 da a conocer un pigmento de carga que contiene carbonato natural que se trata con uno o más dadores de iones H_3O^+ de medianamente fuertes a fuertes y CO_2 gaseoso.

45 El documento US 2008/0022901 se refiere a pigmentos minerales que contienen un producto seco formado in situ por la reacción múltiple entre un carbonato de calcio y el producto o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o más dadores de iones H_3O^+ de moderadamente fuertes a fuertes y el producto o los productos de reacción de dicho carbonato de calcio con CO_2 gaseoso formado in situ y/o que se genera desde un suministro externo y uno o más compuestos de fórmula R-X.

50 Los documentos EP 2 264 109 A1 y EP 2 264 108 A1 dan a conocer un procedimiento para preparar un carbonato de calcio de superficie reaccionada y su uso, así como un procedimiento para preparar un carbonato de calcio de superficie reaccionada que implementa el un ácido débil, los productos resultantes y los usos de los mismos. Dichos

documentos no dan a conocer un procedimiento para producir un carbonato de calcio en forma de balón que implica el uso de un agente de tratamiento.

5 El documento US 2006/0162884 A1 se refiere a un pigmento mineral que contiene carbonato de calcio caracterizado porque contiene un producto formado in situ por la reacción doble y/o múltiple entre un carbonato de calcio y el producto o los productos de reacción de dicho carbonato con CO₂ gaseoso formado in situ y/o que proviene de un suministro exterior. El documento EP 0 179 597 B1 describe una calcita precipitada que tiene partículas de morfología esférica con un diámetro esférico promedio de desde 2 hasta 10 micrómetros, una distribución de partículas tal que al menos el 50 por ciento en peso de las partículas está dentro de más y menos el 50 por ciento del diámetro esférico promedio, y una superficie específica de desde 1 a 15 metros cuadrados por gramo.

10 Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un mineral de forma esférica que comprende un carbonato de calcio de superficie modificada tal como se define en las reivindicaciones 16 y 21, y su uso. Particularmente se usan en pinturas o recubrimientos, proporcionando un efecto mate y una superficie lisa de pintura o recubrimiento en dosis bajas. El mineral que comprende carbonato de calcio de superficie modificada puede obtenerse por procedimientos tal como se describen en la técnica anterior.

15 El procedimiento para producir las partículas de forma esférica que comprenden carbonato de calcio de superficie modificada comprende las etapas de:

a) proporcionar al menos una suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio;

b) proporcionar al menos un ácido soluble en agua;

20 c) opcionalmente proporcionar CO₂ gaseoso adicional a través de una ruta externa;

d) poner en contacto dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ generado in situ y/o suministrado externamente de la etapa c) en condiciones de agitación.

e) opcionalmente deshidratar la suspensión acuosa;

25 en el que el al menos un agente de tratamiento se añade antes, durante o después de que dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se ponga en contacto con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ generado in situ y/o suministrado externamente de la etapa c),

30 y en el que el al menos un agente de tratamiento se selecciona del grupo que consiste en sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico, sulfato de aluminio, y/o sus formas hidratadas, y en el que el agente de tratamiento se añade en cantidades de hasta el 8% en peso basándose en el peso seco de la suspensión.

35 El mineral con forma de balón esférico que contiene carbonato de calcio de superficie modificada obtenido por un procedimiento tal tiene una superficie específica BET de más de 15 m²/g, y preferiblemente de desde aproximadamente 20 m²/g hasta aproximadamente 200 m²/g, más preferiblemente de desde aproximadamente 30 m²/g hasta aproximadamente 150 m²/g, incluso más preferiblemente de desde aproximadamente 40 m²/g hasta aproximadamente 100 m²/g, y un diámetro mediano de grano de desde aproximadamente 4 µm hasta aproximadamente 100 µm, preferiblemente de desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 75 µm, más preferiblemente de desde aproximadamente 1 µm hasta aproximadamente 50 µm, todavía más preferiblemente de desde aproximadamente 15 µm hasta aproximadamente 30 µm.

40 En el contexto de la presente invención, con forma esférica significa que el aspecto del mineral con forma esférica que contiene carbonato de calcio de superficie modificada es globular o tiene forma de balón.

Además, el mineral con forma de balón que comprende carbonato de calcio de superficie modificada tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha d_{98}/d_{50} preferiblemente inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2,5, preferiblemente en un intervalo de desde 1,4 hasta 2,9.

45 Estas propiedades específicas se obtienen particularmente cuando la al menos una suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio tiene un contenido en sólidos de más del 4% en peso, preferiblemente de desde el 5% en peso hasta aproximadamente el 20% en peso, más preferiblemente de desde aproximadamente el 7% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, basándose en el peso de la suspensión. También podrían usarse un contenido en sólidos menor tal como menos del 4% en peso o un contenido en sólidos mayor tal como más del 20%

en peso.

5 Se prefiere que el mineral que contiene carbonato de calcio se seleccione del grupo que consiste en mármol, creta, caliza, calcita, dolomita y carbonato de calcio precipitado (CCP), y mezclas de los mismos. El CCP también se denomina a veces carbonato de calcio sintético. Dicho mineral que contiene carbonato de calcio se suministra básicamente en un sistema acuoso. Dicho sistema acuoso es frecuentemente una suspensión.

Una "suspensión" en el significado de la presente invención es una suspensión (que comprende esencialmente sólidos insolubles y agua y opcionalmente aditivos adicionales) y habitualmente tiene una densidad superior al líquido sin sólidos a partir del cual se forma.

10 Según la presente invención, el mineral que contiene carbonato de calcio comprende generalmente o bien mármol molido, creta, caliza, calcita, dolomita o bien mezclas de los mismos, pero también abarca carbonato de calcio precipitado (CCP), que también se conoce como carbonato de calcio sintético como material de partida.

Ventajosamente, el mineral que contiene carbonato de calcio presente en la suspensión tiene un diámetro mediano másico de partícula de 0,01 μm a 10 μm , preferiblemente de desde 0,2 μm hasta 2 μm , más preferiblemente de desde 0,5 μm hasta 1 μm , tal como se mide por Sedigraph.

15 La suspensión en el procedimiento de la presente invención puede estabilizarse o no. En el caso de que se establezca la suspensión, pueden usarse dispersantes convencionales conocidos para el experto en la técnica. Un dispersante preferido es ácido poliacrílico, u otras formas parcial o completamente neutralizadas como poliacrilato de sodio.

20 El al menos un ácido soluble en agua proporcionado en la etapa b) puede elegirse de ácidos tal como se da a conocer en los documentos EP 2 264 109 A1 y/o EP 2 264 108 A1. Un ejemplo de un ácido tal es ácido fosfórico o ácido sulfúrico.

El al menos un ácido soluble en agua proporcionado en la etapa b) se dosifica en una cantidad molar relativa a los números de moles del mineral que contiene carbonato de calcio en el intervalo de desde 0,01 mol/mol hasta aproximadamente 1 mol/mol. Preferiblemente de desde 0,1 hasta 0,6 mol/mol.

25 El al menos un ácido soluble en agua proporcionado en la etapa b) se añade en una o más etapas, preferiblemente en una etapa a dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio.

30 La adición en una o más etapas también puede realizarse a lo largo de un periodo de tiempo definido, tal como un periodo de tiempo de 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 60 minutos o más largo tal como 120 minutos o 180 minutos. Cuando la adición se realiza a lo largo de un cierto periodo de tiempo, la adición puede hacerse continua o discontinuamente. Por ejemplo, añadir una dosis del 30% a lo largo de 10 minutos sería por tanto una dosis del 3% por minuto.

35 Opcionalmente, tras la adición de al menos un ácido soluble en agua en la etapa b) puede proporcionarse CO_2 gaseoso a la suspensión por una ruta externa. Tal adición de CO_2 gaseoso se conoce por el experto en la técnica. Sin embargo, el CO_2 también puede generarse in situ cuando el mineral que contiene carbonato se hace reaccionar con los iones H_3O^+ . Por tanto, el origen del CO_2 puede ser o bien in situ o bien suministrado externamente o incluso una combinación de los mismos.

40 Independientemente de la adición opcional de CO_2 gaseoso a la suspensión, el procedimiento de la presente invención comprende además la etapa e) que es poner en contacto dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO_2 generado in situ generado y/o suministrado externamente de la etapa d), realizándose dicha puesta en contacto en condiciones de agitación o mezclado.

45 El procedimiento comprende además una etapa en la que se proporciona un agente de tratamiento antes, durante o después de que la al menos una suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se ponga en contacto con dicho al menos un ácido soluble en agua de la etapa b) y con dicho CO_2 generado in situ o suministrado externamente o una combinación de los mismos de la etapa d).

Preferiblemente el agente de tratamiento se proporciona antes y/o durante la puesta en contacto de la al menos una suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con dicho al menos un ácido soluble en agua de la etapa b) y con dicho CO_2 generado in situ o suministrado externamente o una combinación de los mismos de la etapa d).

50 Por tanto, en una realización particular del procedimiento tal como se da a conocer en el presente documento, el

agente de tratamiento se añade antes de la adición del ácido soluble en agua de la etapa b), seguido de las etapas c), d), y e)

5 En una realización adicional particular del procedimiento tal como se da a conocer en el presente documento, el agente de tratamiento se añade durante la adición del ácido soluble en agua de la etapa b), seguido de las etapas c), d), y e).

Y en todavía otra realización del procedimiento tal como se da a conocer en el presente documento, el agente de tratamiento se añade tras la adición del ácido soluble en agua de la etapa b), seguido de las etapas c), d), y e).

Preferiblemente, el agente de tratamiento se añade antes y/o durante la adición del ácido soluble en agua de la etapa b), seguido de las etapas c), d), y e).

10 Dicho al menos un agente de tratamiento se selecciona del grupo que comprende sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico, sulfato de aluminio, y/o sus formas hidratadas.

15 Sin estar vinculados a ninguna teoría, los inventores creen que el al menos un agente de tratamiento funciona como un agente de coagulación que promueve la unión de las partículas de mineral que contienen carbonato de calcio que tras la exposición adicional a las sustancias químicas mencionadas en el procedimiento proporcionan las partículas con forma de balón que contienen carbonato de calcio de superficie modificada.

20 Las condiciones de reacción del procedimiento tal como se describen en el presente documento tienen lugar en un ambiente acuoso en un intervalo de temperatura por encima de y que incluye 10°C, tal como de desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 95°C, pr eferiblemente en un intervalo de desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 80°C, más preferiblement e de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamen te 75°C.

25 El agente de tratamiento se dosifica en una o más etapas, preferiblemente en una etapa a dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio antes, durante o después de la adición del al menos un ácido soluble en agua de la etapa b). El agente de tratamiento se añade en cantidades de hasta el 8% en peso basándose en el peso seco de la suspensión. Preferiblemente el agente de tratamiento se añade en cantidades de desde el 0,01% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso, más preferiblemente de desde aproximadamente 0,05% en peso hasta aproximadamente el 4% en peso, todavía más preferiblemente de desde aproximadamente el 0,4% en peso hasta aproximadamente el 3% en peso, basándose en el peso seco de la suspensión.

30 En una realización particular, el agente de tratamiento es sulfato de aluminio. En una realización adicional particular, el agente de tratamiento es sulfato de aluminio en su forma hidratada. En una realización preferida el agente de tratamiento es sulfato de aluminio hexadecahidratado.

35 En una realización todavía adicional, el contenido del sulfato de aluminio en el procedimiento tal como se describe en el presente documento es de hasta el 4% en peso basándose en el peso de la suspensión seca, preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 2% en peso, más preferiblemente de desde aproximadamente 0,2% en peso hasta aproximadamente 1% en peso, basándose en la suspensión seca. Debe considerarse que el contenido de sulfato de aluminio es crucial por lo que la dosificación del hidrato requiere la correspondiente adaptación para lograr la cantidad deseada.

Tras el mezclado, la suspensión puede deshidratarse en una etapa e) opcional, mediante cualquier tipo de método térmico y/o mecánico conocido para el experto en la técnica.

40 La suspensión acuosa así obtenida puede tratarse adicionalmente tal como secando la suspensión acuosa para obtener un mineral seco con forma esférica o de balón que comprende carbonato de calcio de superficie modificada. El método de secado aplicado para obtener mineral seco con forma esférica o de balón que comprende carbonato de calcio de superficie modificada puede ser cualquier tipo de método de secado bien conocido para el experto en la técnica.

45 El mineral con forma de balón acuoso que contiene carbonato de calcio de superficie modificada comprendida en la suspensión obtenido por el procedimiento de la presente invención, tiene un diámetro mediano de grano de desde 4 µm hasta aproximadamente 100 µm, preferiblemente de desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 75 µm, más preferiblemente de desde aproximadamente 10 µm hasta aproximadamente 50 µm, todavía más preferiblemente de desde aproximadamente 15 µm hasta aproximadamente 30 µm.

50 El mineral con forma de balón acuoso que contiene carbonato de calcio de superficie modificada comprendida en la suspensión obtenido por el procedimiento de la presente invención, tiene al mismo tiempo una distribución de tamaño de partícula estrecha d_{98}/d_{50} preferiblemente inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2,5, preferiblemente

en un intervalo de desde 1,4 hasta 2,9.

5 Todavía adicionalmente, el mineral con forma de balón acuoso que contiene carbonato de calcio de superficie modificada comprendida en la suspensión obtenido por el procedimiento descrito en el presente documento, tiene una superficie específica BET de más de 15 m²/g, y preferiblemente de desde aproximadamente 20 m²/g hasta aproximadamente 200 m²/g, más preferiblemente de desde aproximadamente 30 m²/g hasta aproximadamente 150 m²/g, incluso más preferiblemente de desde aproximadamente 40 m²/g hasta aproximadamente 100 m²/g.

Una superficie específica BET en el significado de la presente invención se refiere a la superficie específica medida por el método proporcionado en el apartado de ejemplos a continuación en el presente documento.

10 En una realización preferida, el mineral con forma de balón acuoso que contiene carbonato de calcio de superficie modificada comprendida en la suspensión obtenido por el procedimiento de la presente invención, tiene una superficie específica BET de desde 30 m²/g hasta aproximadamente 90 m²/g y un diámetro mediano de grano de desde 10 µm hasta 50 µm.

15 Según otra realización, la suspensión acuosa del mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada obtenida por el procedimiento tal como se describe en el presente documento puede secarse adicionalmente para obtener un mineral con forma de balón seco que contiene carbonato de calcio de superficie modificada.

20 Según todavía otra realización, dicho mineral con forma de balón seco que contiene carbonato de calcio de superficie modificada, tiene una superficie específica BET de más de 15 m²/g, y preferiblemente de desde aproximadamente 20 m²/g hasta aproximadamente 200 m²/g, más preferiblemente de desde aproximadamente 30 m²/g hasta aproximadamente 150 m²/g, incluso más preferiblemente de desde aproximadamente 40 m²/g hasta aproximadamente 100 m²/g. Además dicho mineral con forma de balón seco que contiene carbonato de calcio de superficie modificada, tiene un diámetro mediano de grano de desde 4 µm hasta aproximadamente 100 µm, preferiblemente de desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 75 µm, más preferiblemente de desde aproximadamente 10 µm hasta aproximadamente 50 µm, todavía más preferiblemente de desde aproximadamente 15 µm hasta aproximadamente 30 µm.

La figura 1 muestra curvas de distribución de tamaño de partícula de minerales que contienen carbonato de calcio de superficie modificada según la presente invención

La figura 2a muestra una imagen de SEM del mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada de E2, a una magnificación de 500x.

30 La figura 2b muestra una imagen de SEM del mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada de E2, a una magnificación de 2500x.

La figura 3a muestra una imagen de SEM del mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada de E6, a una magnificación de 500x.

35 La figura 3b muestra una imagen de SEM del mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada de E6, a una magnificación de 2500x.

Uso de la invención

40 El mineral inventivo con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada o una suspensión que comprende dicho mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada inventivo puede usarse en papel, papel tisú, papel de fotografía digital, pinturas, recubrimientos, adhesivos, plásticos, o en tratamiento de aguas residuales o agentes de tratamiento de aguas residuales.

En una realización preferida, el mineral inventivo con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada se usa en pinturas o recubrimientos como un agente mateante. Como agente mateante, el solicitante entiende un agente que puede dispersar la luz entrante lejos del ángulo de reflexión especular. Esto significa difractar la luz dirigida que ilumina el sustrato que provoca la dispersión difusa.

45 En particular el agente mateante está presente en cantidades del 1 al 10% en peso, preferiblemente en cantidades del 2 al 7% en peso, más preferiblemente en cantidad del 3 al 5% en peso, basándose en el peso total de la pintura o recubrimiento.

Las pinturas o recubrimientos que comprenden el mineral inventivo con forma de balón que contiene carbonato de

5 calcio de superficie modificada como agentes mateantes en las cantidades mencionadas anteriormente proporcionan un brillo de superficie a 85° en el intervalo de menos de 10 unidades de brillo (*Gloss Units*, GU), preferiblemente de desde 0,5 hasta 9,5, más preferiblemente de desde 1 hasta 8, todavía más preferiblemente de desde 2 hasta 6,5, de la película seca de la pintura o recubrimiento, cuando se mide según DIN 67 530, lo que es muy sorprendente debido al bajo contenido del agente mateante.

Una ventaja adicional del mineral inventivo con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada presente en cantidades tal como se describe anteriormente es que, además del efecto mate de la película seca de la pintura o recubrimiento, la superficie de dicha pintura o recubrimiento seco es lisa.

10 Por tanto, el mineral inventivo con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada de la presente invención, cuando se usa en pinturas y/o recubrimientos, proporciona un aspecto mate mientras que a la vez proporciona una superficie lisa háptica.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención sin restringir su alcance:

Métodos de medición

15 Los siguientes métodos de medición se usan para evaluar los parámetros dados en la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones.

Superficie específica (SE) BET de un material

20 La superficie específica se mide con nitrógeno a través del método BET según ISO 9277 usando un Gemini V vendido por la empresa MICROMERITICS™, tras el acondicionamiento de la muestra por calentamiento a 250°C durante un periodo de 30 minutos. Antes de tales mediciones, la muestra se filtra en un embudo Büchner, se aclara con agua desionizada y seca durante toda la noche a 90°C hasta 100°C en un horno. A continuación, la muestra seca se muele completamente en un mortero y el polvo resultante se coloca en una balanza de humedad a 130°C hasta alcanzar un peso constante.

Contenido en sólidos de una suspensión acuosa

25 El contenido en sólidos de la suspensión (también conocido como “peso seco”) se determina usando un analizador de humedad HR73 comercialmente disponible de Mettler-Toledo con los siguientes ajustes: temperatura de 120°C, apagado automático 3, secado estándar, 5-20 g de suspensión.

Distribución de tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro < x) y diámetro mediano másico (d_{50}) de material que comprende carbonato de calcio de superficie no reaccionada (es decir material de partícula de carbonato de calcio)

30 El diámetro mediano másico de grano y la distribución másica de diámetro de grano de un material particulado tal como carbonato de calcio se determinan a través del método de sedimentación, es decir un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un Sedigraph TM 5120.

35 El método e instrumento son conocidos para el experto en la técnica y se usan habitualmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. Las mediciones se realizan en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un mezclador de alta velocidad y ultrasonido.

Diámetro mediano de grano d_{50} y d_{98} de mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada

40 El diámetro mediano de grano, d_{50} y d_{98} , de mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada se determinó usando un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000, con un IR definido de 1,57 e iRI de 0,005, software de aplicación Malvern 5,60. La medición se realizó en una dispersión acuosa. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad. En este sentido, los valores de d_{50} y d_{98} definen los diámetros a los que el 50% en volumen o el 98% en volumen de las partículas medidas tienen un diámetro inferior al valor de d_{50} o d_{98} , respectivamente.

Mediciones de viscosidad

45 A. Viscosidad ICI según EN ISO 2884-1

La viscosidad ICI se midió según EN ISO 2884-1 usando un viscosímetro de cono y placa (Epprecht Instruments +

Controls, Bassersdorf, Suiza) a una velocidad de cizallamiento de 10000 1/s a una temperatura de $(23 \pm 0,2)$ °C. El valor medido tras 15 s, que debería ser un valor constante, muestra la viscosidad medida de la muestra.

B. Viscosidad con un reómetro Paar Physica M301 PP25

5 Esta medición se llevó a cabo con un reómetro Paar Physica M301 PP25, de la empresa Anton Paar GmbH, Austria, según la siguiente régimen: Temp.: 23°C

Velocidad de cizallamiento inicial: 0,1 1/s

Velocidad de cizallamiento final: 100 1/s, con un gradiente logarítmico 10 puntos de medición por década, y cada punto de medición tomado tras 5 segundos.

10 Los puntos de medición se muestran de manera logarítmica decimal, de modo que esta medición da como resultado un gráfico lineal con un gradiente negativo. El eje de abscisas del gráfico representa la velocidad de cizallamiento de manera logarítmica decimal, y el eje de ordenadas muestra la viscosidad medida en Pa·s.

Brillo de una superficie recubierta

15 Los valores de brillo se miden en los ángulos enumerados según DIN 67 530 en superficies pintadas preparadas con una separación de recubrimiento de 150 µm y 300 µm sobre tarjetas de contraste. Las tarjetas de contraste usadas son tarjetas de contraste de Leneta, forma 3-B-H, tamaño 7-5/8 x 11-3/8 (194 x 289 mm), vendidas por la empresa Leneta, y distribuidas por Novamart, Stäfa, Suiza. El brillo se mide con un dispositivo de medición de brillo de la empresa Byk Gardner, Geretsried, Alemania. El brillo se obtiene midiendo 5 puntos diferentes sobre la tarjeta con el dispositivo de medición de brillo, y se calcula el valor promedio mediante el dispositivo y puede derivarse de la pantalla del dispositivo.

20 **Prueba de raspado**

25 Para la prueba de raspado, se sometieron a una prueba de raspado tablas de contraste Leneta, forma 3-B-H, tamaño 7-5/8 x 11-3/8 (194 x 289 mm), vendidas por la empresa Leneta, y distribuidas por Novamart, Stäfa, Switzerland, recubiertas con una separación de recubrimiento de 300 µm, tal como se mencionó anteriormente. El raspado se realizó con un deslizador de fieltro cuadrado de 22 mm x 22 mm fijado sobre el dispositivo de raspado. El brazo que sujetaba el deslizador de fieltro se cargó con un peso de 500 g que presionaba el deslizador de fieltro sobre la superficie de la tarjeta Leneta recubierta. La longitud del trayecto de raspado fue de 5 cm y 50 ciclos (1 ciclo = ida y vuelta) al realizarse dentro de 60 segundos ± 2 segundos. El deslizador de fieltro era del tipo fix-o-moll, proporcionado por Wilhelm Ritterath GmbH, Meckenheim, Alemania. El brillo se midió según DIN 67 530 a 60° y 85° antes y después del raspado.

30 **Determinación de valores de color (R_x , R_y , R_z)**

Los valores de color R_x , R_y , R_z se determinan sobre los campos blanco y negro de la tabla de contraste Leneta, y se miden con un espectrofotómetro Spectraflash SF 450 X de la empresa Datacolor, Montreuil, Francia.

Relación de contraste (opacidad) de una superficie recubierta

Los valores de la relación de contraste se determinan según ISO 2814 a una velocidad de difusión de 7,5 m²/l.

35 La relación de contraste se calcula tal como se describe en la ecuación a continuación:

$$Relación\ de\ contraste\ [\%] = \frac{R_{y_{negro}}}{R_{y_{blanco}}} \times 100\%$$

obteniéndose $R_{y_{negro}}$ y $R_{y_{blanco}}$ mediante la medición de los valores de color.

Ejemplos

40 Los siguientes ejemplos ilustrativos de la invención implican poner en contacto un mineral que contiene carbonato de calcio, concretamente un mármol natural molido según el procedimiento de la presente invención en un reactor encamisado de acero equipado con un sistema de mezclado laminar en un tamaño de lote de 10 l. El contenido de sólido se ajusta a o bien el 10% en peso o bien el 8% en peso de sólidos, tal como se indica en la tabla 1.

La adición del al menos un ácido soluble en agua de la etapa b) y la puesta en contacto de dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ generado in situ y/o suministrado externamente de la etapa d) tienen lugar en un reactor agitado en condiciones de agitación de tal manera que se desarrolla un flujo esencialmente.

5 El mármol usado en el procedimiento de la presente invención e indicado como H90 en la tabla 1, es un producto comercialmente disponible del solicitante vendido con el nombre comercial Hydrocarb® 90-ME al 78%, que es un mármol natural molido de Molde en Noruega, que tiene un corte superior d_{98} de 5 μm , y tamaño mediano másico de de partícula d_{50} de 0,7 μm (tamaño determinado por Sedigraph), y proporcionado en forma de una suspensión con un contenido en sólidos del 78% en peso basándose en la materia seca de la suspensión y una viscosidad de 400 mPas.

10 La velocidad de mezclado se ajusta o bien a 140 o bien a 300 rpm, y la temperatura se ajusta a 70°C. Antes de dosificar una solución de ácido fosfórico al 30%, que se añade a lo largo de un periodo de 10 ó 30 minutos, el agente de tratamiento sulfato de aluminio hexadecahidratado se añade inmediatamente a la suspensión mineral que contiene carbonato de calcio en cantidades del 0,5% en peso o el 0,6% en peso.

15 La reacción se mezcla a las velocidades y los tiempos de mezclado indicados según la tabla 1.

Tabla 1

Condiciones del tanque						H ₃ PO ₄ al 30% en peso		Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O	
	Tamaño de lote (i)	Velocidad de mezclado (rpm)	Sólidos de suspensión objetivo % en peso	Tipo de suspensión de alimentación	Temp. °C	Dosificación de % en peso	Añadido a lo largo de un periodo de	Conc. Final % en peso	Tiempo de adición
E1	10,00	300	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	a/a
E2	10,00	300	8,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	a/a
E3	10,00	300	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,6	a/a
E4	10,00	140	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	a/a
E5	10,00	140	8,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	a/a
E6	10,00	140	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	a/a
E7	10,00	140	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,6	a/a

a/a significa adición antes de ácido

20 La distribución de tamaño de partícula (DTP) de los ejemplos E1 a E7 se midieron en un Malvern Mastersizer y las curvas de distribución de tamaño de partícula se muestran en la figura 1. La tabla 2 proporciona la superficie específica BET SE, el corte superior d_{98} y el diámetro mediano de grano d_{50} para los ejemplos E1 a E7.

Tabla 2

		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
SE	m ² /g	53,9	62,5	56,7	62,2	56,9	57,8	59,6
d_{50} *	μm	19,7	27,9	18,9	34,5	30,4	15,3	22,8
d_{98} *	μm	41,6	46,6	38,3	57,8	50,7	27,3	39,3

ES 2 584 628 T3

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
d_{98}/d_{50}^*	2,1	1,7	2,1	1,7	1,7	1,8	1,7
*determinado por Malvern Mastersizer							

5 Los ejemplos E2, E6, y E7 de carbonatos de calcio de superficie modificada se probaron en pinturas. Para ello, E2, E6 y E7 se mezclaron en formulaciones y se compararon con agentes mateantes usados en esta área tales como tierras de diatomeas (C1, C3) o silicato de aluminio (C2). El nivel de dosificación de todos los agentes mateantes fue al 3% en peso. Dichas formulaciones comprenden además aditivos comunes tales como antiespumantes, agentes dispersantes, hidróxido de sodio, fungicidas, bactericidas, dióxido de titanio (rutilo), talco, cargas, pigmentos, espesantes, plastificantes, modificadores de viscosidad, agua, y otros conocidos para el experto en la técnica. La tabla 3 proporciona la composición de la pintura de prueba.

Tabla 3

Pintura de prueba de base		C1	C2	C3	P2	P6	P7
Agua	g	331	331	331	331	331	331
Calgon N neu	g	1	1	1	1	1	1
Bermocoll EHM 200	g	3	3	3	3	3	3
Hidróxido de sodio, 10%	g	2	2	2	2	2	2
BYK 038	g	3	3	3	3	3	3
ECODIS P50	g	3	3	3	3	3	3
Mergal 723K	g	2	2	2	2	2	2
Tiona 595	g	60	60	60	60	60	60
Finntalc M20SL - AW	g	80	80	80	80	80	80
Omyacarb EXTRA - CL	g	150	150	150	150	150	150
Omyacarb 2 - GU	g	220	220	220	220	220	220
Mowilith LDM 6119, 50%	g	115	115	115	115	115	115
Agentes mateantes							
Celite 281 (Tierra de diatomeas)	g	30					
OpTiMat 2550 (Silicato de aluminio)	g		30				
Celatom MW 27 (Tierra de diatomeas)	g			30			
E2	g				30		
E6	g					30	
E7	g						30

ES 2 584 628 T3

COAPUR 4435* (Espesante de poliuretano)	g	10	10	10	10	10	10
Total	g	1010	1010	1010	1010	1010	1010
*el 1% de COAPUR 4435 se añadió tras la producción de pintura para aumentar la viscosidad a un nivel aplicable.							

5 Las cargas y pigmentos se sustituyeron en base a volumen, es decir, a concentración de pigmento en volumen (CPV). Las pinturas se probaron para opacidad seca (ISO 2814), blancura R_y (DIN 53145) y lustre (DIN67530) (brillo a 85°). Los componentes y las funciones de los materiales para la pintura de prueba de base son productos comercialmente disponibles conocidos para el experto en la técnica y se enumeran en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4 – Material para pintura de base

Pintura de prueba de base	Fabricante	Base química	Función
Agua	De la casa, desionizada	H ₂ O	Disolvente
Calgon N neu	BK Giulini Chemie	Polifosfato de sodio	Agente humectante y dispersante
Bermocoll EHM 200	AkzoNobel Corp.	Etilhidroxietilcelulosa	Espesante
Hidróxido de sodio, 10%	Varios	Disolución de NaOH	Regulador de pH
BYK 038	Byk Chemie	Base de aceite mineral	Antiespumante
ECODIS P50	Coatex SA	Sal sódica de polímero acrílico	Agente humectante y dispersante
Mergal 723K	Troy Chemie GmbH	Base de benzisotiazolona, sin formaldehído	Conservante
Tiona 595	Millenium Inorganic Chemicals	Dióxido de titanio (rutilo)	Pigmento blanco
Finntalc M20SL - AW	Mondo Minerals	Silicato de magnesio	Diluyente
Omyacarb EXTRA - CL	Omya Clariana SA	Carbonato de calcio, mármol	Diluyente
Omyacarb 2 - GU	Omya	Carbonato de calcio, mármol	Diluyente
Mowilith LDM 6119, 50%	Clariant	Dispersión de polímero acuosa no plastificada basada en estireno y un éster de ácido acrílico	Aglutinante (copolímero)
Agentes mateantes			
Celite 281 (Tierra de diatomeas)	Celite France	Tierra de diatomeas (sílice)	Agente mateante
OpTiMat 2550 (Silicato de aluminio)	Imerys	Silicato de aluminio	Agente mateante

Celatom MW 27 (Tierra de diatomeas)	EP Minerals	Tierra de diatomeas	Agente mateante
E2	Omya	Mármol de superficie modificada	Agente mateante
E6	Omya	Mármol de superficie modificada	Agente mateante
Espesante de pintura	Varios Fabricantes	Poliuretano	Espesante

El rendimiento de las pinturas sometidas a prueba se resume en la tabla 5, en la que C1, C2, y C3 se refieren a ejemplos de pintura comparativos y P2, P6, y P7 se refieren a los ejemplos de pintura que comprenden los minerales que contienen carbonato de calcio de superficie modificada obtenidos por el procedimiento de la presente invención.

5

Tabla 5. Rendimiento de pinturas

		C1	C2	C3	P2	P6	P7
Temperatura	°C	23	23	23	23	23	23
Viscosidad ICI		180	170	160	200	200	200
Viscosidad Paar Physica							
Viscosidad, $\gamma= 1 \text{ s}^{-1}$	Pas	16800	19000	18700	22500	24100	24600
Viscosidad, $\gamma= 5 \text{ s}$	Pas	6450	7130	7010	8940	9680	9240
Viscosidad, $\gamma= 10 \text{ s}$	Pas	4380	4790	4700	6150	6640	6190
Viscosidad, $\gamma= 40 \text{ s}$	Pas	2080	2270	2160	2860	360	2710
Propiedades ópticas 150 micrómetros, 300 micrómetros y 7,5 m²/l							
150 micrómetros							
Ry	%	90,4	89,8	90,2	90,9	91,0	91,1
Ry sobre negro	%	87,9	87,4	88,0	89,1	89,1	89,4
Índice de amarillo		2,5	2,6	2,5	2,0	2,0,	2,1
Relación de contraste	%	97,2	97,4	97,5	98,0	98,0	98,2
Brillo 85°		4,9	2,9	3,9	3,6	5,6	3,6
300 micrómetros							
Ry	%	90,9	90,2	90,8	91,6	91,7	91,8
Ry sobre negro	%	90,3	89,7	90,3	91,2	91,3	91,3
Índice de amarillo		2,7	2,8	2,7	2,3	2,3	2,4

Relación de contraste	%	99,3	99,4	99,4	99,5	99,5	99,5
Brillo 85°		5,0	3,3	4,5	4,4	6,2	4,1
Opacidad a 7,5 m²/l							
Relación de contraste	%	98,1	98,1	98,1	98,8	98,8	98,9
Corona de pulido 300 μ							
Brillo 60° sin raspado		2,7	2,6	2,6	2,7	2,7	2,7
Brillo 60° raspado		5,7	5,9	5,6	6,6	6,5	6,5
Brillo 85° sin raspado		5,4	3,1	4,6	4,2	6,2	4,2
Brillo 85° raspado		29,5	18,7	27,1	31,7	36,3	29,5

5 Como puede verse de los resultados de la tabla 4, los ejemplos de la presente invención muestran un rendimiento en efecto mate similar a agentes mateantes de la técnica anterior. Tales efectos mate no se han observado hasta ahora para pinturas que comprenden los minerales que contienen carbonato de calcio de superficie modificada que tienen un diámetro mediano de grano de desde aproximadamente 10 μm hasta aproximadamente 50 μm, y que tienen una superficie específica BET de desde aproximadamente 30 m²/g hasta aproximadamente 90 m²/g de la presente invención. Las propiedades de pintura se midieron para opacidad seca a un espesor de película de 150 μm y 300 μm, y la relación de contraste se determinó a 7,5 m²/l. P2, P6, y P7 proporcionan un brillo a 85° de 4,1, 6,2, y 4,1 a un espesor de recubrimiento de 300 μm. Esto también es una expectativa del efecto mate para disminuir con el tamaño de partícula decreciente.

15 Por tanto, la presente invención proporciona agentes mateantes alternativos basados en un mineral que contiene carbonato de calcio, proporcionando un efecto mate al usarse en pinturas y/o recubrimientos, mientras que al mismo tiempo proporcionan una superficie lisa háptica. Además, la presente invención proporciona un procedimiento para obtener dichos minerales que contienen carbonato de calcio de superficie modificada, en el que dichos minerales que contienen carbonato de calcio de superficie modificada pueden usarse en papel y recubrimiento de papel, papel tisú, papel de fotografía digital, pinturas, recubrimientos, adhesivos, plásticos, o en agentes de tratamiento de aguas residuales.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir partículas esféricas con forma de balón que comprenden carbonato de calcio de superficie modificada que comprende las etapas de:

a) proporcionar al menos una suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio;

5 b) proporcionar al menos un ácido soluble en agua;

c) opcionalmente proporcionar CO₂ gaseoso adicional a través de una ruta externa;

d) poner en contacto dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ generado in situ y/o suministrado externamente de la etapa c) en condiciones de agitación,

10 e) opcionalmente deshidratar la suspensión acuosa;

en el que se añade al menos un agente de tratamiento antes, durante o después de que dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se ponga en contacto con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ generado in situ y/o suministrado externamente de la etapa c), y

15 en el que el al menos un agente de tratamiento se selecciona del grupo que consiste en sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico, sulfato de aluminio, y/o sus formas hidratadas, y

en el que el agente de tratamiento se añade en cantidades de hasta el 8% en peso basándose en el peso seco de la suspensión.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho mineral que contiene carbonato de calcio se selecciona del grupo que consiste en mármol, creta, caliza, calcita, dolomita, carbonato de calcio precipitado (CCP), y mezclas de los mismos.

3. . Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho mineral que contiene carbonato de calcio en la suspensión tiene un diámetro mediano másico de partícula de 0,01 µm a 10 µm, preferiblemente de desde 0,2 µm hasta 2 µm, más preferiblemente de desde 0,5 µm hasta 1 µm.

4. . Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha suspensión de la etapa a) tiene un contenido en sólidos superior al 4% en peso, preferiblemente de desde el 5% en peso hasta aproximadamente el 20% en peso, basándose en el peso de la suspensión.

5. . Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha suspensión de la etapa a) se estabiliza mediante la adición de uno o más dispersantes.

6. . Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el al menos un ácido soluble en agua de la etapa b) tiene un pK_a de desde 0 hasta 6, preferiblemente tiene un pK_a de desde 0 hasta 2,5.

7. . Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el al menos un ácido soluble en agua de la etapa b) se selecciona de ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido bórico, o mezclas de los mismos.

8. . Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 e 7, en el que el al menos un ácido soluble en agua se dosifica en una cantidad molar relativa a los números de moles del mineral que contiene carbonato de calcio en el intervalo de desde 0,01 mol/mol hasta aproximadamente 1 mol/mol, preferiblemente de desde 0,1 hasta 0,6 mol/mol.

9. . Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un ácido soluble en agua proporcionado en la etapa b) se añade en una o más etapas, preferiblemente en una etapa a dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la adición del al menos un ácido soluble en agua de la etapa b) y la puesta en contacto de dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ generado in situ y/o suministrado externamente de la etapa c) tienen lugar en un reactor agitado en condiciones de agitación de tal manera que se desarrolla un flujo esencialmente laminar.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el procedimiento tiene lugar en un ambiente

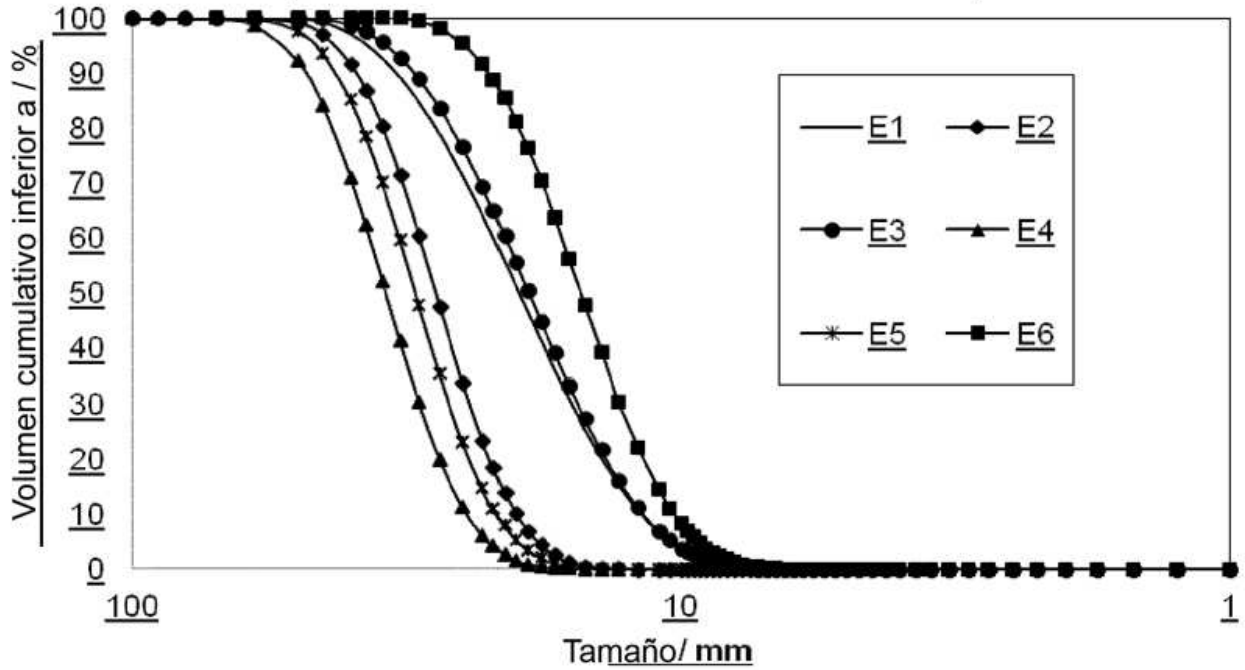
acuoso en un intervalo de temperatura por encima de y que incluye 20°C, tal como de desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 95°C, preferiblemente en un intervalo de desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 80°C, más preferiblemente de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 75°C.

- 5 12. . Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el agente de tratamiento se añade en cantidades de desde el 0,01% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso, más preferiblemente de desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 4% en peso, todavía más preferiblemente de desde aproximadamente el 0,4% en peso hasta aproximadamente el 3% en peso, basándose en el peso seco de la suspensión.
- 10 13. . Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en el que el agente de tratamiento, preferiblemente sulfato de aluminio o su hidrato, más preferiblemente sulfato de aluminio hexadecahidratado se dosifica en una o más etapas, preferiblemente en una etapa a dicha suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio.
14. . Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el contenido de sulfato de aluminio es de hasta el 5% en peso basándose en el peso de la suspensión seca.
- 15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el agente de tratamiento se añade antes, durante o después de la etapa b).
16. Suspensión acuosa del mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada obtenida según cualquier procedimiento de las reivindicaciones 1 a 15, en el que dicho mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada tiene una superficie específica BET de más de 15 m²/g.
- 20 17. Suspensión acuosa según la reivindicación 16, en la que dicho mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada tiene un diámetro mediano de grano de desde 4 µm hasta aproximadamente 100 µm, preferiblemente de desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 75 µm, más preferiblemente de desde aproximadamente 10 µm hasta aproximadamente 50 µm, todavía más preferiblemente de desde aproximadamente 15 µm hasta aproximadamente 30 µm, determinado por Malvern Mastersizer.
- 25 18. Suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 16 ó 17, en la que dicho mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada tiene una superficie específica BET de desde aproximadamente 20 m²/g hasta aproximadamente 200 m²/g, preferiblemente de desde aproximadamente 30 m²/g hasta aproximadamente 150 m²/g, más preferiblemente de desde aproximadamente 40 m²/g hasta aproximadamente 100 m²/g.
- 30 19. Suspensión acuosa según la reivindicación 18, en la que dicho mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada tiene una superficie específica BET de desde 30 m²/g hasta aproximadamente 90 m²/g y un diámetro mediano de grano de desde 10 µm hasta 50 µm, determinado por Malvern Mastersizer.
20. Suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 16 a 19, en la que el mineral con forma de balón que comprende carbonato de calcio de superficie modificada tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha d_{98}/d_{50} preferiblemente inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2,5, preferiblemente en un intervalo de desde 1,4 hasta 2,9.
- 35 21. Mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada obtenido secando la suspensión acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, en el que dicho mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada tiene una superficie específica BET de más de 15 m²/g.
- 40 22. Mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada según la reivindicación 21, en el que el mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada tiene una superficie específica BET de desde aproximadamente 20 m²/g hasta aproximadamente 200 m²/g, preferiblemente de desde aproximadamente 30 m²/g hasta aproximadamente 150 m²/g, más preferiblemente de desde aproximadamente 40 m²/g hasta aproximadamente 100 m²/g.
- 45 23. Mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada según la reivindicación 21, en el que el mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada tiene un diámetro mediano de grano de desde 4 µm hasta aproximadamente 100 µm, preferiblemente de desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 75 µm, más preferiblemente de desde aproximadamente 10 µm hasta aproximadamente 50 µm, todavía más preferiblemente de desde aproximadamente 15 µm hasta aproximadamente 30 µm, determinado por Malvern Mastersizer.
- 50 24. Mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada según la reivindicación 21, en el que el mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada tiene una superficie específica BET de desde 30 m²/g hasta aproximadamente 90 m²/g y un diámetro mediano de grano de desde 10 µm hasta 50 µm, determinado

por Malvern Mastersizer.

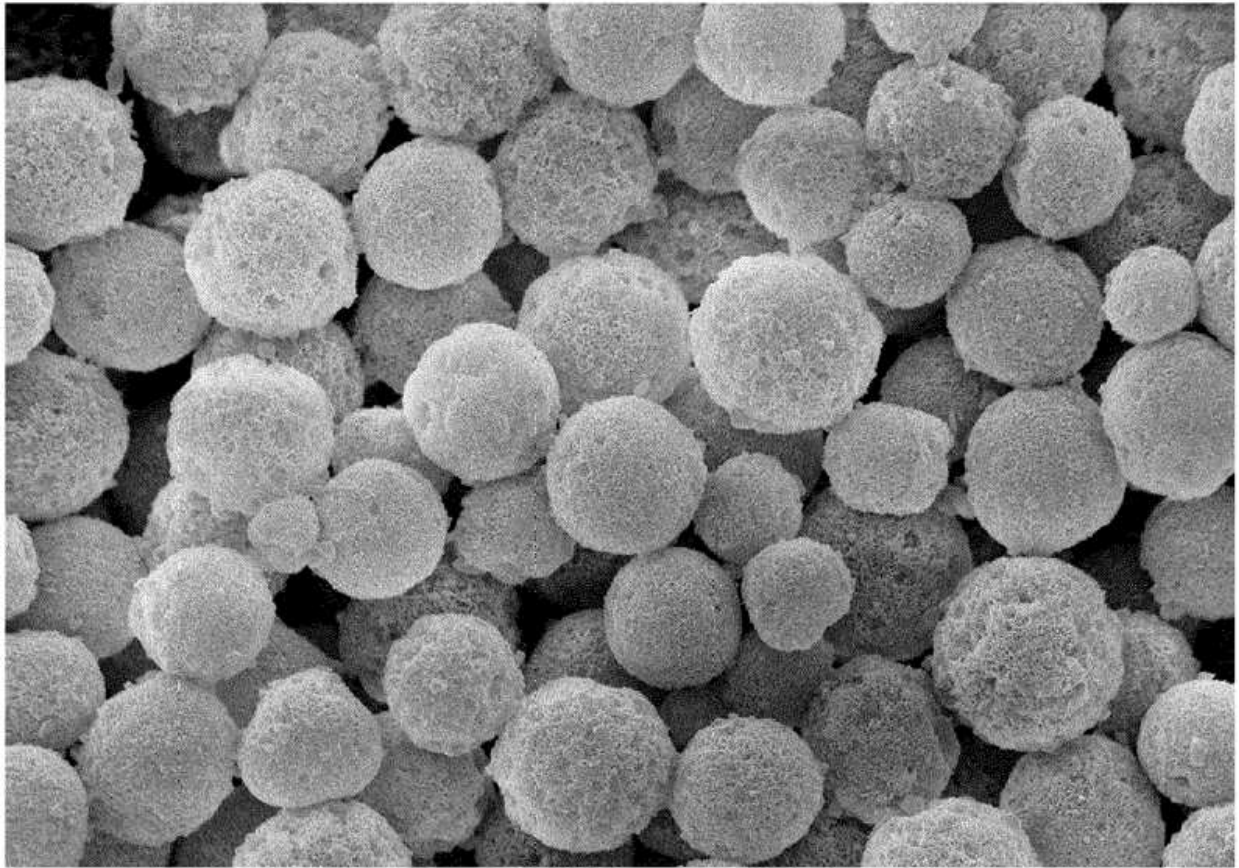
- 5 25. Uso del mineral que contiene carbonato de calcio de superficie modificada de la suspensión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, o del mineral con forma de balón seco que contiene carbonato de calcio de superficie modificada según la reivindicación 21 a 24, en papel, recubrimiento de papel, papel tisú, papel de fotografía digital, pinturas, recubrimientos, adhesivos, plásticos, tratamiento de aguas residuales o agentes de tratamiento de aguas residuales.
26. Uso según la reivindicación 25 como agente mateante en pinturas y recubrimientos.
27. Uso según la reivindicación 26, en el que el agente mateante está presente en cantidades del 1 al 10% en peso, preferiblemente del 2 al 7% en peso, más preferiblemente del 3 al 5% en peso basándose en la pintura húmeda.
- 10 28. Uso según la reivindicación 27, en el que la superficie de la pintura o recubrimiento secado tiene un brillo a 85° en el intervalo de menos de 10, preferiblemente de desde 0,5- 9,5, más preferiblemente de desde 1 a 8, todavía más preferiblemente de desde 2-6,5, cuando se mide según DIN 67 530.
- 15 29. Papel, papel tisú, papel de fotografía digital, pinturas, recubrimientos, adhesivos, plásticos, o agente de tratamiento de aguas residuales que comprende el mineral con forma de balón que contiene carbonato de calcio de superficie modificada de la suspensión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, o el mineral con forma de balón seco que contiene carbonato de calcio de superficie modificada según la reivindicación 21 a 24.

Distribución de tamaño de partícula
Malvern Mastersizer 2000



Distribución de tamaño de partícula según **Malvern Mastersizer**

Figura 1



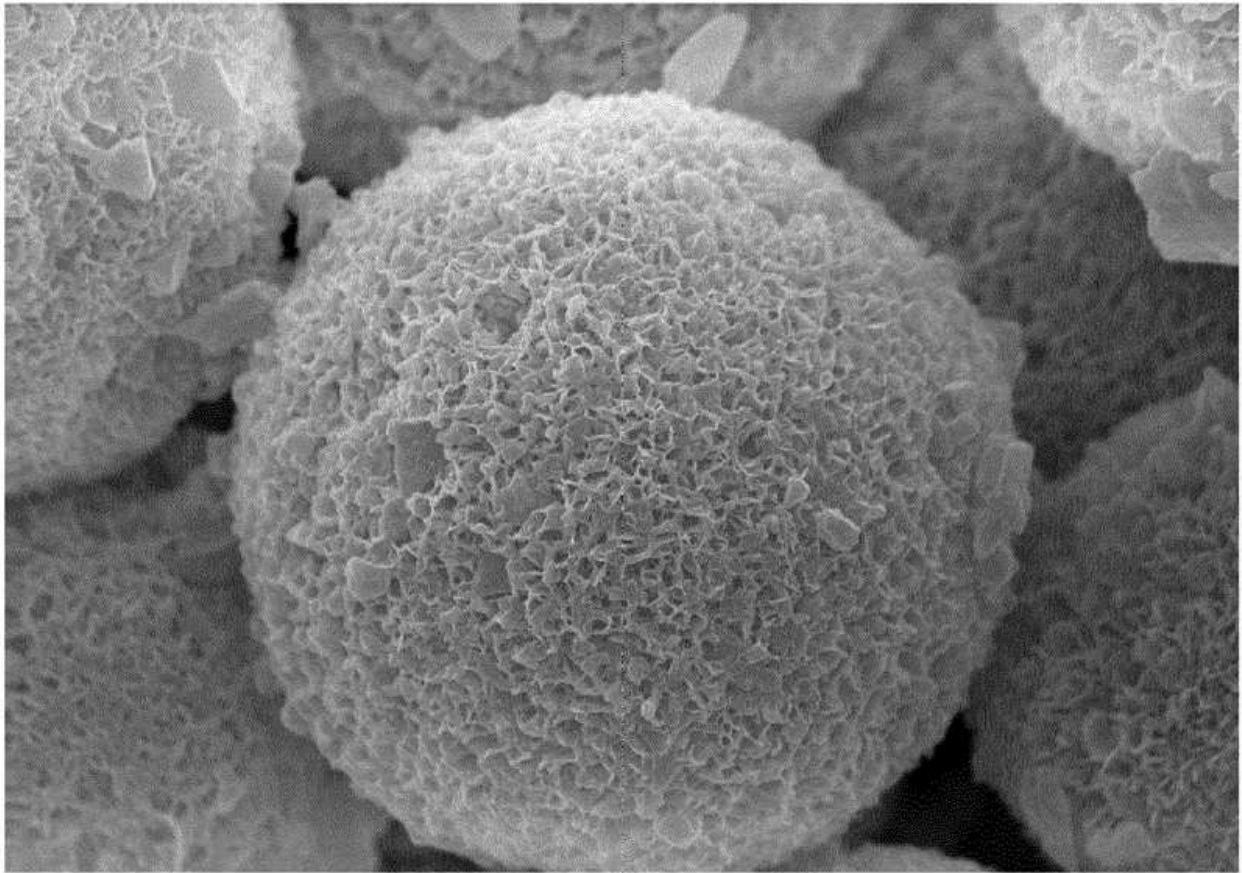
500x 30 kV 10 mm

mic12_04835

40 μ m

Magnificación SEM x500 del ejemplo E2. Minerales con forma de balón que comprenden CaCO_3 de superficie modificada.

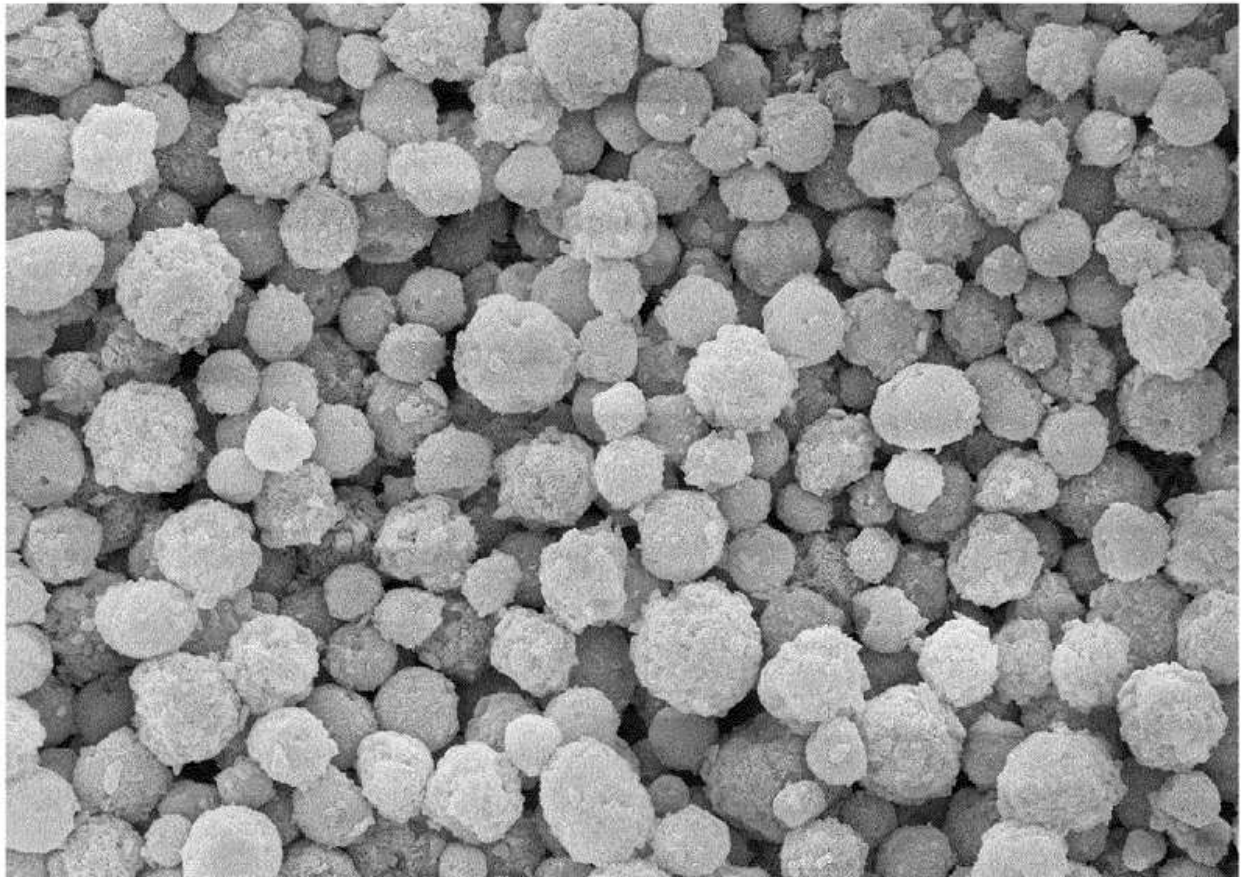
Figura 2a



2500x 30 kV 10 mm mic12_04837 8 μm

Magnificación SEM x2500 del ejemplo E2. Minerales con forma de balón que comprenden CaCO_3 de superficie modificada.

Figura 2b



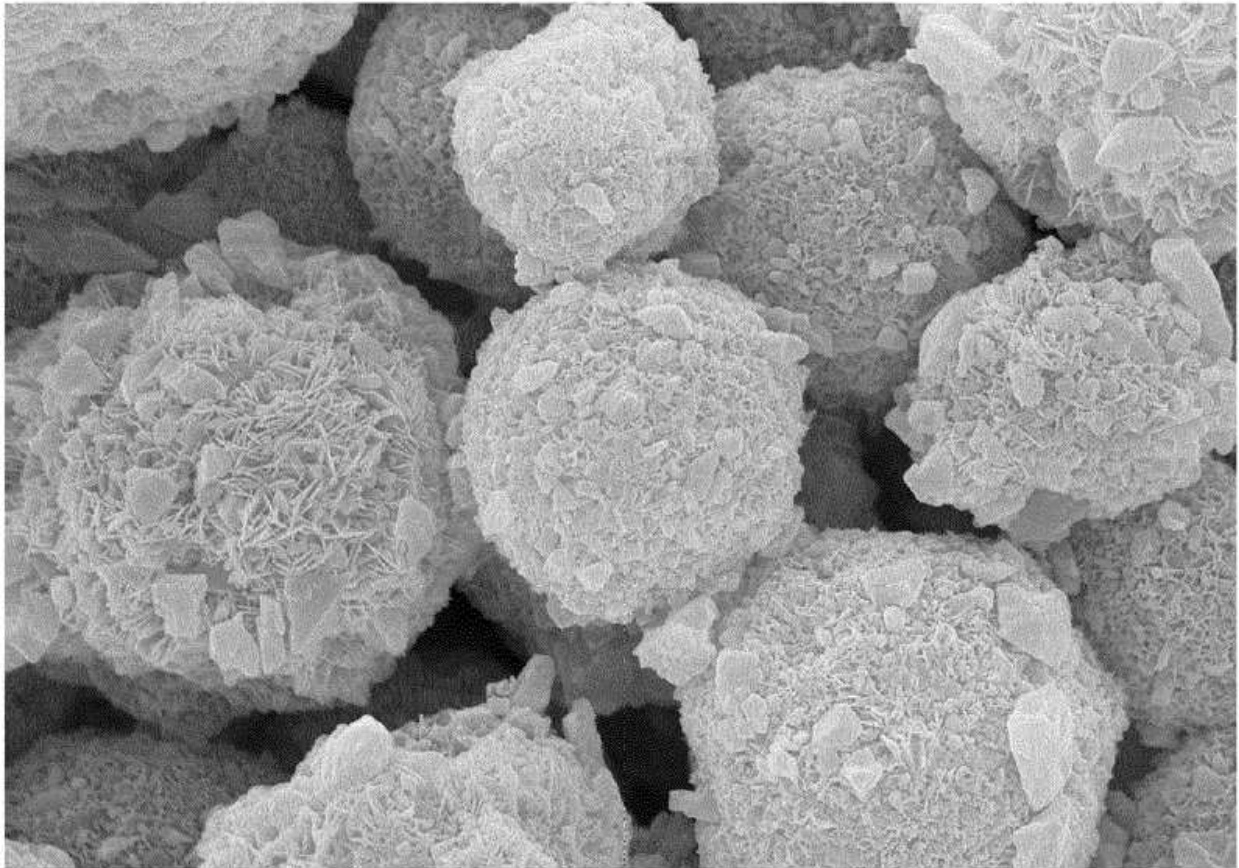
500x 30 kV 10 mm

mic12_05348

40 μ m

Magnificación SEM x500 del ejemplo E6. Minerales con forma de balón que comprenden CaCO_3 de superficie modificada

Figura 3a



2500x 30 kV 10 mm

mic12_05350

8 μm

Magnificación SEM x2500 del ejemplo E6. Minerales con forma de balón que comprenden CaCO₃ de superficie modificada.

Figura 3b