

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 831**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2011 PCT/EP2011/068258**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055739**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2011 E 11770795 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2632989**

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

30 Prioridad:

**05.11.2010 US 410389 P  
29.10.2010 EP 10189374**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.12.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 646 831 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para mejorar la manejabilidad de materiales que contienen carbonato de calcio

La invención se relaciona con materiales que contienen carbonato de calcio, y más específicamente con polvos minerales que contienen carbonato de calcio que tienen una densidad en masa aumentada, y un método para producirlos.

Se usan materiales inorgánicos en la elaboración de papel, pinturas, plásticos y productos similares, y se sabe bien que incorporan cantidades de materiales inorgánicos en redes fibrosas, pinturas o plásticos con el objetivo de mejorar la calidad de los productos resultantes. Entre los materiales, que se ha encontrado que aumentan la aceptación como rellenos en dichas aplicaciones, se encuentran los minerales que contienen carbonato de calcio. Los materiales de este tipo en general se preparan por molienda en seco o molienda en húmedo y secado, que pueden haber sido inicialmente sometidos a pasos previos de procesamiento con el objetivo de eliminar determinadas impurezas, por ejemplo, con el propósito de mejorar el brillo en el producto terminado. Estos polvos secos, sin embargo, tienen la desventaja que tienen una baja densidad en masa, que los hace difícil de manejar. Los productos de polvo mineral que contienen carbonato de calcio, por ejemplo, son comercializados usualmente por el fabricante como un polvo finamente pulverizado de baja densidad en masa, en donde dicho polvo tiene una capacidad de almacenamiento limitada. Además, dichos productos típicamente se embolsan o envían en bruto, sin embargo, debido a la baja densidad en masa, típicamente pueden cargarse solo entre 25 y 35 toneladas de polvo en un vagón de tren de 40 m<sup>3</sup>.

En el pasado, se han hecho esfuerzos para aumentar la densidad en masa de dichos polvos usando equipos de compactación, tales como máquinas elaboradoras de briquetas o elaboradores de pelets. Sin embargo, se ha probado que estas son inaceptables por varias razones. Cuando la densidad en masa de dichos polvos es aumentada mecánicamente por presión, las propiedades de flujo de dichos polvos empeoran. Se requiere una mayor incorporación de energía para cargar el producto en un tanque o recipiente o para vaciar dicho tanque o recipiente. Además, se ha encontrado que el equipo de elaboración de pelets, que se basa en agua como aglutinante, requiere el agregado de grandes cantidades de agua (aproximadamente entre 15 y 25 % en peso del peso del carbonato de calcio) antes de poder formar pelets aceptables. Esta agua aumenta los costos de envío del producto o aumenta los costos de producción porque se debe evaporar antes del envío. El equipamiento para elaborar pelets que se basa en aglutinantes diferentes del agua también requiere grandes cantidades de aglutinante y se encuentra que da como resultado un producto peletizado que es difícil de diluir en agua después de la elaboración del pelet y secado.

En US 4.561.597 se describe un método para aumentar la densidad en masa y disminuir el tiempo de humectación con agua de un polvo de arcilla de caolín sustancialmente anhidro, que comprende molienda con esferas en seco dicho polvo usando incorporación de energía específica, seguido por pulverización en un molino de impacto de alta energía y clasificación para eliminar partículas más grandes no deseadas.

WO 2006/008657 se relaciona con un método para producir partículas pigmentarias que se autoaglutinan, en donde dicho método comprende los pasos de formar una suspensión acuosa de un material inorgánico e introducir el mismo en un triturador, formando una solución acuosa o suspensión o emulsión acuosa de por lo menos un agente aglutinante e introducirla a la misma dentro de un triturador, y moler la suspensión acuosa junto con la solución acuosa o suspensión o emulsión de manera tal de obtener una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoaglutinantes.

En WO 01/00712 se describe un método para la elaboración de granulados de pigmento secos. El método comprende los pasos de mezclar pigmentos de polímero orgánicos, opcionalmente pigmentos inorgánicos, aglutinantes y agua en una dispersión, y secar por aspersion la dispersión. El aglutinante se une a las partículas en aglomerados, que son más fáciles de manejar en forma de polvo sin problemas de limpieza.

WO 01/00713 se relaciona con un método para producir un pigmento polimérico plástico, en donde se seca una dispersión acuosa de un pigmento polimérico plástico. Las partículas obtenidas de pigmento plástico se unen entre sí por fuerzas electrostáticas para formar aglomerados.

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

En US 2010/120948 A1 se describe un proceso para la preparación de partículas pigmentarias autoaglutinantes, secas o en suspensión acuosa o dispersión, usando un estadio particular del proceso, una emulsión reversa formada a partir de una dispersión en una fase oleosa de partículas de agua y de por lo menos un polímero de acrilamida con un monómero acrílico.

5 US 2007/266898 A1 se relaciona con un proceso para la elaboración de partículas pigmentarias autoaglutinantes, secas o en suspensión acuosa o dispersión, que contienen por lo menos una materia inorgánica y por lo menos un aglutinante, en donde dicho proceso comprende los siguientes estadios: a) formar una o más suspensiones acuosas de por lo menos una materia inorgánica e introducirlas en un molino con una vista al estadio c); b) formar o tomar una o más soluciones acuosas o suspensiones o emulsiones de por lo menos un aglutinante e introducirlas en un molino con una vista al estadio c); c) comoler la suspensión acuosa o suspensiones obtenidas en el estadio a) con las soluciones acuosas o suspensiones o emulsiones obtenidas en el estadio b) de manera de obtener una suspensión acuosa de partículas pigmentarias autoaglutinantes; d) comoler posiblemente la suspensión acuosa o dispersión obtenida en el estadio c) con una o más soluciones acuosas o suspensiones o emulsiones de por lo menos un aglutinante; e) secar posiblemente la suspensión acuosa obtenida en el estadio c) o en el estadio d); f) aumentar la concentración de la suspensión acuosa obtenida en el estadio c) o d) mediante concentración térmica o mecánica; y g) dispersar la suspensión acuosa obtenida en el estadio f) mediante el uso de por lo menos un agente dispersante y/o por lo menos un agente de humectación.

15 En US 2008/319115 A1 se describe un proceso para la preparación de rellenos inorgánicos con modificación de superficie o pigmentos de un tamaño de grano definido, que se caracteriza en que las lechadas de relleno o pigmento de rellenos o pigmentos inorgánicos que tienen un tamaño de grano definido se muelen con la acción de presión y/o fuerzas de cizalla usando dispersiones de polímeros.

20 En US 2010/160498 A1 se describe un método para mejorar las propiedades reológicas de una lechada de pigmento acuoso. En el método el agente de dispersión se agrega a una fase acuosa de una lechada que comprende partículas de pigmento o a la fase acuosa en la cual se agregan las partículas de pigmento. El agente de dispersión comprende copolímero de estireno acrilato. En US 2010/160498 A1 se describe también un agente de dispersión para una lechada de pigmento que comprende un primer componente que comprende copolímero de estireno acrilato y un segundo componente que comprende un agente de dispersión convencional, tal como un poliacrilato de cadena lineal.

25 Aún existe una necesidad en el arte por un método para mejorar las características de manejo en masa de polvos minerales que contienen carbonato de calcio.

30 En consecuencia, es un objeto de la presente invención el proveer un método para preparar polvos minerales que contienen carbonato de calcio que tengan características de manejo en masa mejoradas, por ejemplo, cuando el polvo se almacena, se carga, se descarga y se traslada. Otro objeto de la presente invención es proveer polvos minerales que contienen carbonato de calcio que requieran menos capacidad de almacenaje que los polvos minerales que contienen carbonato de calcio convencionales, y por lo tanto, permitan la reducción en los costos de almacenaje de dichos polvos. Sería deseable proveer un método para preparar polvos minerales que contienen carbonato de calcio que tengan una densidad en masa aumentada a igual fluidez o mejorada en comparación con los polvos minerales que contienen carbonato de calcio convencionales. También se desearía proveer un polvo mineral que contiene carbonato de calcio, en donde se requiera menor incorporación de energía para cargar el polvo en un recipiente o para descargarlo de un recipiente. Sería deseable proveer un polvo mineral que contiene carbonato de calcio que tenga una densidad en masa aumentada, en donde todas las otras características y/o propiedades de las partículas que contienen carbonato de calcio convencionales al menos se mantienen o incluso se mejoran. También sería deseable proveer un polvo mineral que contiene carbonato de calcio que tiene una densidad en masa aumentada que puede suspenderse fácilmente en agua.

40 Lo precedente y otros objetos se resuelven mediante la provisión de un proceso para preparar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que comprende los siguientes pasos:

a) proveer por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio,

b) preparar por lo menos una solución o emulsión o dispersión de por lo menos un aglutinante, y

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

50 en donde las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio con un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad en masa aumentada a igual fluidez o mejorada en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a).

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio se proveen comprendiendo:

a) por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio, y

5 b) por lo menos un aglutinante, en donde el por lo menos un aglutinante se selecciona de un aglutinante polimérico que se selecciona del grupo que comprende copolímeros de acetonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno, y éster acrílico, y mezclas de los mismos, y en donde la cantidad del al menos un aglutinante es menor que 10 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio, y en donde el por lo menos un aglutinante se provee como una solución o emulsión o dispersión y se pone en contacto con

c) el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) en una cantidad para formar partículas compuestas sólidas que contienen carbonato de calcio,

10 en donde las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso c) cuando se secan hasta un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad en masa aumentada a igual fluidez o mejorada en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) cuando se secan hasta un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

15 De acuerdo con aún otra forma de realización de la presente invención, se usa un aglutinante para aumentar la densidad en masa de un polvo mineral que contiene carbonato de calcio a igual fluidez o mejorada, en donde el aglutinante se selecciona de un aglutinante polimérico que se selecciona del grupo de copolímeros de acetonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno, y éster acrílico, y mezclas de los mismos.

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

20 Las formas de realización ventajosas de la presente invención se definen en las correspondientes reivindicaciones secundarias.

De acuerdo con una forma de realización la densidad en masa de las partículas que contienen carbonato de calcio secas a un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, aumenta entre 5 y 80%, preferiblemente entre 8 y 60%, y más preferiblemente entre 10 y 50%, en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a).

25 De acuerdo con una forma de realización el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) se selecciona del grupo que consiste en GCC y PCC, y mezclas de los mismos. De acuerdo con otra forma de realización las partículas de polvo del por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) tienen un valor de mediana del tamaño de partícula ponderado  $d_{50}$  entre 0.1 y 100  $\mu\text{m}$ , entre 0.3 y 50  $\mu\text{m}$ , o entre 0.4 y 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0.5 y 5.0  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con aún otra forma de realización el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) tiene un contenido de humedad en superficie total menor que 10 % en peso, menor que 5 % en peso, menor que 2 % en peso, menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0.5 % en peso, más preferiblemente menor que 0.2 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.1 % en peso, en base al peso total del polvo mineral.

35 De acuerdo con una forma de realización el por lo menos un aglutinante provisto en el paso b) se selecciona de un aglutinante polimérico que se selecciona del grupo que comprende copolímeros de acetonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno, y éster acrílico, y mezclas de los mismos, y preferiblemente el por lo menos un aglutinante provisto en el paso b) se selecciona del grupo que comprende copolímero de estireno-acrilato y copolímero de estireno-butadieno, y mezclas de los mismos. De acuerdo con otra forma de realización la cantidad del al menos un aglutinante provisto en el paso b) es menor que 10 % en peso, preferiblemente menor que 7 % en peso, más preferiblemente menor que 5 % en peso, y más preferiblemente entre 0.1 y 4 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

45 De acuerdo con una forma de realización el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) se pone en contacto antes, durante o después del paso c) con por lo menos una solución o emulsión o dispersión del por lo menos un polímero catiónico. De acuerdo con otra forma de realización el por lo menos un polímero catiónico se selecciona de polietilimina lineal, o poliamina amida epiclorohidrina, o mezclas de los mismos. De acuerdo con aún otra forma de realización la cantidad del por lo menos un polímero catiónico es menor que 1.0 % en peso, preferiblemente menor que 0.8 % en peso, más preferiblemente menor que 0.5 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.2 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

50 De acuerdo con una forma de realización el paso de proceso c) se lleva a cabo a una temperatura entre 5°C y 140°C, preferiblemente entre 10 y 110°C, y más preferiblemente entre 20°C y 105°C, o entre 40 y 105°C.

De acuerdo con una forma de realización el proceso de la invención comprende un paso adicional d), en donde las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso c) se secan, preferiblemente hasta un contenido de humedad en superficie total menor que 1 % en peso, menor que 0.8 % en peso, menor que 0.5 % en

peso, preferiblemente menor que 0.2 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.1 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas.

5 De acuerdo con otra forma de realización el proceso de la invención comprende un paso adicional e), en donde las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso d) se tamizan y/o se clasifican con aire para eliminar las partículas más grandes no deseadas, preferiblemente para eliminar las partículas que son más grandes que 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente que son más grandes que 50  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente que son más grandes que 20  $\mu\text{m}$ .

10 De acuerdo con una forma de realización el paso de proceso c) se lleva a cabo en un dispositivo para moler, preferiblemente en un molino de esferas, preferiblemente en combinación con un dispositivo ciclón que recircula aglomerados y/o agregados formados durante el paso de proceso c) de nuevo a la entrada del dispositivo para moler. De acuerdo con otra forma de realización las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio formadas durante el paso de proceso c) se dividen en partículas más pequeñas.

15 De acuerdo con una forma de realización se prepara una lechada a partir de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso de proceso c) por agregado de agua y, opcionalmente, un dispersante. De acuerdo con otra forma de realización el dispersante es poliacrilato de sodio que tiene un peso molecular promedio ponderado  $M_w$  entre 2000 y 15000 g/mol, preferiblemente entre 3000 y 7000 g/mol, y más preferiblemente entre 3500 y 6000 g/mol. De acuerdo con aún otra forma de realización la lechada tiene un contenido de sólidos entre 10 y 82 % en peso, preferiblemente entre 50 y 81 % en peso, y más preferiblemente entre 60 y 70 % en peso o entre 70 y 78 % en peso, en base al peso total de la lechada.

20 El término "aglutinante" como se usa en la presente invención es un compuesto que se usa convencionalmente para unir entre sí dos o más materiales adicionales en mezclas. Sin embargo, en el proceso de la presente invención el aglutinante tiene un efecto diferente de la agregación, es decir el efecto de mejorar la densidad en masa de los polvos minerales que contienen carbonato de calcio a igual fluidez o mejorada.

25 "Densidad en masa" en el significado de la presente invención es una propiedad de los polvos, gránulos y otros sólidos "divididos" y se define como la masa de muchas partículas del material dividido por el volumen total que ocupan. El volumen total incluye volumen de partícula, volumen vacío interpartículas y volumen interno de poros. La densidad en masa de la presente invención puede medirse con un Sistema de reometría en polvo FT4 (Freeman Technology Ltd., Reino Unido) y se especifica en  $\text{kg}/\text{dm}^3$ .

30 Para los propósitos de la presente invención, el término "polvo mineral que contiene carbonato de calcio" comprende "carbonato de calcio molido" (GCC) y/o "carbonato de calcio precipitado" (PCC). El por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio tiene un contenido de humedad en superficie total menor que 10 % en peso, en base al peso total del polvo mineral.

35 El término partículas compuestas que contienen carbonato de calcio "secas" se comprende que se refiere a partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que tienen un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, preferiblemente menor que 0.2 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas.

40 El término "consumo de energía" como se usa en la presente invención es una medida de la energía que se requiere para mover una tonelada métrica de polvo o partículas. A lo largo de la presente invención, el consumo de energía se usa como una medida para las "propiedades de flujo" de sólidos en masa; cuanto menor es el consumo de energía, mejor son las propiedades de flujo de un sólido en masa. El "consumo de energía" de la presente invención puede determinarse usando un Sistema de reometría en polvo FT4 (Freeman Technology Ltd., Reino Unido) y se especifica en  $\text{kJ}/\text{t}$ .

45 "Fluidez" en el significado de la presente invención es una propiedad de los polvos, gránulos y otros sólidos "divididos" y está definida por el consumo de energía para el movimiento del polvo del producto en polvo. La fluidez de la presente invención puede medirse con un Sistema de reometría en polvo FT4 (Freeman Technology Ltd., Reino Unido) y se especifica en  $\text{kJ}/\text{t}$ .

"Carbonato de calcio molido (GCC)" en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales que incluyen mármol, tiza o caliza, y procesado mediante un tratamiento tal como molido en húmedo y/o seco, tamizado y/o fraccionamiento y/o posterior secado, por ejemplo, mediante una centrífuga o ciclón.

50 A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un producto de carbonato de calcio está descrito por su distribución de los tamaños de las partículas. El valor  $d_x$  representa el diámetro relativo al cual x % en peso de las partículas tienen diámetros menores que  $d_x$ . Esto significa que el valor  $d_{20}$  es el tamaño de partícula al cual el 20 % en peso de todas las partículas son menores, y el valor  $d_{75}$  es el tamaño de partícula al cual el 75 % en peso de todas las partículas son menores. El valor  $d_{50}$  por lo tanto es la mediana del tamaño de partícula ponderado, es decir 50 %

5 en peso de todos los granos son mayores o menores que este tamaño de partícula. Para los propósitos de la presente invención el tamaño de partícula se especifica como la mediana del tamaño de partícula ponderado  $d_{50}$  a menos que se indique de otra manera. Para determinar la mediana del tamaño de partícula ponderado el valor  $d_{50}$  para las partículas que tienen un  $d_{50}$  mayor que 0.5  $\mu\text{m}$ , puede usarse un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU.

"Carbonato de calcio precipitado (PCC)" en el significado de la presente invención es un material sintetizado, en general obtenido por precipitación luego de la reacción de dióxido de carbono y cal en un ambiente acuoso o por precipitación de una fuente de calcio y carbonato en agua, por ejemplo por carbonato de sodio y cloruro de calcio.

10 El término "polvo" como se usa en la presente invención, abarca polvos minerales sólidos de por lo menos 90 % en peso de materia mineral inorgánica, en base al peso total del polvo, en donde las partículas de polvo tienen un valor  $d_{50}$  de 100  $\mu\text{m}$  o menor, preferiblemente menor que 50  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente menor que 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 5.0  $\mu\text{m}$ .

15 Para el propósito de la presente invención, una "lechada" comprende sólidos insolubles y agua, y, opcionalmente, otros aditivos, y usualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, es más viscosa y en general de mayor densidad que el líquido con el cual está formada.

El término partículas compuestas que contienen carbonato de calcio "sólidas" en el significado de la presente invención se refiere a partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que tienen un contenido de sólidos de por lo menos 90 % en peso en base al peso total de las partículas compuestas.

20 Para el propósito de la presente invención, el término "contenido de humedad en superficie total" se refiere a la cantidad de agua absorbida en la superficie del polvo mineral que contiene carbonato de calcio y/o las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio y los poros en el polvo mineral que contiene carbonato de calcio y/o las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio. El % en peso de agua de la presente invención se determina de acuerdo con el método de medida Culombimétrica de Karl Fischer, en donde el polvo mineral y/o las partículas compuestas se calientan a 220°C, y el contenido de agua liberado como vapor y aislado usando una corriente de gas nitrógeno (a 100 ml/min) se determina en una unidad Culombimétrica de Karl Fischer.

25 El proceso de la invención para preparar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que tienen densidad en masa aumentada a igual fluidez o mejorada comprende los pasos de (a) proveer por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio, (b) preparar por lo menos una solución o emulsión o dispersión de por lo menos un aglutinante, (c) poner en contacto el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) con la al menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b) en una cantidad para formar partículas compuestas sólidas que contienen carbonato de calcio, en donde las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio con un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad en masa aumentada a igual fluidez o mejorada en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a).

35 Los inventores encontraron sorprendentemente que la densidad en masa de polvos minerales que contienen carbonato de calcio puede mejorarse a igual fluidez o mejorada poniendo en contacto un polvo mineral seco que contiene carbonato de calcio con una solución o emulsión o dispersión de un aglutinante.

40 Sin estar imitados por la teoría, se cree que el aglutinante altera la forma de la partícula del polvo mineral que contiene carbonato de calcio y contrarresta la agregación de las partículas de polvo. Esto da como resultado una mejora en el empaquetamiento y propiedades de fluidez del polvo mineral que contiene carbonato de calcio. Sin embargo, las características de los polvos minerales que contienen carbonato de calcio no se deterioran en ningún grado sustancial por el método de la invención, es decir todas las características materiales deseables tales como opacidad, propiedades de unión, etc. permanecen sustancialmente intactas o incluso se mejoran.

Paso de proceso a): el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio

45 El por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio que puede usarse en el proceso de la invención puede comprender un carbonato de calcio, por ejemplo, estando en forma de un carbonato de calcio molido (GCC), o un carbonato de calcio precipitado (PCC), o una mezcla de ambos.

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

En general, el paso de molido puede realizarse con cualquier dispositivo de molido convencional, por ejemplo, en condiciones tales que resulta predominantemente el refinamiento por impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de esferas, un molino de rodillos, un molino vibratorio, una trituradora de rodillo, un molino de impacto centrífugo, un molino de esferas vertical, un molino por erosión, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador, una cortadora a cuchillas, u otro equipamiento conocido para la persona con experiencia. En el caso que el polvo mineral que contiene carbonato de calcio comprende un material mineral que contiene carbonato de calcio molido en húmedo, el paso de molido puede realizarse en condiciones tales que se produce el molido autógeno y/o por molienda horizontal con esferas, y/u otros de dichos procesos conocidos para la persona con experiencia. El material mineral que contiene carbonato de calcio molido procesado en húmedo obtenido de esta manera puede lavarse y deshidratarse mediante procesos bien conocidos, por ejemplo por floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. El paso posterior de secado puede realizarse en un paso individual tal como secado por aspersion, o en por lo menos dos pasos. También es común que dicho mineral material se sometido a un paso de purificación (tal como paso de flotación, decolorado o separación magnética) para eliminar impurezas.

Un carbonato de calcio precipitado (PCC) puede representar, por ejemplo, uno o más de formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas, etc. y/o calcíticas. La aragonita se encuentra comúnmente en la forma acicular, mientras que la vaterita pertenece al sistema cristalino hexagonal. La calcita puede tener formas escalenohédricas, prismáticas, esféricas, y rombohédricas. El PCC puede producirse de diferentes maneras, por ejemplo, por precipitación con dióxido de carbono, el proceso sodocálcico, o el proceso de Solvay en el cual el PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. La lechada de PCC obtenida puede deshidratarse y secarse de manera mecánica.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) se selecciona del grupo que consiste en GCC y PCC, y mezclas de los mismos.

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

Además del carbonato de calcio, el polvo mineral que contiene carbonato de calcio puede comprender óxido de metales adicionales tales como dióxido de titanio y/o trióxido de aluminio, hidróxidos de metales tales como trióxido de aluminio, sales de metales tales como sulfatos, silicatos tales como talco y/o arcilla caolín y/o mica, carbonatos tales como carbonato de magnesio, y/o yeso, sulfato de calcio y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la cantidad de carbonato de calcio en el polvo material que contiene carbonato de calcio es por lo menos 90 % en peso, por ejemplo, por lo menos 95 % en peso, preferiblemente por lo menos 99 % en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5 % en peso, o aún más preferiblemente por lo menos 99.8 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

El contenido de humedad en superficie total del por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio es menor que 10 % en peso, en base al peso total del polvo mineral. De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el contenido de humedad del por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio es menor que 10 % en peso, menor que 5 % en peso, menor que 2 % en peso, menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0.5 % en peso, más preferiblemente menor que 0.2 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.1 % en peso, en base al peso total del polvo mineral.

En una forma de realización preferida, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio tiene un contenido de humedad en superficie total de entre 0.01 % en peso y 1.0 % en peso, preferiblemente entre 0.02 % en peso y 0.9 % en peso y más preferiblemente entre 0.03 % en peso y 0.09 % en peso en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio, incluso después de la exposición durante 48 horas a 23°C y una atmósfera de humedad que tiene una humedad relativa de 50 %.

Las partículas de polvo del polvo mineral que contiene carbonato de calcio pueden presentar un valor  $d_{50}$  entre 0.1 y 100  $\mu\text{m}$ , entre 0.3 y 50  $\mu\text{m}$ , o entre 0.4 y 10  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, las partículas de polvo del polvo mineral que contiene carbonato de calcio tienen un valor de  $d_{50}$  entre aproximadamente 0.5 y 5.0  $\mu\text{m}$ .

Paso del proceso b): la por lo menos una solución o emulsión o dispersión de por lo menos un aglutinante

En el paso b) del proceso de la invención, se prepara por lo menos una solución o emulsión o dispersión de por lo menos un aglutinante. Los aglutinantes adecuados son, por ejemplo, aglutinantes de origen natural, por ejemplo, almidón, proteínas tales como caseína, celulosa y derivados de celulosa tales como etilhidroxietilcelulosa (EHEC) y/o carboximetilcelulosa (CMC), o aglutinantes sintéticos, por ejemplo, acetato de polivinilo (PVA), aglutinantes acrílicos

tales como aglutinantes éster acrílico y/o aglutinantes de acetonitrilo y/o aglutinantes de estireno-acrilato, aglutinantes de estireno, aglutinantes de estireno-butadieno y aglutinantes de butadieno, o mezclas de los mismos.

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

5 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el por lo menos un aglutinante es un aglutinante polimérico seleccionado del grupo que comprende copolímeros de acetonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno, y éster acrílico, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de aglutinantes poliméricos adecuados son poli(estireno-cobutadieno), látex poliuretano, látex poliéster, poli(n-acrilato de butilo), poli(n-metacrilato de butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), copolímeros de n-butilacrilato y etilacrilato, o copolímeros de  
10 vinilacetato y n-butilacrilato.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el por lo menos un aglutinante es un aglutinante polimérico aniónico.

15 Los aglutinantes poliméricos aniónicos adecuados son, por ejemplo, polímeros que contienen carboxilato como copolímeros de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados tales como ácidos monocarboxílicos como ácidos acrílicos y/o metacrílicos, o tales como ácidos dicarboxílicos como ácido maleico o anhídrido maleico y/o ácidos fumárico y/o itacónico y/o citracónico, o tales como ácidos tricarboxílicos como ácido aconítico en combinación con acetonitrilo, butadieno, monómeros aromáticos de monovinilideno tal como estireno y derivados de estireno como alfa-metilestireno y/u orto-, meta-, parametilestireno, estireno-butadieno, ésteres olefinicamente insaturados tales como alquiléster acrílico y/o metacrílico como acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butilo y mezclas de los mismos. Los ejemplos de aglutinantes poliméricos adecuados son poli(estireno-cobutadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(n-acrilato de butilo), poli(n-metacrilato de butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), copolímeros de n-butilacrilato y etilacrilato, o copolímeros de vinilacetato y n-butilacrilato.

25 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el por lo menos un aglutinante es un polímero termoplástico que se selecciona del grupo que comprende homo y/o copolímeros de etilen metil acrilato, ácido etilen acrílico, poliacetato, polibutileno, polibutileno tereftalato, polifitalato carbonato, polietileno tereftalato, ácido poliláctico, estireno acetonitrilo, acetonitrilo estireno acrilato, poliétersulfona, poliestireno, polietileno, polietileno de alta densidad, polipropileno, etilenvinil acetato, nylon, poliéster, cloruro de polivinilo, etilen vinil alcohol, policarbonato, acrilonitrilo butadieno estireno, polioximetileno, polioximetil metacrilato, o mezclas de los mismos. Los homopolímeros y/o copolímeros pueden ser entrecruzables o no entrecruzables. De acuerdo con una forma de realización  
30 ejemplificativa, el por lo menos un aglutinante es un polímero termoplástico que comprende comonómeros de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>- $\alpha$ -olefinas, preferiblemente que se seleccionan del grupo que comprende but-1-eno, hex-1-eno, 4-metil-pent-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno, y dec-1-eno, que se seleccionan más preferiblemente del grupo que comprende but-1-eno, y hex-1-eno.

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

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la solución o emulsión o dispersión del al menos un aglutinante es una solución o emulsión o dispersión a base de agua, es decir el solvente que se usa para preparar la solución o emulsión o dispersión es agua.

40 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el por lo menos un aglutinante se provee en forma de una dispersión a base de agua. En el caso que el aglutinante se provea en forma de una dispersión, el tamaño de partícula del aglutinante pueden tener un valor de d<sub>50</sub> entre 10 y 800 nm, preferiblemente entre 20 y 500, y más preferiblemente entre 25 y 100 nm. Sin embargo, el por lo menos un aglutinante también se puede proveer en forma de una solución o una emulsión o en forma de una mezcla de una solución y/o una emulsión y/o una dispersión.

45 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la cantidad del al menos un aglutinante es menos de 10 % en peso, preferiblemente menos de 7 % en peso, más preferiblemente menos de 5 % en peso, y más preferiblemente entre 0.1 y 4 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

50 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la por lo menos una solución o emulsión o dispersión del al menos un aglutinante del paso b) contiene entre 10 y 70 % en peso de aglutinante, preferiblemente entre 40 y 65 % en peso, y más preferiblemente entre 45 y 55 % en peso, en base al peso total de la solución o emulsión o dispersión.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la cantidad de la por lo menos una solución o emulsión o dispersión del al menos un aglutinante del paso b) es menor a 10 % en peso, preferiblemente menor que



7 % en peso, más preferiblemente menor que 5 % en peso, y más preferiblemente entre 0.1 y 4 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

Paso de proceso c): poner en contacto el polvo mineral que contiene carbonato de calcio y el aglutinante

5 En el paso de proceso c) el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) se pone en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b) en una cantidad tal para formar partículas compuestas sólidas que contienen carbonato de calcio.

10 La por lo menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b), y opcionalmente los componentes adicionales, se agrega/n en cantidades tales para formar partículas compuestas sólidas que contienen carbonato de calcio. Ha de notarse que la solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b), y opcionalmente los componentes adicionales, se agrega/n al polvo mineral que contiene carbonato de calcio en una cantidad tal que asegura que se obtiene un producto sólido, es decir un producto que tiene un contenido de sólidos final de por lo menos 90 % en peso, en base al peso total del producto. En otras palabras, la formación de una mezcla de reacción líquida mediante el agregado de cantidades muy grandes de solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b), y opcionalmente los componentes adicionales, debe evitarse, si es necesario mediante calor y/o vacío.

15 El paso de poner en contacto el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio con la por lo menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b) se puede llevar a cabo bajo condiciones de mezclado y/o homogeneización. Las personas con experiencia en el arte adaptarán estas condiciones de mezclado y/o homogeneización de forma tal que la velocidad y la temperatura de mezclado estén de acuerdo con su equipamiento de procesamiento.

20 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 fluidificado producido en forma mecánica. Las cuchillas de reja de arado rotan cercanas a la pared interior de un tambor cilíndrico horizontal y arrastran a los componentes de la mezcla por fuera del lecho de producto y hacia el espacio de mezclado abierto. El lecho fluidificado producido en forma mecánica asegura un mezclado intenso incluso para lotes mayores en un tiempo muy corto. Se usan cuchillas y/o dispersores para dispersar los aglomerados en una operación en seco. El equipamiento que se puede usar en el proceso de la invención está disponible, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el paso de proceso c) se lleva a cabo usando un mezclador de lecho fluidificado o un mezclador de reja de arado.

30 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el paso de proceso c) se lleva a cabo en un dispositivo para moler, preferiblemente en un molino de esferas, preferiblemente en combinación con un dispositivo ciclón que hace recircular los aglomerados y/o agregados que se forman durante el paso de proceso c) nuevamente hacia la entrada del dispositivo para moler. Un dispositivo ciclón asegura la separación del material particulado tal como las partículas, los aglomerados o los agregados, en fracciones de material particulado más pequeñas y más grandes en base a la gravedad.

35 De acuerdo con una forma de realización experimental, las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que se forman durante el paso de proceso c) 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 menores. Esto se puede hacer por molienda, por ejemplo, usando un molino de esferas, un molino de martillo, un molino de varilla, un molino vibratorio, una trituradora de rodillo, un molino de impacto centrifugo, un molino de esferas vertical, un molino por erosión, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador, o una cortadora a cuchillas. Sin embargo, se puede usar cualquier otro dispositivo que sea capaz de dividir las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que se forman durante el paso de proceso c) en partículas más pequeñas.

40 De acuerdo con una forma de realización experimental, las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que se forman durante el paso de proceso c) 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 menores. Esto se puede hacer por molienda, por ejemplo, usando un molino de esferas, un molino de martillo, un molino de varilla, un molino vibratorio, una trituradora de rodillo, un molino de impacto centrifugo, un molino de esferas vertical, un molino por erosión, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador, o una cortadora a cuchillas. Sin embargo, se puede usar cualquier otro dispositivo que sea capaz de dividir las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que se forman durante el paso de proceso c) en partículas más pequeñas.

45 El paso de proceso c) se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir a 20°C, o a otras temperaturas. De acuerdo con una forma de realización el paso de proceso c) se lleva a cabo a una temperatura entre 5 y 140°C, preferiblemente entre 10 y 110°C, y más preferiblemente entre 20 y 105°C. Sin estar imitados por la teoría, se cree que la adhesión del aglutinante a la superficie del polvo mineral que contiene carbonato de calcio puede mejorarse llevando a cabo el paso de proceso c) a una temperatura por arriba de la temperatura ambiente, por ejemplo, entre 40 y 105°C. Se puede introducir calor mediante cizalla interna o mediante una fuente externa o mediante una combinación de los mismos.

50 De acuerdo con una forma de realización ejemplificativa de la invención, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se precalienta antes de ponerlo en contacto con por lo menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b). Por ejemplo, el polvo mineral que contiene carbonato de calcio se puede precalentar a una temperatura entre 30 y 100°C, entre 40 y 90°C, o preferiblemente entre 50 y 80°C.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el paso de proceso c) se lleva a cabo durante al menos 1 segundo, 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.

5 De acuerdo con una forma de realización ejemplificativa de la presente invención, el paso de proceso c) se lleva a cabo a 20°C durante al menos 30 min. De acuerdo con otra forma de realización ejemplificativa el paso de proceso c) se lleva a cabo a 80°C durante al menos 30 min.

10 De acuerdo con otra forma de realización ejemplificativa de la presente invención, el paso de proceso c) se lleva a cabo en forma continua en una mezcladora de rotor y estator a una temperatura entre 80 y 150°C, preferiblemente a una temperatura de 120°C, entre 1 y 10 segundos, por ejemplo entre 2 y 3 segundos, a una tasa de producción industrial de entre 2 y 5 toneladas de partículas compuestas/hora.

De acuerdo con otra forma de realización ejemplificativa de la presente invención, el paso de proceso c) se divide en un paso de tratamiento y un paso de calentamiento, en donde el paso de tratamiento comprende poner en contacto el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) con por lo menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b).

15 Por ejemplo, el paso de tratamiento y el paso de calentamiento se pueden llevar a cabo en paralelo o el paso de tratamiento puede ser seguido por el paso de calentamiento.

De acuerdo con una forma de realización ejemplificativa de la presente invención, se lleva a cabo un paso de homogeneización después de que el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se puso en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del al menos un aglutinante del paso b).

20 Para asegurar una mejor dispersión, también se puede agregar un dispersante a cualquiera de los componentes usados en el proceso de la invención, por ejemplo, en forma de una solución acuosa y/o un polvo de un dispersante. Un dispersante adecuado es preferiblemente uno que se selecciona del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o mezclas de los mismos. Los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico son especialmente preferidos. El peso molecular promedio ponderado  $M_w$  de dichos productos está preferiblemente en el rango entre 2000 y 15000 g/mol, con un peso molecular promedio ponderado especialmente preferido  $M_w$  de entre 3000 y 7000 g/mol o entre 3500 y 6000 g/mol. De acuerdo con una forma de realización ejemplificativa, el dispersante es poliácido de sodio que tiene un peso molecular promedio ponderado  $M_w$  entre 2000 y 15000 g/mol, preferiblemente entre 3000 y 7000 g/mol, y más preferiblemente entre 3500 y 6000 g/mol.

30 Partículas compuestas sólidas obtenidas que contienen carbonato de calcio

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el contenido de sólidos de las partículas compuestas sólidas obtenidas que contienen carbonato de calcio es de por lo menos 90 % en peso, por ejemplo, por lo menos 95 % en peso, preferiblemente por lo menos 99 % en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5 % en peso, o más preferiblemente por lo menos 99.8 % en peso o incluso > 99.9 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas.

35 De acuerdo con una forma de realización opcional, el proceso de la invención comprende un paso de proceso adicional d), en donde las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso c) se secan.

40 Las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio se pueden secar, por ejemplo, en forma térmica, por ejemplo, por medio de una secadora por aspersion o un microondas o en un horno, o en forma mecánica, por ejemplo, por filtración, o por disminución del contenido de agua.

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

45 De acuerdo con otra forma de realización opcional de la presente invención, las partículas compuestas obtenidas que contienen carbonato de calcio se secan a un contenido de humedad en superficie total menor que 1 % en peso, menor que 0.8 % en peso, menor que 0.5 % en peso, preferiblemente menor que 0.2 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.1 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, preferiblemente, incluso después de exponerse durante 48 horas a 23°C y a una atmósfera con humedad que tiene una humedad relativa de 50 %.

50 Las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio con un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad en masa

aumentada para una fluidez igual o mejorada, en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a).

5 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la densidad en masa de las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio con un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, se incrementa entre 5 y 80%, preferiblemente entre 8 y 60%, y más preferiblemente entre 10 y 50%, en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a). La densidad en masa de las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio puede ser, por ejemplo, entre 0.5 y 1.0 kg/dm<sup>3</sup>, entre 0.6 y 0.9 kg/dm<sup>3</sup>, o entre 0.7 y 0.8 kg/dm<sup>3</sup>.

10 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el consumo de energía que se requiere para mover las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio con un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, disminuye en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a).

15 De acuerdo con una forma de realización ejemplificativa de la presente invención, el consumo de energía de las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio con un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, disminuye entre 0 y 40%, preferiblemente entre 5 y 30%, y más preferiblemente entre 10 y 20%, en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a). El consumo de energía de las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio puede ser, por ejemplo, entre 1 y 20 kJ/t, entre 4 y 16 kJ/t, o entre 6 y 14 kJ/t.

20 Las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio de la presente invención se pueden usar en aplicaciones de papelería, en pinturas, o en plásticos.

Paso de proceso opcional: poner en contacto el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio con por lo menos un polímero catiónico

25 De acuerdo con otra forma de realización opcional de la presente invención, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) se pone en contacto antes, durante o después del paso c) con por lo menos una solución o emulsión o dispersión de por lo menos un polímero catiónico. Sin estar imitados por la teoría, se cree que el polímero catiónico puede mejorar la adhesión del al menos un aglutinante sobre el polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

30 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico consiste en un copolímero que comprende, como monómero, uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de las diaminas, triaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas y epiclorohidrina.

Como monómeros de ácido dicarboxílico se usan preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-ácidos dicarboxílicos saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, especialmente C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-ácidos dicarboxílicos, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-ácidos dicarboxílicos, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-ácidos dicarboxílicos, ácido adípico, en particular.

35 Como segundo monómero del polímero aglutinante son especialmente útiles las diaminas y las triaminas lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, en particular la N-(2-aminoetil)-1.2-etano-diamina.

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

40 Para monitorear y controlar el peso molecular y/o la longitud de cadena del copolímero, durante la policondensación se pueden usar una o más aminas monovalentes tales como monoalcanolaminas. De acuerdo con una forma de realización preferida se usa la monoetanolamina. De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, el copolímero intermedio resultante se hace reaccionar subsiguientemente con epiclorohidrina. De acuerdo con otra forma de realización preferida el copolímero intermedio resultante tiene un peso molecular promedio ponderado M<sub>w</sub> entre 800 y 1200 g/mol, preferiblemente entre 900 y 1100 g/mol o entre 950 y 1050 g/mol, antes de que se haga reaccionar con la epiclorohidrina.

45 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico es una polietilenimina (PEI) que se selecciona del grupo que comprende polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y mezclas de las anteriores. Preferiblemente, la proporción de funciones aminas primarias, secundarias y terciarias en las polietileniminas ramificadas de la invención está en el rango entre 1:0.86:0.42 y 1:1.20:0.76, antes de una posible modificación de las polietileniminas ramificadas.

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

5 Los ejemplos de polietileniminas adecuadas son los homopolímeros de etilenimina (aziridina) o sus homólogos superiores y también los polímeros injertados de poliamidoaminas o polivinilaminas con etilenimina o sus homólogos superiores. Las polietileniminas pueden ser entrecruzadas o no entrecruzadas, cuaternarias y/o modificadas por  
 10 reacción con óxidos de alquileo, dialquilo o alquilencarbonatos o C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-ácidos carboxílicos. Las polietileniminas se pueden modificar por reacción con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, carbonatos de alquileo tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno, o C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-ácidos carboxílicos. Las PEI modificadas pueden incluir  
 15 polietileniminas alcoxiladas tales como polietileniminas propoxiladas (PPEI) y polietileniminas etoxiladas (EPEI). Otras polietileniminas modificadas preferidas pueden obtenerse por reacción de las PEI no modificadas con uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-ácidos grasos, preferiblemente con uno o más C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-ácidos grasos y con preferencia especial con C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-ácidos grasos, como, por ejemplo, ácido graso de coco. Un método para elaborar un polímero catiónico que comprende PEI se basa en la reacción de la etilenediamina (EDA) y la etilenimina (EI) bajo catálisis ácida, en solventes  
 20 tales como agua. Un ejemplo de una etilenimina común es la aziridina. Las polietileniminas (PEI) resultantes en la composición tienen funcionalidades aminas primarias, secundarias, y terciarias que están disponibles para conversiones químicas adicionales, por ejemplo, alcoxilación con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno para formar APEI. Las PEI también se pueden elaborar a partir de una di o poliamina tal como etilendiamina (EDA), una etilenimina (EI) tal como aziridina, agua, y un catalizador ácido.

20 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico comprende una polietilenimina modificada, preferiblemente modificada con un grupo ácido carboxílico, más preferiblemente con uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-ácidos grasos, uno o más C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-ácidos grasos o con uno o más C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-ácidos grasos, o se modifica por alcoxilación, preferiblemente por etoxilación, más preferiblemente por etoxilación con entre 10 y 50 grupos de óxido de etileno.

25 En una forma de realización preferida de la presente invención, la polietilenimina tiene un peso molecular promedio ponderado M<sub>w</sub> en el rango entre 100 g/mol y 10000 g/mol. En otra forma de realización preferida de la presente invención la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular promedio ponderado M<sub>w</sub> entre 100 y 700 g/mol, y preferiblemente entre 146 y 232 g/mol, y preferiblemente se selecciona de  
 30 trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina. De acuerdo con otra forma de realización preferida la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular promedio ponderado M<sub>w</sub> entre 500 y 8000 g/mol y preferiblemente entre 800 y 1200 g/mol.

De acuerdo con una forma de realización ejemplificativa de la presente invención, para el por lo menos un polímero catiónico se usa un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epiclorohidrina. De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico se selecciona  
 35 de una polietilenimina lineal, o una poliamina amida epiclorohidrina, o mezclas de los mismos.

Preferiblemente para el por lo menos un polímero catiónico se usa una poliamina amida epiclorohidrina.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) se pone en contacto antes, durante o después del paso c) con por lo menos una solución o emulsión o dispersión de un polímero catiónico, en donde el por lo menos un aglutinante es  
 40 un aglutinante aniónico. Sin estar imitados por la teoría, se cree que la combinación de un polímero catiónico con un aglutinante aniónico puede mejorar adicionalmente la adhesión del al menos un aglutinante sobre el polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la cantidad del por lo menos un polímero catiónico que se usa en el proceso de la invención es menor que 1.0 % en peso, preferiblemente menor que 0.8 % en peso, más preferiblemente menor que 0.5 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.2 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.  
 45

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

En caso de que el por lo menos un polímero catiónico se provea en forma de una dispersión, el tamaño de partícula del polímero catiónico puede tener un valor de d<sub>50</sub> entre 10 y 500 nm, preferiblemente entre 20 y 100, y más preferiblemente entre 25 y 80 nm.  
 50

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la por lo menos una solución o emulsión o dispersión del polímero catiónico comprende entre 5 y 70 % en peso del por lo menos un polímero catiónico,

preferiblemente entre 10 y 50 % en peso, y más preferiblemente entre 12 y 17 % en peso, en base al peso total de la solución o emulsión o dispersión.

5 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el por lo menos un polímero catiónico se provee en la forma de una solución a base de agua, que comprende preferiblemente entre 10 y 50 % en peso, más preferiblemente entre 11 y 30 % en peso, y más preferiblemente entre 12 y 17 % en peso del por lo menos un polímero catiónico en base al peso total de la solución.

Sin embargo, el por lo menos un polímero catiónico también se puede proveer en forma de una emulsión o una dispersión o en forma de una mezcla de una solución y/o una emulsión y/o una dispersión.

10 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la cantidad de la por lo menos una solución o emulsión o dispersión del por lo menos un polímero catiónico usado en el proceso de la invención es menor que 1.0 % en peso, preferiblemente menor que 0.8 % en peso, más preferiblemente menor que 0.5 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.2 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.

15 El paso de poner en contacto el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio con la al menos una solución o emulsión o dispersión del polímero catiónico se puede llevar a cabo bajo condiciones de mezclado y/o homogeneización. Las condiciones de mezclado y/o homogeneización pueden ser iguales a las que se describieron previamente para el paso de proceso c).

De acuerdo con una forma de realización, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se precalienta antes de ponerlo en contacto con por lo menos una solución o emulsión o dispersión del polímero catiónico.

20 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se pone en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del por lo menos un polímero catiónico antes del paso de proceso c). De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se pone en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del por lo menos un polímero catiónico durante el paso de proceso c). De acuerdo con aún otra forma de realización de la presente invención, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se pone en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del por lo menos un polímero catiónico después del paso de proceso c). Preferiblemente, el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se pone en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del por lo menos un polímero catiónico antes del paso de proceso c).

30 De acuerdo con una forma de realización ejemplificativa de la presente invención, se lleva a cabo un paso de homogeneización después de que el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se puso en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del polímero catiónico y antes de ponerlo en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b). De acuerdo con otra forma de realización ejemplificativa de la presente invención, se lleva a cabo un paso de homogeneización después de que el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio se puso en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b) y antes de ponerlo en contacto con la al menos una solución o emulsión o dispersión del polímero catiónico.

#### Otros pasos de proceso opcionales

40 De acuerdo con otra forma de realización opcional, el proceso de la invención comprende un paso de proceso adicional e), en donde las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio se tamizan y/o se clasifican con aire para eliminar las partículas grandes indeseables. El tamizaje se puede llevar a cabo usando una máquina tamizadora, por ejemplo, un equipo de tamizaje vibratorio a través de círculos, un equipo vibratorio de alta frecuencia o un equipo giratorio. La clasificación por aire se puede llevar a cabo usando un clasificador a aire que selecciona los materiales mediante una combinación de tamaño, forma y densidad y que funciona inyectando la corriente de material a seleccionar en una cámara que contiene una columna de aire ascendente. Debido a la dependencia del roce del aire con el tamaño y la forma del objeto, las partículas de material en la columna de aire móvil se seleccionan verticalmente y de esta manera se pueden separar.

45 De acuerdo con una forma de realización opcional de la presente invención, se eliminan las partículas que son más grandes que 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente que son más grandes que 50  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente que son más grandes que 20  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, se eliminan las partículas grandes indeseables de las partículas compuestas secas obtenidas que contienen carbonato de calcio a una cantidad por debajo de 1000 ppm, más preferiblemente a una cantidad por debajo de 100 ppm, por ejemplo, por debajo de entre 50 y 80 ppm o entre 60 y 70 ppm.

50 De acuerdo con otra forma de realización opcional, se prepara una lechada a partir de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso c) mediante el agregado de agua.

Opcionalmente, se puede usar un dispersante para preparar la lechada. El dispersante se puede usar en una cantidad entre 0.01 y 10 % en peso, entre 0.05 y 8 % en peso, entre 0.5 y 5 % en peso, entre 0.8 y 3 % en peso, o entre 1.0 y 1.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio. En una forma de realización preferida, se dispersa el pigmento con una cantidad de entre 0.05 y 5 % en peso, y preferiblemente con una cantidad de entre 0.5 y 5 % en peso de un dispersante, en base al peso total de las partículas compuestas. Un dispersante adecuado se selecciona preferiblemente del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o mezclas de los mismos. Los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico son especialmente preferidos. El peso molecular promedio ponderado  $M_w$  de dichos productos está preferiblemente en el rango entre 2000 y 15000 g/mol, con un peso molecular promedio ponderado  $M_w$  entre 3000 y 7000 g/mol o entre 3500 y 6000 g/mol siendo especialmente preferido. De acuerdo con una forma de realización ejemplificativa, el dispersante es poliacrilato de sodio con un peso molecular promedio ponderado  $M_w$  entre 2000 y 15000 g/mol, preferiblemente entre 3000 y 7000 g/mol, y más preferiblemente entre 3500 y 6000 g/mol.

La lechada preparada a partir de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio puede tener un contenido de sólidos entre 10 y 82 % en peso, preferiblemente entre 50 y 81 % en peso, y más preferiblemente entre 60 y 70 % en peso o entre 70 y 78 % en peso, en base al peso total de la lechada.

### EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos muestran diferentes partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que se prepararon de acuerdo al proceso de la invención.

#### 20 A. Materiales

##### Polvos minerales que contienen carbonato de calcio:

Carbonato de calcio 1: mármol de la región de Carrara, Italia a 25 % en peso, en base al peso total de la lechada, molido en húmedo y secado por aspersion, tamaño de partícula ( $d_{50}$ ): 1.8  $\mu\text{m}$ .

Carbonato de calcio 2: mármol de la región de Carrara, Italia, molido en seco, tamaño de partícula ( $d_{50}$ ): 3.4  $\mu\text{m}$ .

25 Carbonato de calcio 3: mármol de la región de Carrara, Italia, molido en seco, tamaño de partícula ( $d_{50}$ ): 5.3  $\mu\text{m}$ .

Carbonato de calcio 4: mármol de la región de Villach, Austria molido en seco, tamaño de partícula ( $d_{50}$ ): 2.6  $\mu\text{m}$ .

Carbonato de calcio 5: piedra caliza de la región de Dinamarca molido en seco, tamaño de partícula ( $d_{50}$ ): 2.4  $\mu\text{m}$ .

##### Polímeros catiónico:

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

30 Polímero catiónico 2: Poliamina amida epiclohidrina disuelta en agua, concentración: 15 % en peso en base al peso total de la solución.

##### Aglutinantes:

Aglutinante 1: Copolímero de estireno-acrilato dispersado en agua, concentración: 50 % en peso en base al peso total de la dispersión.

35 Aglutinante 2: Copolímero de estireno-butadieno dispersado en agua, concentración: 50 % en peso en base al peso total de la dispersión.

##### Dispersante 1:

Poliacrilato de sodio,  $M_w=3500$  g/mol

#### B. Métodos:

40 Proceso de tratamiento 1

5 Se colocaron 3000 g de  $\text{CaCO}_3$  en polvo en una mezcladora Lödige (Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania) y se agregó la solución de polímero catiónico mientras se hacía funcionar la mezcladora. Después de un paso de homogeneización de 5 min, se agregó la dispersión aglutinante y se homogeneizó la mezcla durante otros 30 min. En caso de no haber usado polímero catiónico, se agregó la dispersión aglutinante al comienzo en lugar del polímero catiónico.

El producto obtenido se templó en un horno de secado a  $110^\circ\text{C}$  durante 15 horas.

#### Proceso de tratamiento 2

10 Se precalentaron 3000 g de  $\text{CaCO}_3$  en un horno de secado a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Subsiguientemente se colocó el  $\text{CaCO}_3$  en una mezcladora Lödige (Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania) que se precalentó hasta  $80^\circ\text{C}$  y se agregó la solución de polímero catiónico mientras se hacía funcionar la mezcladora. Después de un paso de homogeneización de 5 min, se agregó la dispersión aglutinante y se homogeneizó la mezcla durante otros 30 min. Durante todo el proceso de tratamiento, se mantuvo la temperatura de la mezcladora Lödige a  $80^\circ\text{C}$ . El polímero catiónico y el aglutinante no se precalentaron. En caso de no haber usado polímero catiónico, se agregó la dispersión aglutinante al comienzo en lugar del polímero catiónico.

15 El producto obtenido se templó en un horno de secado a  $110^\circ\text{C}$  durante 15 horas.

#### Proceso de tratamiento 3

20 Se colocaron 500 g de  $\text{CaCO}_3$  en una mezcladora de tipo M3/1.5 (MTI Mischtechnik International GmbH, Alemania) y se activó el mezclado a 500 rpm. Luego de eso, se introdujeron la solución de polímero catiónico y la dispersión de aglutinante al  $\text{CaCO}_3$  en polvo a temperatura ambiente. Los contenidos de la mezcladora se mezclaron a una velocidad de agitación de 500 rpm durante un periodo de 10 o 20 min.

El producto obtenido se templó en un horno de secado a  $110^\circ\text{C}$  durante 15 horas.

#### Medida de la densidad en masa condicionada (CBD)

La densidad en masa condicionada se midió con el Sistema de reometría en polvo FT4 (Freeman Technology Ltd., R.U.) que permite condicionar el polvo para establecer un estado de empaquetamiento homogéneo con bajo estrés.

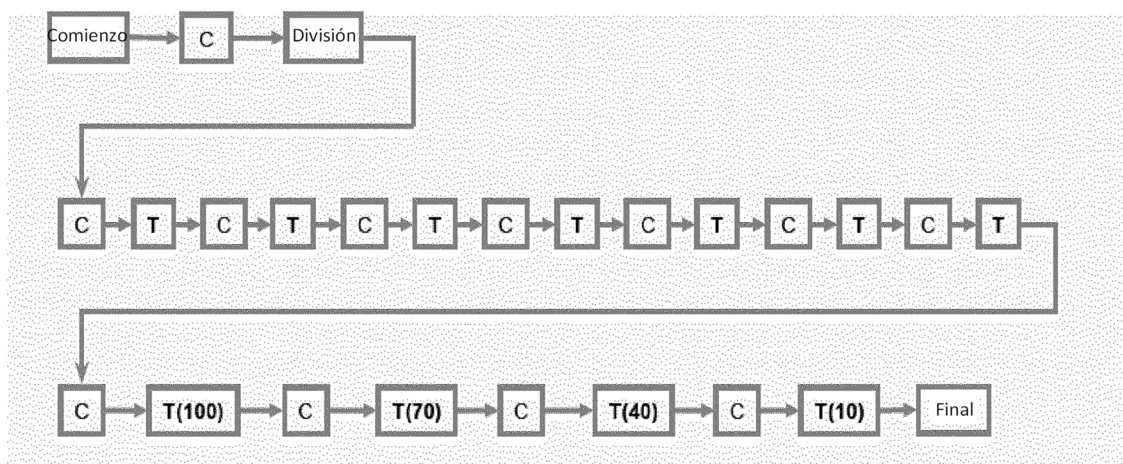
25 El proceso de condicionamiento incluyó un desplazamiento suave de la muestra completa con el objetivo de aflojar y airear levemente el polvo para construir un lecho de polvo empaquetado en forma homogénea. Un ciclo de condicionamiento comprendió un movimiento transversal de la cuchilla hacia abajo y luego un movimiento transversal hacia arriba. El movimiento transversal hacia abajo usó una hélice positiva de  $5^\circ$  para que la acción de corte sea más cortante que compactante. El movimiento transversal hacia arriba usó una hélice negativa de  $5^\circ$  que elevó suavemente el polvo y lo hizo caer sobre la cuchilla, en donde cada partícula terminó reposando detrás de la misma. Después del ciclo de condicionamiento, se liberó a la muestra de polvo del estrés localizado y de todo exceso de aire.

30 Subsiguientemente, se pesó una muestra correspondiente a un volumen de 160 ml usando la balanza integral Sistema de reometría en polvo FT4 y se calculó automáticamente la densidad en masa condicionada mediante el reómetro.

#### Medida del consumo de energía para el movimiento del polvo

35 Se determinó la energía requerida para mover una tonelada métrica de polvo usando el Sistema de reometría en polvo FT4 (Freeman Technology Ltd., R.U.) y una secuencia específica para estabilidad (Rep) y secuencias de prueba de tasa de flujo variable (VFR), las cuales son provistas por el Sistema de reometría en polvo FT4.

40 La estructura de la prueba de Rep+VFR fue una combinación de siete ciclos de condicionamiento y prueba para la prueba de estabilidad y cuatro ciclos de condicionamiento y prueba para la tasa de flujo variable, como se ilustra a continuación:



5 en donde C = ciclo de condicionamiento, T = ciclo de prueba, (x) = velocidad de punta de cuchilla durante el ciclo de prueba (mm/segundo), y División = división del recipiente para proveer el volumen preciso de polvo para la medida. La masa de polvo se recalculó en forma automática después de la división. La velocidad de la punta de cuchilla fue de 100 mm/segundo en los casos no definidos entre paréntesis (durante la secuencia Rep).

Se obtuvo el promedio de "consumo de energía total" en mJ a partir de las pruebas número 4 y 8, y este se convirtió a un consumo de energía en kJ/t dividiendo el promedio del consumo de energía total por el peso de la muestra medida.

10 Medida de la viscosidad de Brookfield

La viscosidad de Brookfield se midió usando un viscosímetro Brookfield DVII+ a 100 rpm y 23°C.

Medida del tamaño de partícula

15 Para la determinación de la mediana del peso del tamaño de partícula  $d_{50}$ , se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. La medida se llevó a cabo en una solución acuosa de 0.1 % en peso de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

Medida del contenido de humedad en superficie total

20 El contenido de humedad en superficie total se determinó de acuerdo al método por medida Culombimétrica de Karl Fischer, en donde el carbonato de calcio seco que contiene las partículas compuestas se calentó a 220°C, y se separó el contenido de agua como vapor y se aisló usando una corriente de nitrógeno gaseoso (a 100 ml/min) y se determinó en una unidad de Culombimetría de Karl Fischer.

C. Resultados

**Ejemplo 1**

25 Se trataron superficialmente 2000 g de carbonato de calcio 1 usando el proceso de tratamiento 2, al que se agregaron 0.5 % en peso de polímero catiónico 1 y 8 % en peso de aglutinante 2, en donde los porcentajes en peso son en base al peso total del carbonato de calcio.

El producto de la invención mostró una mayor densidad en masa y una menor energía necesaria para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio no tratado:



	composición	Densidad en masa (kg/dm <sup>3</sup> )	Consumo de energía (kJ/t)
arte previo	99.8 % en peso de carbonato de calcio 1  0.2 % en peso de humedad	0.50	14.2
invención	91.3 % en peso de carbonato de calcio 1  0.5 % en peso de polímero catiónico 1  8.0 % en peso de aglutinante 2  0.2 % en peso de humedad	0.80  (+ 60%)	12.2  (- 14.1%)

### Ejemplo 2

- 5 Se trataron superficialmente 2000 g de carbonato de calcio 2 usando el proceso de tratamiento 1, al que se agregaron 0.2 % en peso de polímero catiónico 2 y 3 % en peso de aglutinante 1, en donde los porcentajes en peso son en base al peso total del carbonato de calcio.

El producto de la invención mostró una mayor densidad en masa y una menor energía necesaria para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio no tratado:

	composición	Densidad en masa (kg/dm <sup>3</sup> )	Consumo de energía (kJ/t)
arte previo	99.8 % en peso de carbonato de calcio 2  0.2 % en peso de humedad	0.76	7.0
invención	96.6 % en peso de carbonato de calcio 2  0.2 % en peso de polímero catiónico 2  3.0 % en peso de aglutinante 1  0.2 % en peso de humedad	0.82  (+ 7.9%)	4.6  (- 34.4%)

### 10 Ejemplo 3

#### Producto A:

Se trataron superficialmente 3000 g de carbonato de calcio 3 usando el proceso de tratamiento 1, al que se agregaron 0.2 % en peso de polímero catiónico 2 y 3 % en peso de aglutinante 1, en donde los porcentajes en peso son en base al peso total del carbonato de calcio.

Producto B:

Se trataron superficialmente 500 g de carbonato de calcio 3 usando el proceso de tratamiento 3, al que se agregaron 3 % en peso de aglutinante 1, en donde los porcentajes en peso son en base al peso total del carbonato de calcio.

5 Los productos de la invención mostraron una mayor densidad en masa y una menor energía necesaria para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio no tratado:

	composición	Densidad en masa (kg/dm <sup>3</sup> )	Consumo de energía (kJ/t)
arte previo	99.8 % en peso de carbonato de calcio 3  0.2 % en peso de humedad	0.85	5.6
producto de la invención A	96.6 % en peso de carbonato de calcio 3  0.2 % en peso de polímero catiónico 2  3.0 % en peso de aglutinante 1  0.2 % en peso de humedad	0.92 (+ 8.2%)	4.9 (- 12.5%)
producto de la invención B	96.6 % en peso de carbonato de calcio 3  3.0 % en peso de aglutinante 1  0.2 % en peso de humedad	0.94 (+ 10.6 %)	3.6 (- 35.7%)

**Ejemplo 4**

10 Se trataron superficialmente 3000 g de carbonato de calcio 5 usando el proceso de tratamiento 1, al que se agregaron 0.2 % en peso de polímero catiónico 2 y 3 % en peso de aglutinante 1, en donde los porcentajes en peso son en base al peso total del carbonato de calcio.

El producto de la invención mostró una mayor densidad en masa y una menor energía necesaria para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio no tratado:

	composición	Densidad en masa (kg/dm <sup>3</sup> )	Consumo de energía (kJ/t)
arte previo	99.6 % en peso de carbonato de calcio 5  0.4 % en peso de humedad	0.46	13.9
inventivo	96.4 % en peso de carbonato de calcio 5  0.2 % en peso de polímero catiónico 2	0.62 (+ 34.8%)	10.9 (- 21.6%)

	3.0 % en peso de aglutinante 1		
	0.4 % en peso de humedad		

**Ejemplo 5**

Producto C

- 5 Se trataron superficialmente 2000 g de carbonato de calcio 4 usando el proceso de tratamiento 2, al que se agregaron 0.2 % en peso de polímero catiónico 2 y 2 % en peso de aglutinante 1, en donde los porcentajes en peso son en base al peso total del carbonato de calcio.

Producto D

- 10 Se trataron superficialmente 2000 g de carbonato de calcio 4 usando el proceso de tratamiento 1, al que se agregaron 0.2 % en peso de polímero catiónico 1 y 2 % en peso de aglutinante 1, en donde los porcentajes en peso son en base al peso total del carbonato de calcio.

Producto E

- Se trataron superficialmente 2000 g de carbonato de calcio 4 usando el proceso de tratamiento 1, al que se agregaron 0.2 % en peso de polímero catiónico 2 y 5 % en peso de aglutinante 1, en donde los porcentajes en peso son en base al peso total del carbonato de calcio.
- 15 Los productos de la invención mostraron una mayor densidad en masa y una energía necesaria similar o menor para mover el producto en comparación con el carbonato de calcio no tratado:

	Composición	Densidad en masa (kg/dm <sup>3</sup> )	Consumo de energía (kJ/ton)
arte previo	99.8 % en peso de carbonato de calcio 4  0.3 % en peso de humedad	0.72	6.4
producto de la invención C	97.5 % en peso de carbonato de calcio 4  0.2 % en peso de polímero catiónico 2  2.0 % en peso de aglutinante 1  0.3 % en peso de humedad	0.79  (+ 9.7%)	6.4  (- 0%)
producto de la invención D	97.5 % en peso de carbonato de calcio 4  0.2 % en peso de polímero catiónico 1  2.0 % en peso de aglutinante 1  0.3 % en peso de humedad	0.78  (+ 8.3%)	5.4  (- 15.6%)
producto de la invención E	94.5 % en peso de carbonato de calcio 4	0.90	6.0

	0.2 % en peso de polímero catiónico 2	(+ 25.0%)	(- 6.3%)
	5.0 % en peso de aglutinante 1		
	0.3 % en peso de humedad		

**Ejemplo 6**

Se preparó una lechada que tiene 65 % en peso de sólidos usando 2000 g del producto del ejemplo 2 y 0.03 % en peso del dispersante 1, en base al peso del CaCO<sub>3</sub> seco.

- 5 La viscosidad de Brookfield de la lechada obtenida fue 620 mPas.

**Ejemplo 7**

Se preparó una lechada que tiene 65 % en peso de sólidos usando 2000 g del producto A del ejemplo 3 y 0.03 % en peso del dispersante 1, en base al peso del CaCO<sub>3</sub> seco.

La viscosidad de Brookfield de la lechada obtenida fue de 510 mPas.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que comprende los siguientes pasos:
- a) proveer por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio,
- 5 b) preparar por lo menos una solución o emulsión o dispersión de por lo menos un aglutinante, en donde el al menos un aglutinante se selecciona de un aglutinante polimérico que se selecciona del grupo que comprende copolímeros de acetonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno, y éster acrílico, y mezclas de los mismos, y en donde la cantidad del al menos un aglutinante es menor que 10 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio,
- 10 c) poner en contacto el al menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) con la al menos una solución o emulsión o dispersión del aglutinante del paso b) en una cantidad para formar partículas compuestas sólidas que contienen carbonato de calcio, en donde las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso c) cuando se secan hasta un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad en masa aumentada a igual fluidez o mejorada en
- 15 comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) cuando se secan hasta un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la densidad en masa de las partículas que contienen carbonato de calcio secas a un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, está aumentada entre 5 y 80%, preferiblemente entre 8 y 60%, y más preferiblemente entre 10 y 50%, en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a).
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) se selecciona del grupo que consiste en GCC y PCC, y mezclas de los mismos.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de polvo del por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) tienen un valor de  $d_{50}$  entre 0.1 y 100  $\mu\text{m}$ , entre 0.3 y 50  $\mu\text{m}$ , o entre 0.4 y 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0.5 y 5.0  $\mu\text{m}$ .
- 25 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) tiene un contenido de humedad en superficie total menor que 10 % en peso, menor que 5 % en peso, menor que 2 % en peso, menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0.5 % en peso, más preferiblemente menor que 0.2 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.1 % en peso, en base al peso total del polvo mineral.
- 30 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el por lo menos un aglutinante provisto en el paso b) se selecciona de un aglutinante polimérico que se selecciona del grupo que comprende copolímero de estireno-acrilato y copolímero de estireno-butadieno, y mezclas de los mismos.
- 35 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad del al menos un aglutinante provisto en el paso b) es menor que 7 % en peso, preferiblemente menor que 5 % en peso, y más preferiblemente entre 0.1 y 4 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) se pone en contacto antes, durante o después del paso c) con por lo menos una solución o emulsión o dispersión de por lo menos un polímero catiónico.
- 40 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde el por lo menos un polímero catiónico se selecciona de polietilenimina lineal, o poliamina amida epiclorohidrina, o mezclas de los mismos.
10. El proceso de la reivindicación 8 o 9, en donde la cantidad del por lo menos un polímero catiónico es menor que 1.0 % en peso, preferiblemente menor que 0.8 % en peso, más preferiblemente menor que 0.5 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.2 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.
- 45 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el paso de proceso c) se lleva a cabo a una temperatura entre 5°C y 140°C, preferiblemente entre 10 y 110°C, y más preferiblemente entre 20°C y 105°C, o entre 40 y 105°C.

- 5 12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso comprende un paso adicional d), en donde las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso c) se secan, preferiblemente hasta un contenido de humedad en superficie total menor que 1 % en peso, menor que 0.8 % en peso, menor que 0.5 % en peso, preferiblemente menor que 0.2 % en peso, y más preferiblemente menor que 0.1 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas.
- 10 13. El proceso de la reivindicación 12, en donde el proceso comprende un paso adicional e), en donde las partículas compuestas secas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso d) se tamizan y/o se clasifican con aire para eliminar las partículas más grandes no deseadas, preferiblemente para eliminar las partículas que son más grandes que 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente que son más grandes que 50  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente que son más grandes que 20  $\mu\text{m}$ .
- 15 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se prepara una lechada a partir de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso c) por agregado de agua y, opcionalmente, un dispersante.
- 15 15. El proceso de la reivindicación 14, en donde el dispersante es poliacrilato de sodio que tiene un peso molecular promedio ponderado  $M_w$  entre 2000 y 15000 g/mol, preferiblemente entre 3000 y 7000 g/mol, y más preferiblemente entre 3500 y 6000 g/mol.
- 20 16. El proceso de la reivindicación 14 o 15, en donde la lechada tiene un contenido de sólidos entre 10 y 82 % en peso, preferiblemente entre 50 y 81 % en peso, y más preferiblemente entre 60 y 70 % en peso o entre 70 y 78 % en peso, en base al peso total de la lechada.
- 20 17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el paso de proceso c) se lleva a cabo en un dispositivo para moler, preferiblemente en un molino de esferas, preferiblemente en combinación con un dispositivo ciclón que recircula los aglomerados y/o agregados formados durante el paso de proceso c) nuevamente a la entrada del dispositivo para moler.
- 25 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio formadas durante el paso de proceso c) se dividen en partículas más pequeñas.
19. Partículas compuestas que contienen carbonato de calcio que comprenden:
- a) por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio, y
- 30 b) por lo menos un aglutinante, en donde el por lo menos un aglutinante se selecciona de un aglutinante polimérico que se selecciona del grupo que comprende copolímeros de acetonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno, y éster acrílico, y mezclas de los mismos, y en donde la cantidad del al menos un aglutinante es menor que 10 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio, y en donde el por lo menos un aglutinante se provee como una solución o emulsión o dispersión y se pone en contacto con
- 35 c) el por lo menos un polvo mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) en una cantidad para formar partículas compuestas sólidas que contienen carbonato de calcio, en donde las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio obtenidas en el paso c) cuando se secan hasta un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total de las partículas compuestas, tienen una densidad en masa aumentada a igual fluidez o mejorada en comparación con el polvo mineral que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) cuando se secan hasta un contenido de humedad en superficie total menor que 0.5 % en peso, en base al peso total del polvo mineral que contiene carbonato de calcio.
- 40 20. Uso de un aglutinante para aumentar la densidad en masa de un polvo mineral que contiene carbonato de calcio a igual fluidez o mejorada, en donde el aglutinante se selecciona de un aglutinante polimérico que se selecciona del grupo de copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, acrilato, acrilato de butilo, estireno, estireno-butadieno, y éster acrílico, y mezclas de los mismos.
- 45 21. Uso de las partículas compuestas que contienen carbonato de calcio de la reivindicación 19 en aplicaciones de papeles, en pinturas, o en plásticos.