

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 337**

51 Int. Cl.:

A23P 10/43 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

A23L 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2014** **E 14185739 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 2997833**

54 Título: **Carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial para su uso como agente antiapelmazante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2018

73 Titular/es:
OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:
BUDDE, TANJA

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 667 337 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

Carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial para su uso como agente antiapelmazante

5 La presente invención se refiere al uso de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante, a un método para prevenir el apelmazamiento, a una composición que comprende el agente antiapelmazante, en la que la composición se selecciona entre el grupo que consiste en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética, así como a un método para la producción de tal composición.

10 Las composiciones en forma de partículas como la sal, el azúcar, el polvo de pudín o la sopa de paquete a menudo se aglomeran, un fenómeno también conocido como apelmazamiento. El apelmazamiento puede producirse a casi cualquier temperatura y a casi cualquier humedad relativa, pero la mayoría de las veces una temperatura más alta o una humedad relativa más alta darán como resultado un problema de apelmazamiento más pronunciado. Este es a menudo el caso si las condiciones de almacenamiento no están controladas, por ejemplo, en las composiciones en polvo como la sal, el azúcar o las especias en los hogares privados. Normalmente, estas composiciones o productos se comercializan en bolsas de papel o cajas de cartón, que son permeables al aire y a la humedad, y se almacenan en el armario de la cocina y, por lo tanto, se suministran a las condiciones del medio en el armario sin protección ni control.

20 El apelmazamiento da como resultado el endurecimiento de tales composiciones en partículas y, en un determinado período de tiempo, se forman agregados o conglomerados dentro de las composiciones en partículas. Esta agregación puede dar como resultado muchos problemas y pérdidas económicas. Por ejemplo, los polvos apelmazados no son adecuados para mezclas adicionales o no pueden descargarse adecuadamente en instalaciones automatizadas. Estos productos deben procesarse después con un molino de martillos o refundirse o simplemente desecharse, lo que puede generar enormes costes adicionales y recursos desperdiciados. Los clientes a menudo lo consideran una pérdida de calidad si las composiciones en partículas como la sal o el azúcar ya no son fluidas después de un tiempo, sino que forman conglomerados en el empaquetamiento.

25 Hoy en día, la mayoría de los productores usan agentes antiapelmazantes con el fin de controlar, reducir o prevenir el apelmazamiento de la materia particulada, tal como los polvos o gránulos.

30 Los ejemplos de aditivos antiapelmazantes típicos son harina de trigo, almidón natural, carbonato de calcio, fosfatos, dióxido de silicio o silicato de calcio. Por ejemplo, el documento US 5.149.552 desvela sales de calcio de ácido cítrico que pueden usarse como agentes antiapelmazantes en refrescos en polvo edulcorados con fructosa. En el documento EP 1 249 271, los óxidos alcalinos o los hidróxidos alcalinotérreos como el MgO, CaO, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂-Ca(OH)₂ y mezclas de los mismos se usan como aditivos antiapelmazantes en las composiciones en polvo. El documento US 3.273.960 desvela hiperfosfatos de metales alcalinotérreos que pueden usarse como agentes antiapelmazantes en sales particuladas, tales como monohidrato de ortofosfato de monocalcio (MCP). El documento US 2004/0109927 desvela agentes antiapelmazantes basados en carbonato que comprenden un material de núcleo basado en carbonato y un agente de encapsulación que posee propiedades hidrófobas. En función del campo de aplicación, estos agentes antiapelmazantes a veces deben usarse en cantidades altas para controlar, reducir o prevenir el apelmazamiento en las composiciones deseadas.

40 El documento WO 2013/165600 se refiere a composiciones no cementosas, productos, métodos de preparación y uso que incluyen un aditivo de carbonato que comprende vaterita. La composición de carbonato puede emplearse como agente antiapelmazante en las composiciones alimenticias.

El documento WO 2010/051458 se refiere a composiciones no cementosas de secuestrantes de CO₂ que incluyen un aditivo secuestrante de CO₂, por ejemplo, una composición de carbonato secuestrante de CO₂. La composición de carbonato puede emplearse como agente antiapelmazante en las composiciones alimenticias.

45 El documento US 2003/213937 se refiere a aragonito precipitado y a un proceso para la producción del mismo que puede usarse como agente antiapelmazante en las composiciones alimenticias y de pienso.

El documento WO 2009/114227 se refiere al uso de estearato de magnesio deshidratado para la lubricación de productos industriales o de consumo sólidos. Las composiciones de lubricación que comprenden el estearato de magnesio deshidratado pueden usarse como agentes antiapelmazantes.

50 El documento US 5 149 552 se refiere a sal de calcio de ácido cítrico que se prepara y usa como agente antiapelmazante en refrescos en polvo edulcorados con fructosa. También se incluyen los procesos para la preparación de la sal de calcio y las mezclas de bebidas en polvo que contienen la sal.

Sin embargo, en muchos campos de aplicación y, especialmente, en la industria alimentaria, los aditivos como los agentes antiapelmazantes deben marcarse en la lista de ingredientes en el orden de la cantidad contenida en la composición o producto respectivo. Por lo tanto, resulta deseable usar agentes antiapelmazantes en cantidades bajas.

5 Los agentes antiapelmazantes que pueden usarse en una cantidad reducida con una buena eficacia antiapelmazante son partículas de sílice precipitadas. En el documento EP 0 489 492, se desvela un borohidruro de sodio que contiene un agente antiapelmazante a base de sílice. Tales partículas de sílice (por ejemplo, partículas de sílice pirógena o precipitada) pueden añadirse en una cantidad del 0,05 al 2 % en peso, basado en el peso del borohidruro de sodio. Se sabe que la sílice precipitada consiste en partículas primarias (también denominadas
10 partículas elementales) que se agregan a partículas secundarias (también denominadas agregados). Dichas partículas primarias, de las que consiste la sílice precipitada, son normalmente partículas a escala nanométrica que tienen un tamaño de partícula de por debajo de 100 nm (Handbook of Fillers for Plastic, editado por Harry S. Katz y John V. Milewski, Van Nostrand Reinhold, ISBN 0-442-26024-5, pág. 170, capítulo 2.2.2. Particle Size). Por ejemplo, el agente antiapelmazante a base de sílice en el documento EP 0 489 492 tiene partículas primarias en el intervalo
15 de 1 a 20 nm.

Sin embargo, las partículas a escala nanométrica son un tema de discusión muy controvertido y emocionante en los campos alimenticios, de piensos, nutracéuticos y cosméticos. En función del material escogido, es posible que todavía no se haya aclarado si sus partículas a escala nanométrica son perjudiciales para la salud humana y, por lo tanto, los productos marcados de esta manera pueden ser rechazados por los consumidores. Además, en la actualidad, la European Food Safety Authority (EFSA) ha analizado en profundidad si los ingredientes alimenticios que contienen determinadas partículas a escala nanométrica deberían marcarse específicamente en el empaquetamiento final.

25 En vista de lo anterior, existe una necesidad continua de agentes que puedan controlar, reducir o prevenir el apelmazamiento y evitar las desventajas de la técnica anterior. La invención se describe mejor en las reivindicaciones. Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar agentes que puedan usarse para el control, la reducción o la prevención del apelmazamiento de composiciones en partículas. Otro objeto de la presente invención es proporcionar agentes antiapelmazantes que proporcionen una buena eficacia antiapelmazante a una concentración baja.
30

Un objeto de la presente invención también es proporcionar agentes antiapelmazantes que no comprendan ni consistan en partículas a escala nanométrica. Un objeto de la presente invención también es proporcionar agentes antiapelmazantes que no sean tóxicos, por lo tanto, puedan emplearse en composiciones que estén destinadas a usarse en composiciones alimenticias, composiciones de piensos, composiciones nutracéuticas o composiciones cosméticas. Otro objeto de la presente invención es proporcionar agentes antiapelmazantes que puedan fabricarse fácilmente a costes bajos.
35

Los objetos anteriores y otros diferentes se resuelven mediante la materia objeto, tal como se define en el presente documento en las reivindicaciones independientes.
40

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que
45 consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en el que las partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d50 de 0,1 a 50 µm. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para el control, la reducción o la prevención del apelmazamiento de una composición en partículas, comprendiendo el método la etapa de añadir a una composición en partículas un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, en el que el dióxido de carbono se forma
55 *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en el que las partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d50 de 0,1 a 50 µm. De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona una composición que comprende un agente antiapelmazante, en la que el agente antiapelmazante contiene carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en la que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los
60

mismos, en la que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en la que las partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm , en la que la composición se selecciona entre el grupo que consiste en una composición alimenticia,

5 una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética, en la que la composición alimenticia no es una goma masticable. De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un método para la producción de una composición, comprendiendo el método la etapa de mezclar un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial con una composición seleccionada entre el grupo que consiste en una
10 composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética, en el que la composición alimenticia no es una goma masticable y en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que
15 consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en el que las partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm . Las realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las subreivindicaciones correspondientes.

20 De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio molido natural se selecciona entre carbonatos de calcio que contienen minerales, preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en mármol, creta, dolomita, caliza y mezclas de los mismos. De acuerdo con otra realización, el carbonato de calcio precipitado se selecciona entre el grupo que consiste en carbonatos de calcio precipitados que tienen formas cristalinas mineralógicas de aragonito, de vaterita o de calcita y mezclas de los mismos.

25 De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un área superficial específica de 1 m^2/g a 200 m^2/g , preferentemente de 20 m^2/g a 180 m^2/g , más preferentemente de 30 m^2/g a 160 m^2/g , incluso más preferentemente de 40 m^2/g a 150 m^2/g , y lo más preferentemente de 50 m^2/g a 140 m^2/g , medida usando nitrógeno y el método de BET de acuerdo con la ISO 9277. De acuerdo con otra realización, las
30 partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm , preferentemente de 0,5 a 25 μm , más preferentemente de 0,8 a 20 μm , incluso más preferentemente de 1 a 10 μm , y lo más preferentemente de 4 a 8 μm . De acuerdo con otra realización más, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un volumen de poro específico intrusionado dentro de las partículas dentro del intervalo de 0,150 a 1,300 cm^3/g , preferentemente de 0,300 a 1,250 cm^3/g , y lo más
35 preferentemente de 0,400 a 1,210 cm^3/g , calculado a partir de la medición de la porosimetría de intrusión de mercurio.

De acuerdo con la presente invención, el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, preferentemente, el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico y mezclas de los mismos, y más
40 preferentemente, el al menos un ácido es ácido fosfórico o una mezcla de ácido fosfórico y ácido cítrico.

De acuerdo con una realización, el agente antiapelmazante se usa en una composición seleccionada entre el grupo que consiste en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una
45 composición cosmética y, preferentemente, la composición se selecciona entre una composición alimenticia o una composición de pienso. De acuerdo con una realización, la composición alimenticia es una sal alimenticia, sal de curado, sustituto de sal, polvo de leche, polvo de leche desnatada, polvo de crema, polvo de huevo, polvo de grasa de suero, polvo de proteína, producto de polvo de máquina expendedora, queso rallado, azúcar, aromatizante de alimento en polvo, especia, sazónador, mezcla de sopa de paquete, mezcla para hornear, polvo de pudín, polvo de espuma o polvo de salsa. De acuerdo con otra realización, la composición de pienso es alimento para mascotas,
50 sustitutivo de la leche para animales o sal mineral para animales. De acuerdo con otra realización más, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se presenta en la composición en una cantidad entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad entre el 0,2 y el 5 % en peso, más preferentemente en una cantidad entre el 0,3 y el 3 % en peso, y lo más preferentemente en una cantidad entre el 0,5 y el 2,5 % en peso, basado en el peso total de la composición.

55 Debe entenderse que, para el fin de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado.

Para el fin de la presente invención, un "ácido" se define como ácido de Brønsted-Lowry, es decir, este es un dador de iones de H_3O^+ . Una "sal de ácido" se define como un dador de iones de H_3O^+ , por ejemplo, una sal que contiene hidrógeno, que se neutraliza parcialmente mediante un elemento electropositivo. Una "sal" se define como un
60 compuesto iónico eléctricamente neutro formado a partir de aniones y cationes. Una "sal parcialmente cristalina" se define como una sal que, sobre el análisis de DRX, presenta un patrón de difracción esencialmente discreto.

De acuerdo con la presente invención, pK_a es el símbolo que representa la constante de disociación de ácido asociada a un hidrógeno ionizable dado en un ácido dado y es indicativo del grado natural de disociación de este hidrógeno a partir de este ácido en el equilibrio en agua a una temperatura dada. Tales valores de pK_a pueden encontrarse en libros de texto de referencia, tales como Harris, D. C. "Quantitative Chemical Analysis: 3rd Edition", 1991, W.H. Freeman & Co. (EE.UU.), ISBN 0-7167-2170-8.

El "carbonato de calcio molido natural" (GCC), en el significado de la presente invención, es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como caliza, mármol, dolomita o creta, y procesado a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco, tal como molienda, cribado y/o partición, por ejemplo, mediante un ciclón o clasificador.

10 El "carbonato de calcio precipitado" (PCC), en el significado de la presente invención, es un material sintetizado, obtenido mediante precipitación después de la reacción del dióxido de carbono y la cal en un entorno acuoso, semiseco o húmedo o mediante precipitación de una fuente de iones de calcio y de carbonato en agua. El PCC puede estar en la forma cristalina de la vaterita, de la calcita o del aragonito.

15 Para el fin de la presente invención, un "carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial" es un material que comprende carbonato de calcio y una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina, no carbonatada, preferentemente, que se extiende desde la superficie de al menos parte del carbonato de calcio. Los iones de calcio que forman dicha sal de calcio no carbonatada al menos parcialmente cristalina se originan, en gran parte, a partir del material de carbonato de calcio de partida que también sirve para formar el núcleo de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial. Tales sales pueden incluir aniones de OH^- y/o agua cristalina.

20 En el significado de la presente invención, los materiales "insolubles en agua" se definen como materiales que, cuando se mezclan con agua desionizada y se filtran en un filtro que tiene un tamaño de poro de $0,2 \mu m$ a $20^\circ C$ para recuperar el filtrado líquido, proporcionan menos de o igual a $0,1 g$ de material sólido recuperado después de la evaporación entre 95 y $100^\circ C$ de $100 g$ de dicho filtrado líquido. Los materiales "solubles en agua" se definen como materiales que llevan a la recuperación de más de $0,1 g$ de material sólido recuperado después de la evaporación
25 entre 95 y $100^\circ C$ de $100 g$ de dicho filtrado líquido.

A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un carbonato de calcio y otros materiales se describe mediante su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro con respecto al que el $x\%$ en peso de las partículas tienen diámetros menores de d_x . Esto significa que el valor de d_{20} es el tamaño de partícula en el que el 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas y el valor de d_{75} es el tamaño de partícula en el que el 75% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor de d_{50} es, por tanto, el tamaño de partícula medio en peso, es decir, el 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el fin de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula medio en peso d_{50} , a menos que se indique lo contrario. Para la determinación del valor de tamaño de partícula medio en peso d_{50} , puede usarse un sedígrafo. Para el fin de la presente invención, el "tamaño de partícula" del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se describe como las distribuciones de tamaño de partícula determinadas en volumen. Para determinar la distribución de tamaño de partícula determinada en volumen, por ejemplo, el diámetro de grano medio en volumen (d_{50}) o el tamaño de partícula de corte superior determinado en volumen (d_{98}) del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, puede usarse un Malvern Mastersizer 2000. La distribución de tamaño de partícula determinada en peso puede corresponder al tamaño de partícula determinado en volumen si la densidad de todas las partículas es igual.

Una "partícula a escala nanométrica", en el significado de la presente invención, se refiere a partículas finas con al menos una dimensión menor de $200 nm$.

45 Un "área superficial específica (ASE)" de un carbonato de calcio, en el significado de la presente invención, se define como el área superficial del carbonato de calcio dividida por su masa. Tal como se usa en el presente documento, el área superficial específica se mide mediante adsorción de gas nitrógeno usando la isoterma de BET (ISO 9277:2010) y se especifica en m^2/g .

50 Un "agente antiapelmazante", en el significado de la presente invención, se refiere a un agente o aditivo que puede añadirse a composiciones en partículas, tal como polvo fino, polvos o gránulos, y controla, reduce o previene la aglomeración o apelmazamiento de estas composiciones. De manera más precisa, la formación de agregados o grumos dentro de las composiciones en partículas se controla, reduce o previene mediante la adición del agente antiapelmazante a las composiciones en partículas.

55 Para el fin de la presente invención, la "porosidad" o "volumen de poro" se refiere al volumen de poro específico intrusionado dentro de las partículas. La porosidad o volumen de poro se mide usando un porosímetro de mercurio Autopore IV 9500 de Micromeritics que tiene una presión aplicada máxima de $414 MPa$ ($60.000 psi$), equivalente a un diámetro de rosca de Laplace de $0,004 \mu m$.

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

5 En los casos en que se usa la expresión "que comprende" en la presente descripción y reivindicaciones, este no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, la expresión "que consiste en" se considera que es una realización preferida de la expresión "que se compone de". Si, en lo sucesivo en el presente documento, se define un grupo que comprende al menos un determinado número de realizaciones, también debe entenderse que desvela un grupo, que preferentemente consiste solo en estas realizaciones.

10 En los casos en que se usa un artículo indeterminado o determinado cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo, "un", "una" o "el", "la", este incluye un plural de tal sustantivo, a menos que se indique específicamente algo más.

15 Los términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido/a" o "definido/a" se usan indistintamente. Esto significa, por ejemplo, que, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término "obtenido/a" no pretende significar que, por ejemplo, una realización debe obtenerse mediante, por ejemplo, la secuencia de etapas que sigue al término "obtenido/a", aunque tal comprensión limitada siempre esté incluida por los términos "obtenido/a" o "definido/a" como una realización preferida.

20 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que el carbonato de calcio, que se ha tratado mediante reacción superficial de una determinada manera, puede usarse como agente antiapelmazante. Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona el uso de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa.

25 En lo siguiente, se expondrán con más detalle los datos y las realizaciones preferidas del uso inventivo del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante. Debe entenderse que estas realizaciones y datos técnicos también se aplican al método inventivo para el control, la reducción o la prevención del apelmazamiento de una composición en partículas, a las composiciones inventivas que comprenden dicho agente antiapelmazante, así como al método inventivo para la producción de estas composiciones.

El carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial

30 El carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial usado de acuerdo con la presente invención es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa.

35 La expresión "tratamiento con ácido", en el significado de la presente invención, se refiere a la reacción del carbonato de calcio molido natural o precipitado y el al menos un ácido en el medio acuoso. Mediante esta reacción, puede formarse dióxido de carbono *in situ* en el medio acuoso.

40 El carbonato de calcio molido natural (GCC) se entiende que es una forma de carbonato de calcio de origen natural, extraído a partir de rocas sedimentarias, tales como caliza o creta, o a partir de rocas de metamórficas de mármol. Se sabe que el carbonato de calcio existe principalmente como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonito y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera que es la forma cristalina más estable de carbonato de calcio. Menos común es el aragonito, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica acicular individual o en agregados. La vaterita es el polimorfo de carbonato de calcio menos común y, generalmente, es inestable. El carbonato de calcio natural es casi exclusivamente del polimorfo de la calcita, del que se dice que es trigonal-romboédrico y representa el más estable de los polimorfos de carbonato de calcio. El término "fuente" del carbonato de calcio, en el significado de la presente invención, se refiere al material mineral de origen natural a partir del que se obtiene el carbonato de calcio. La fuente del carbonato de calcio puede comprender componentes adicionales de origen natural, tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

50 De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio molido natural se selecciona entre carbonatos de calcio que contienen minerales, seleccionados entre el grupo que consiste en mármol, creta, dolomita, caliza y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en seco. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en húmedo y, opcionalmente, posterior secado.

En general, la etapa de molienda puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones tales que la trituración predominantemente es resultado de impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de rodillos, un molino de vibración, una machacadora de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de atrición, un
 5 molino de pasadores, un molino de martillos, un pulverizador, una fragmentadora, una desaglomeradora, una cortadora de cuchillas u otro equipo similar conocido por el experto en la materia. En caso de que el carbonato de calcio que contiene material mineral comprenda un carbonato de calcio molido en húmedo que contiene material mineral, la etapa de molienda puede realizarse en condiciones tales que tenga lugar la molienda autógena y/o mediante un molino de bolas horizontal y/u otros procesos similares conocidos por el experto en la materia. Cabe
 10 destacar que pueden usarse los mismos métodos de molienda para la molienda en seco del carbonato de calcio que contiene material mineral. El carbonato de calcio molido procesado en húmedo que contiene material mineral obtenido de este modo puede lavarse y deshidratarse mediante procesos bien conocidos, por ejemplo, mediante floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La etapa posterior de secado puede llevarse a cabo en una etapa individual, tal como secado por pulverización, o en al menos dos etapas. También resulta común que tal
 15 material mineral se someta a una etapa de tratamiento mineral (tal como o una etapa de flotación, decoloración o separación magnética) para eliminar las impurezas.

El "carbonato de calcio precipitado" (PCC), en el significado de la presente invención, es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación después de la reacción del dióxido de carbono y la cal en un ambiente acuoso o mediante precipitación de una fuente de iones de calcio y de carbonato en agua o mediante precipitación
 20 de iones de calcio y de carbonato, por ejemplo, CaCl_2 y Na_2CO_3 , fuera de la solución. Las maneras posibles de producción de PCC adicionales son el proceso de cal sodada o el proceso de Solvay en el que el PCC es un subproducto de producción de amoníaco. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonito y vaterita, y existen muchos polimorfos (hábitos cristalinos) diferentes para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos, tales como escalenoédrico (S-PCC), romboédrico (R-PCC), prismático hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbico y prismático (P-PCC). El aragonito es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales maclados, así como una diversa variedad de formas cristalinas prismáticas finas alargadas,
 25 de lámina curva, piramidales inclinadas, biseladas, arborescentes ramificadas y coraloides o vermiformes. La vaterita pertenece al sistema de cristal hexagonal. La pasta de PCC obtenida puede secarse y deshidratarse mecánicamente.
 30

De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado se selecciona entre el grupo que consiste en carbonatos de calcio precipitados que tienen formas cristalinas mineralógicas de aragonito, de vaterita o de calcita y mezclas de las mismas.

En una realización preferida, el carbonato de calcio molido natural o precipitado se muele antes del tratamiento con el al menos un ácido y dióxido de carbono. La etapa de molienda puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de
 35 molienda convencional, tal como un molino de molienda conocido por el experto en la materia.

En un proceso preferido, el carbonato de calcio molido natural o precipitado, ya sea dividido finamente, tal como mediante molienda, o no, se suspende en agua. Preferentemente, la pasta tiene un contenido en carbonato de calcio molido natural o precipitado dentro del intervalo del 1 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente del 3 % en peso al 60 % en peso, e incluso más preferentemente del 5 % en peso al 40 % en peso, basado en el peso de la
 40 pasta.

De acuerdo con la presente invención, el carbonato de calcio molido natural o precipitado tiene un tamaño de partícula medio en peso d_{50} de 0,1 a 50 μm , preferentemente de 0,5 a 25 μm , más preferentemente de 0,8 a 20 μm , incluso más preferentemente de 1,0 a 10 μm y lo más preferentemente de 1,2 a 8 μm .

En una etapa posterior, se añade al menos un ácido a la suspensión acuosa que contiene el carbonato de calcio molido natural o precipitado. El al menos un ácido puede ser cualquier ácido fuerte, ácido medio fuerte o ácido débil, o mezclas de los mismos, que genere iones de H_3O^+ en las condiciones de preparación. De acuerdo con la presente invención, el al menos un ácido también puede ser una sal ácida, que genere iones de H_3O^+ en las condiciones de
 45 preparación.

De acuerdo con una realización, el al menos un ácido es un ácido fuerte que tiene un pK_a de 0 o menos a 20 °C. De acuerdo con otra realización, el al menos un ácido es un ácido medio fuerte que tiene un valor de pK_a de 0 a 2,5 a 20 °C. Si el pK_a a 20 °C es de 0 o menos, el ácido se selecciona preferentemente entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o mezclas de los mismos. Si el pK_a a 20 °C es de 0 a 2,5, el ácido se selecciona preferentemente entre H_2SO_3 , H_3PO_4 , ácido oxálico o mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización preferida, el al menos un
 50 ácido es H_3PO_4 . El al menos un ácido también puede ser una sal ácida, por ejemplo, HSO_4^- o H_2PO_4^- , que se neutraliza al menos parcialmente mediante un catión correspondiente, tal como Li^+ , Na^+ o K^+ , o HPO_4^{2-} , que se neutraliza al menos parcialmente mediante un catión correspondiente, tal como Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} o Ca^{2+} . El al menos un ácido también puede ser una mezcla de uno o más ácidos y una o más sales ácidas.
 55

De acuerdo con otra realización más, el al menos un ácido es un ácido débil que tiene un valor de pK_a mayor de 2,5 y menor de o igual a 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización del primer hidrógeno disponible, y que tiene un anión correspondiente formado por la pérdida de este primer hidrógeno disponible, que es capaz de formar sales de calcio solubles en agua. De acuerdo con la realización preferida, el ácido débil tiene un valor de pK_a de 2,6 a 5 a 20 °C y, más preferentemente, el ácido débil se selecciona entre el grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico y mezclas de los mismos.

En caso de que se use un ácido débil, después de la adición de dicho ácido a la suspensión acuosa que contiene el carbonato de calcio molido natural o precipitado, se añade adicionalmente al menos una sal soluble en agua, que, en caso de que una sal que contiene hidrógeno tenga un pK_a mayor de 7, cuando se mide a 20 °C, se asocia a la ionización del primer hidrógeno disponible, y el anión de sal del que es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua. El catión de dicha sal soluble en agua se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en potasio, sodio, litio y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, dicho catión es sodio. Cabe indicar que, en función de la carga del catión, pueden estar presentes más de uno de dichos cationes para proporcionar un compuesto iónico eléctricamente neutro. El anión de dicha sal soluble en agua se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en fosfato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de monohidrógeno, oxalato, silicato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. En una realización más preferida, dicho anión se selecciona entre el grupo que consiste en fosfato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de monohidrógeno, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. En una realización más preferida aún, dicho anión se selecciona entre el grupo que consiste en fosfato de dihidrógeno, fosfato de monohidrógeno, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. La adición de sal soluble en agua puede realizarse gota a gota o en una etapa. En caso de adición gota a gota, esta adición tiene lugar preferentemente dentro de un período de tiempo de 15 minutos. Se prefiere más la adición de dicha sal en una etapa.

De acuerdo con la presente invención de la presente invención, el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos. Preferentemente, el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, $H_2PO_4^-$, que se neutraliza al menos parcialmente mediante un catión correspondiente, tal como Li^+ , Na^+ o K^+ , HPO_4^{2-} , que se neutraliza al menos parcialmente mediante un catión correspondiente, tal como Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} o Ca^{2+} y mezclas de los mismos, más preferentemente, el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico o mezclas de los mismos, y lo más preferentemente, el al menos un ácido es ácido fosfórico.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un ácido es una mezcla de uno o más ácidos. Por ejemplo, el al menos un ácido es una mezcla de ácido fosfórico y ácido cítrico. El uno o más ácidos pueden añadirse simultáneamente o sucesivamente.

El al menos un ácido puede añadirse a la suspensión como una solución concentrada o una solución más diluida. De acuerdo con una realización, la relación molar del al menos un ácido respecto al carbonato de calcio molido natural o precipitado es de 0,01 a 0,6, preferentemente de 0,05 a 0,55 y más preferentemente de 0,1 a 0,5. Como alternativa, también resulta posible añadir el al menos un ácido al agua antes de que se suspenda el carbonato de calcio molido natural o precipitado.

En una etapa posterior, el carbonato de calcio molido natural o precipitado se trata con dióxido de carbono. El dióxido de carbono puede formarse *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o suministrarse a partir de una fuente externa. Si se usa un ácido fuerte, tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, o un ácido medio fuerte, tal como ácido fosfórico, para el tratamiento con ácido del carbonato de calcio molido natural o precipitado, el dióxido de carbono se forma automáticamente en una cantidad suficiente para lograr la concentración molar requerida. Como alternativa o adicionalmente, el dióxido de carbono puede suministrarse a partir de una fuente externa.

De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* como resultado del contacto del al menos un ácido con el carbonato de calcio molido natural o precipitado y/o se suministra a partir de una fuente externa.

El tratamiento con ácido y el tratamiento con dióxido de carbono pueden llevarse a cabo simultáneamente, que es el caso cuando se usa un ácido fuerte o medio fuerte. También resulta posible llevar a cabo el tratamiento con ácido, en primer lugar, por ejemplo, con un ácido medio fuerte que tenga un pK_a en el intervalo de 0 a 2,5 a 20 °C, en el que el dióxido de carbono se forme *in situ* y, por tanto, el tratamiento con dióxido de carbono automáticamente se llevará a cabo simultáneamente con el tratamiento con ácido, seguido del tratamiento adicional con dióxido de carbono suministrado a partir de una fuente externa.

Preferentemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión es, en términos de volumen, tal que la relación (volumen de la suspensión):(volumen del CO₂ gaseoso) es de 1:0,05 a 1:20, incluso más preferentemente de 1:0,05 a 1:5.

5 En una realización preferida, la etapa del tratamiento con ácido y/o la etapa del tratamiento con dióxido de carbono se repiten al menos una vez, más preferentemente varias veces.

10 Posteriormente al tratamiento con ácido y al tratamiento con dióxido de carbono, el pH de la suspensión acuosa, medido a 20 °C, alcanza naturalmente un valor mayor de 6,0, preferentemente mayor de 6,5, más preferentemente mayor de 7,0, incluso más preferentemente mayor de 7,5, preparando de este modo el carbonato de calcio molido natural o precipitado tratado mediante reacción superficial como una suspensión acuosa que tiene un pH mayor de 6,0, preferentemente mayor de 6,5, más preferentemente mayor de 7,0, incluso más preferentemente mayor de 7,5. Si se deja que la suspensión acuosa alcance el equilibrio, el pH es mayor de 7. Se puede ajustar un pH mayor de 6,0 sin la adición de una base cuando la agitación de la suspensión acuosa se continúa durante un período de tiempo suficiente, preferentemente de 1 hora a 10 horas, más preferentemente de 1 a 5 horas.

15 Como alternativa, antes de alcanzar el equilibrio, que se produce a un pH mayor de 7, puede aumentarse el pH de la suspensión acuosa hasta un valor mayor de 6 mediante la adición de una base posterior al tratamiento con dióxido de carbono. Puede usarse cualquier base convencional, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Los datos adicionales sobre la preparación del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se desvelan en los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492, EP 2 264 108, EP 2 264 109 y US 2004/0020410.

20 De manera similar, se obtiene carbonato de calcio precipitado tratado mediante reacción superficial. Tal como puede verse en detalle a partir del documento EP 2 070 991, el carbonato de calcio precipitado tratado mediante reacción superficial se obtiene mediante el contacto del carbonato de calcio precipitado con iones de H₃O⁺ y con iones que se solubilizan en un medio acuoso y que son capaces de formar sales de calcio insolubles en agua, en un medio acuoso para formar una pasta de carbonato de calcio precipitado tratado mediante reacción superficial, en el que dicho carbonato de calcio precipitado tratado mediante reacción superficial comprende una sal insoluble, al menos parcialmente cristalina, de calcio de dicho anión formado sobre la superficie de al menos parte del carbonato de calcio precipitado.

30 Dichos iones de calcio solubilizados corresponden a un exceso de iones de calcio solubilizados con respecto a los iones de calcio solubilizados generados de manera natural en la disolución del carbonato de calcio precipitado mediante iones de H₃O⁺, en los que dichos iones de H₃O⁺ se proporcionan únicamente en la forma de un contraión para el anión, es decir, mediante la adición del anión en la forma de un ácido o una sal de ácido no de calcio, y en ausencia de cualquier ion de calcio adicional o fuente generadora de iones de calcio.

35 Dichos iones de calcio solubilizados en exceso se proporcionan preferentemente mediante la adición de una sal de calcio de ácido o neutra soluble o mediante la adición de un ácido o una sal no de calcio de ácido que genera una sal de calcio de ácido o neutra soluble *in situ*.

Dichos iones de H₃O⁺ pueden proporcionarse mediante la adición de un ácido o una sal de ácido de dicho anión o mediante la adición de un ácido o una sal de ácido que sirva simultáneamente para proporcionar todos o parte de dichos iones de calcio solubilizados en exceso.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se obtiene mediante un proceso que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una suspensión de carbonato de calcio molido natural o precipitado,
- b) añadir al menos un ácido que tiene un valor de pK_a de 0 o menos a 20 °C o que tiene un valor de pK_a de 0 a 2,5 a 20 °C a la suspensión de la Etapa a) y
- c) tratar la suspensión de la Etapa a) con dióxido de carbono antes, durante o después de la Etapa b).

45 De acuerdo con una realización, se añade al menos un ácido que tiene un valor de pK_a de 0 o menos a 20 °C en la Etapa b) a la suspensión de la Etapa a). De acuerdo con otra realización, se añade al menos un ácido que tiene un valor de pK_a de 0 a 2,5 o a 20 °C en la Etapa b) a la suspensión de la Etapa a).

El dióxido de carbono usado en la Etapa c) puede formarse *in situ* mediante el tratamiento con ácido de la Etapa c) y/o puede suministrarse a partir de una fuente externa.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se obtiene mediante un proceso que comprende las etapas de:

A) proporcionar un carbonato de calcio molido natural o precipitado,

B) proporcionar al menos un ácido soluble en agua,

5 C) proporcionar CO₂ gaseoso,

D) poner en contacto dicho carbonato de calcio molido natural o precipitado de la Etapa A) con el al menos un ácido de la Etapa B) y con el CO₂ de la Etapa C),

caracterizado por que:

10 i) el al menos un ácido de la Etapa B) tiene un pK_a mayor de 2,5 y menor de o igual a 7 a 20 °C, asociado a la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente se forma por la pérdida de este primer hidrógeno disponible capaz de formar una sal de calcio soluble en agua y

15 ii) después del contacto del al menos un ácido con el carbonato de calcio molido natural o precipitado, se añade adicionalmente al menos una sal soluble en agua, que, en caso de que una sal que contiene hidrógeno tenga un pK_a mayor de 7 a 20 °C, se asocia a la ionización del primer hidrógeno disponible, y el anión de sal del que es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua.

20 De acuerdo con una realización de la preparación del carbonato de calcio molido natural o precipitado tratado mediante reacción superficial, el carbonato de calcio molido natural o precipitado se hace reaccionar con el al menos un ácido y/o el dióxido de carbono en presencia de al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en silicato, óxido de magnesio, ácido cítrico, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio y mezclas de los mismos. Estos componentes pueden añadirse a una suspensión acuosa que comprenda el carbonato de calcio molido natural o precipitado antes de la adición del al menos un ácido y/o el dióxido de carbono.

25 La suspensión acuosa descrita anteriormente se secará posteriormente. La etapa posterior de secado puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido por el experto en la materia. Por ejemplo, el secado puede llevarse a cabo en una etapa individual, tal como secado por pulverización, o en al menos dos etapas, por ejemplo, mediante aplicación de una primera etapa de calentamiento al carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial con el fin de reducir el contenido de humedad asociado y mediante aplicación de una segunda etapa de calentamiento al carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial con el fin de reducir el contenido de humedad restante.

30 El término carbonato de calcio tratado por reacción "en seco" se entiende que es un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial que tiene menos del 1,8 % en peso de agua con respecto al peso del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial. El % de agua puede determinarse mediante el calentamiento del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial hasta 105 °C y en una cámara de secado que use el método según la norma ISO 787-2.

35 El carbonato de calcio molido natural o precipitado tratado mediante reacción superficial a usar en la presente invención se proporciona en forma seca. El carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial está preferentemente en la forma de polvo fino o polvo y lo más preferentemente en la forma de polvo.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial comprende una sal insoluble, al menos parcialmente cristalina de calcio de un anión del al menos un ácido, que se forma sobre la superficie del carbonato de calcio molido natural o precipitado. De acuerdo con una realización, la sal insoluble, al menos parcialmente cristalina, de un anión del al menos un ácido reviste la superficie del carbonato de calcio molido natural o precipitado al menos parcialmente, preferentemente por completo. En función del al menos un ácido empleado, el anión puede ser sulfato, sulfito, fosfato, citrato, oxalato, acetato y/o formiato.

45 De acuerdo con una realización preferida, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción de carbonato de calcio molido natural y al menos un ácido, preferentemente ácido fosfórico. De acuerdo con otra realización preferida, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción de carbonato de calcio molido natural y ácido fosfórico en combinación con ácido cítrico.

50 Además, en una realización preferida, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un área superficial específica de 1 m²/g a 200 m²/g, preferentemente de 20 m²/g a 180 m²/g, más preferentemente de 30 a 160 m²/g, incluso más preferentemente de 40 m²/g a 150 m²/g, y lo más preferentemente de 50 m²/g a 140 m²/g,

medida usando nitrógeno y el método de BET de acuerdo con la ISO 9277.

- De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm , preferentemente de 0,5 a 25 μm , más preferentemente de 0,8 a 20 μm , incluso más preferentemente de 1 a 10 μm , y lo más preferentemente de 4 a 8 μm . De acuerdo con otra realización,
- 5 el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm , preferentemente de 0,5 a 45 μm , más preferentemente de 1 a 40 μm , y lo más preferentemente de 5 a 35 μm . Preferentemente, el diámetro de grano medio en volumen se mide con un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la materia y se usan comúnmente para determinar los tamaños de grano de cargas y pigmentos.
- 10 Preferentemente, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un volumen de poro específico intrusionado dentro de las partículas dentro del intervalo de 0,150 a 1,300 cm^3/g , preferentemente de 0,300 a 1,250 cm^3/g , y lo más preferentemente de 0,400 a 1,210 cm^3/g , calculado a partir de la medición de la porosimetría de intrusión de mercurio, tal como se describe en el apartado experimental. El volumen de poro total observado en los datos de intrusión acumulativa puede separarse en dos regiones con los datos de intrusión desde 214 μm hasta
- 15 aproximadamente 1-4 μm , mostrando el empaquetamiento grueso de la muestra entre cualquier estructura de aglomerado que intervenga fuertemente. Por debajo de estos diámetros se encuentra el empaquetamiento entre partículas finas de las propias partículas. Si también tienen poros intraparticulares, entonces esta región parece bimodal. La suma de estas tres regiones da el volumen de poro global total del polvo, pero depende fuertemente de la compactación/sedimentación de muestra original del polvo en el extremo de poro grueso de la distribución.
- 20 Pueden encontrarse datos adicionales con respecto a la porosidad o el volumen de poro específico intrusionado dentro de las partículas del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial en el documento WO 2010/037753.

- De acuerdo con una realización preferida, los poros dentro de las partículas y/o entre las partículas del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial están huecos y, por lo tanto, el carbonato de calcio tratado mediante
- 25 reacción superficial está sin cargar. En otras palabras, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial no se usa como agente de transporte.

El carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial puede estar en la forma de polvo fino o polvo y preferentemente en la forma de polvo.

- De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial no contiene partículas a
- 30 escala nanométrica, por ejemplo, partículas con al menos una dimensión menor de 200 nm. De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial no contiene partículas que tengan un tamaño de partícula medio basado en número d_{50} menor de 200 nm. Para la determinación del valor de tamaño de partícula medio basado en número d_{50} , puede usarse un Malvern Zetasizer Nano ZS que emplea la dispersión de luz dinámica para determinar el diámetro de Stokes hidrodinámico esférico equivalente.

35 El uso como agente antiapelmazante

- De acuerdo con la presente invención, se proporciona un uso de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se
- 40 suministra a partir de una fuente externa.

El "apelmazamiento", de acuerdo con la presente invención, se refiere a la formación de agregados o grumos en las composiciones en partículas que da como resultado el endurecimiento de tales composiciones. Las "composiciones en partículas", de acuerdo con la presente invención, son composiciones que están en forma de partículas, por ejemplo, en forma de polvo fino, polvo, gránulos o copos.

- Los inventores hallaron sorprendentemente que un carbonato de calcio que se ha tratado mediante reacción superficial de la manera descrita anteriormente puede usarse como agente antiapelmazante, es decir, este puede usarse para controlar, reducir o prevenir el apelmazamiento de las composiciones en partículas. El carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial puede tener una eficacia de antiapelmazamiento similar o incluso mejor que los agentes antiapelmazantes convencionales, tales como carbonato de calcio molido natural, citrato de calcio o fosfato de monocalcio, que puede permitir el uso de los agentes antiapelmazantes inventivos en cantidades reducidas en las composiciones en partículas. Sin quedar ligados a ninguna teoría, los inventores creen que las excelentes propiedades de antiapelmazamiento del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se deben al alto área superficial del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, en comparación con el carbonato de calcio precipitado o molido natural.
- 50

Además, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial de la presente invención puede tener un tamaño de partícula en el intervalo micrométrico. Por lo tanto, mediante el uso del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante, puede evitarse la contaminación de los materiales en partículas con partículas a escala nanométrica.

5 Finalmente, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial de la presente invención no es tóxico y puede producirse en calidad de grado alimenticio mediante el uso de materiales de fuentes de grado alimenticio. El carbonato de calcio molido natural o precipitado es un material disponible fácil que no tiene ningún efecto nocivo sobre la salud y el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial puede fabricarse a partir del mismo con un alto rendimiento a una relación de precio/rendimiento muy buena.

10 El carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial de la presente invención puede usarse en cualquier tipo de material en partículas como agentes antiapelmazantes. Por ejemplo, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial puede usarse como agente antiapelmazante en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica, una composición cosmética, una composición de agricultura, un material de construcción o un detergente en polvo. De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se usa como agente antiapelmazante en una composición seleccionada entre el grupo que consiste en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética, y preferentemente la composición se selecciona entre una composición alimenticia o una composición de pienso.

20 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona una composición que comprende un agente antiapelmazante, en la que el agente antiapelmazante contiene carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en la que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en la que la composición se selecciona entre el grupo que consiste en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética.

Una "composición", de acuerdo con la presente invención, se refiere a cualquier tipo de composición que incluya composiciones listas para usar y de premezcla. Una composición de premezcla es una mezcla a la que se deben añadir componentes adicionales antes de su uso.

30 Una "composición alimenticia", de acuerdo con la presente invención, es cualquier composición que esté destinada al consumo humano.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición alimenticia es sal alimenticia, sal de curado, sustituto de sal, polvo de leche, polvo de leche desnatada, polvo de crema, polvo de huevo, polvo de grasa de suero, polvo de proteína, producto de polvo de máquina expendedora, queso rallado, azúcar, aromatizante de alimento en polvo, especia, sazónador, mezcla de sopa de paquete, mezcla para hornear, polvo de pudín, polvo de espuma o polvo de salsa.

La sal alimenticia es cualquier sal que comprenda NaCl en calidad de grado alimenticio. La sal de curado es una mezcla de sal fina y nitrato de sodio y, opcionalmente, nitrato de sodio. Los sustitutos de sal son alternativas a la sal fina bajas en sodio para evitar el riesgo de hipertensión y enfermedades cardiovasculares. Normalmente contienen principalmente cloruro de potasio o lactato de potasio.

40 El queso rallado puede ser cualquier queso que pueda producirse en forma rallada, por ejemplo, Cheddar, emmental, Gruyère, edam, queso de mantequilla, feta, mozzarella, Gouda o mezclas de los mismos.

El azúcar puede ser cualquier azúcar que esté destinado al consumo humano, por ejemplo, azúcar blanco, azúcar de fruta, azúcar granulado superfino, azúcar en polvo, azúcar gruesa, azúcar arenosa o azúcar moreno como azúcar turbinado, azúcar de jugo de caña evaporado, azúcar de Muscovado o de Barbados o azúcar de Demerara.

45 Los aromatizantes en polvo o aromatizantes de alimento en polvo son versiones secas de aromatizantes líquidos intensos y pueden usarse para potenciar los aromatizantes en los que los líquidos pueden afectar a la receta. Los aromatizantes en polvo son, por ejemplo, obtenibles como aromatizantes en polvo de almendra, manzana, plátano, grosella, cereza, limón, naranja, melocotón, ruibarbo o fresa.

50 Una especia es un producto vegetal que tiene una calidad aromática o picante para el sabor que se usa para dar sabor mientras se cocina. Un sazónador es una mezcla de varios componentes aromatizantes, tales como azúcares, sales y especias. Por tanto, una especia se puede considerar como un subconjunto de un sazónador. Las especias usadas en la presente invención son, por ejemplo, pimienta, canela, chile, cilantro, tomate, semillas de hinojo, ajo, pimentón o vainilla en forma de polvo o mezclas como curry o garam masala.

5 Puesto que las composiciones alimenticias están destinadas para el consumo humano, estas composiciones y premezclas pueden contener ingredientes de grado alimenticio. Por lo tanto, se prefiere que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, que se usa como agente antiapelmazante en tales composiciones alimenticias, se obtenga a partir de materiales de partida de grado alimenticio, por ejemplo, a partir de carbonato de calcio de grado alimenticio, ácido de grado alimenticio y dióxido de carbono de grado alimenticio. El "grado alimenticio", de acuerdo con la presente invención, es cualquier composición o producto químico que está aprobado para su uso en alimentos o en la fabricación de productos que estarán en contacto con los alimentos. Las disposiciones legales pueden diferir de este modo de un país a otro.

10 Una "composición de pienso", de acuerdo con la presente invención, es cualquier composición que esté destinada para el consumo animal.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de pienso es alimento para mascotas, sustitutivo de la leche para animales o sal mineral para animales. En una realización preferida, la composición de pienso es una composición alimenticia para mascotas.

15 De acuerdo con otra realización, la composición alimenticia para mascotas comprende aditivos seleccionados entre el grupo que comprende conservantes, aditivos como benzoato de sodio, colorante, polvo de vitamina, oligoelementos, aminoácidos, potenciadores de la digestibilidad y urea.

20 El término "nutracéutica" es una combinación de las palabras "nutrición" y "farmacéutica". Una "composición nutracéutica", de acuerdo con la presente invención, es cualquier composición que se derive de fuentes de alimentos que supuestamente proporcionen beneficios adicionales para la salud, además del valor nutritivo básico encontrado en los alimentos. Tales composiciones pueden, por ejemplo, prevenir enfermedades crónicas, mejorar la salud, retrasar el proceso del envejecimiento, aumentar la esperanza de vida o mantener la estructura o función del cuerpo.

Una "composición cosmética", de acuerdo con la presente invención, es cualquier composición que esté destinada a aplicarse al cuerpo humano, por ejemplo, el cabello o la piel, para limpiar, embellecer, favorecer el atractivo o alterar la apariencia sin afectar a la estructura o las funciones del cuerpo.

25 De acuerdo con una realización, la composición cosmética es una composición en polvo como maquillaje en polvo, sombra de ojos en polvo, colorete en polvo, polvo de talco, polvo corporal o champú en seco.

30 De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial está presente en la composición en una cantidad entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente en una cantidad entre el 0,2 y el 5 % en peso, más preferentemente en una cantidad entre el 0,3 y el 3 % en peso, y lo más preferentemente en una cantidad entre el 0,5 y el 2,5 % en peso, basado en el peso total de la composición.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un método para el control, la reducción o la prevención del apelmazamiento de una composición en partículas, comprendiendo el método las etapas de añadir a una composición en partículas al menos un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa.

40 Finalmente, se proporciona un método para la producción de una composición, en el que un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se mezcla con una composición seleccionada entre el grupo que consiste en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa.

45 El mezclado puede realizarse en cualquier orden, pero preferentemente se añade el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial a la composición en partículas. El mezclado puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de mezclado convencional conocido por el experto en la materia.

50 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se proporciona el uso de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción de carbonato de calcio molido natural con dióxido de carbono y ácido fosfórico en un medio acuoso, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido fosfórico y/o se suministra a partir de una fuente externa. De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, se proporciona el uso de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es

un producto de reacción de carbonato de calcio molido natural con dióxido de carbono y ácido fosfórico en combinación con ácido cítrico en un medio acuoso, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido fosfórico y/o se suministra a partir de una fuente externa. Preferentemente, el carbonato de calcio molido natural tiene un tamaño de partícula medio en peso d_{50} de 1 a 50 μm y/o el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm .

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, se proporciona una composición que comprende un agente antiapelmazante, en la que el agente antiapelmazante contiene carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, en la que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción de carbonato de calcio molido natural con dióxido de carbono y ácido fosfórico, o ácido fosfórico en combinación con ácido cítrico, en un medio acuoso, en la que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido fosfórico y/o se suministra a partir de una fuente externa. Preferentemente, el carbonato de calcio molido natural tiene un tamaño de partícula medio en peso d_{50} de 1 a 50 μm y/o el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm .

Las siguientes figuras, ejemplos y ensayos ilustrarán la presente invención, pero no pretenden limitar la invención de manera alguna.

Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (MEB) de precipitado de sílice amorfa.

La Figura 2 muestra una sección ampliada de la Figura 1.

La Figura 3 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (MEB) de partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial.

Ejemplos

1. Métodos de medición

A continuación, se describen los métodos de medición implementados en los ejemplos.

Área superficial específica (ASE) de BET

El área superficial específica de BET se mide mediante el proceso de BET de acuerdo con la norma ISO 9277 usando nitrógeno, después del acondicionamiento de la muestra mediante calentamiento a 250 °C durante un período de 30 minutos. Antes de tales mediciones, la muestra se filtra dentro de un embudo Büchner, se aclara con agua desionizada y se seca a 110 °C en un horno durante al menos 12 horas.

Distribución de tamaño de partícula

El tamaño de partícula medio en volumen d_{50} del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial se evaluó usando un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Plc., Gran Bretaña). El valor de d_{50} o d_{98} , medido usando un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000, indica tal valor de diámetro que el 50 % o el 98 % en volumen, respectivamente, de las partículas tienen un diámetro menor de este valor. Los datos sin procesar obtenidos mediante la medición se analizan usando la teoría de Mie, con un índice de refracción de partícula de 1,57 y un índice de absorción de 0,005.

El tamaño de partícula medio en peso de todos los otros materiales en partículas, por ejemplo, el carbonato de calcio molido natural o precipitado, se determina mediante el método de sedimentación, que es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un Sedigraph™ 5100, de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la materia y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de las cargas y los pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa del 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersan usando un agitador a alta velocidad y se someten a superultrasonidos.

Porosidad/volumen de poro

La porosidad o volumen de poro se midió usando un porosímetro de mercurio Autopore IV 9500 de Micromeritics que tiene una presión aplicada máxima de 414 MPa (60.000 psi), equivalente a un diámetro de rosca de Laplace de 0,004 μm . El tiempo de equilibrio usado en cada etapa de presión fue de 20 segundos. El material de muestra se selló en un penetrómetro de polvo de cámara de 5 ml para su análisis. Los datos se corrigieron para la compresión

de mercurio, la expansión del penetrómetro y la compresión del material de muestra usando el programa informático Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. y Ridgway, C.J., "Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations", Industrial and Engineering Chemistry Research, 35(5), 1996, págs. 1753-1764).

5 2. Materiales

Agentes antiapelmazantes

Fosfato de monocalcio (MCP-M fino), (ICL Food Specialities, distribuidor Omya AG, Suiza; $d_{50} = 2,9 \mu\text{m}$, $d_{98} = 10 \mu\text{m}$).

10 Carbonato de calcio molido natural (GCC) (Kemalpassa, Turquía, Omya Calcipur 110-KP, Omya AG, Suiza; $d_{50} = 2,2 \mu\text{m}$, $d_{98} = 9 \mu\text{m}$).

Precipitado de sílice amorfa que comprende aglomerados de partículas primarias a escala nanométrica (sílice), ($d_{50} = 15 \mu\text{m}$ (partículas secundarias)).

Citrato de calcio (citrato de Ca), (producido tal como se describe en el documento US 5.149.552; ASE = $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$).

15 Carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial (SRCC1) ($d_{50} = 7,3 \mu\text{m}$, $d_{98} = 16,6 \mu\text{m}$, ASE = $52,1 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) preparado de acuerdo con el Ejemplo 1.

Carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial (SRCC2) ($d_{50} = 30,4 \mu\text{m}$, $d_{98} = 64,6 \mu\text{m}$, ASE = $139,5 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) preparado de acuerdo con el Ejemplo 2.

Composición en partículas

Sal marina (Migros M clásica, Migros, Suiza).

20 3. Ejemplos

Ejemplo 1: preparación del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial SRCC1

En un recipiente de mezclado, se prepararon 330 litros de una suspensión acuosa de carbonato de calcio molido natural mediante el ajuste del contenido en sólidos de un carbonato de calcio de caliza molido a partir de Omya SAS, Orgon, que tiene un tamaño de partícula medio basado en el peso de $1,3 \mu\text{m}$, tal como se determina mediante la sedimentación, de tal manera que se obtuvo un contenido en sólidos del 10 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa.

30 Al tiempo que se mezcló la suspensión a una velocidad de $12,7 \text{ m/s}$, se añadieron $10,6 \text{ kg}$ de una solución acuosa que contenía el 30 % en peso de ácido fosfórico, basado en el peso total de la suspensión acuosa, a dicha suspensión durante un período de 12 minutos a una temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de la adición del ácido, se agitó la suspensión durante 5 minutos más, antes de retirarse del recipiente y secarse. Durante el tratamiento con ácido, se formó dióxido de carbono *in situ* en la suspensión acuosa.

35 El carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial SRCC1 resultante tuvo un volumen de poro específico intrusionado dentro de las partículas de $0,871 \text{ g/cm}^3$ para el intervalo de diámetro de poro de $0,004$ a $0,4 \mu\text{m}$, un diámetro de grano medio en volumen (d_{50}) de $7,3 \mu\text{m}$ y un d_{98} de $16,6 \mu\text{m}$, tal como se mide mediante difracción láser (Malvern Mastersizer 2000), y un área superficial específica de $52,1 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$.

Ejemplo 2: preparación del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial SRCC2

40 En un recipiente de mezclado, se prepararon 10 litros de una suspensión acuosa de carbonato de calcio molido natural mediante el ajuste del contenido de sólidos de un carbonato de calcio de caliza molido a partir de Omya SAS, Orgon, que tiene un tamaño de partícula medio basado en el peso de $1,2 \mu\text{m}$, tal como se determina mediante la sedimentación, de tal manera que se obtuvo un contenido de sólidos del 10 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa. Al tiempo que se mezcló la suspensión, se añadieron $1,8 \text{ kg}$ de una solución acuosa que contenía el 30 % en peso de ácido fosfórico, basado en el peso total de la suspensión acuosa, a dicha suspensión durante un período de 10 minutos a una temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente, a partir de 2 minutos después del inicio de la adición de ácido fosfórico, se añadieron 53 g de ácido cítrico en forma de una solución que contenía el

45 50 % en peso de ácido cítrico, durante un período de 20 segundos. Después de la adición del ácido fosfórico y el ácido cítrico, se agitó la suspensión durante 5 minutos más, antes de retirarse del recipiente y secarse. Durante el

tratamiento con ácido, se formó dióxido de carbono *in situ* en la suspensión acuosa.

5 El carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial SRCC2 resultante tuvo un volumen de poro específico intrusionado dentro de las partículas de 1,206 g/cm³ para el intervalo de diámetro de poro de 0,004 a 0,8 µm, un diámetro de grano medio en volumen (d_{50}) de 30,4 µm y un d_{98} de 64,6 µm, tal como se mide mediante difracción láser (Malvern Mastersizer 2000), y un área superficial específica de 139,5 m²g⁻¹.

Ejemplo 3: pruebas de apelmazamiento

10 Se usó sal marina como composición en partículas. Tal como puede recogerse en las Tablas 2 y 3, a continuación, se prepararon muestras mediante el mezclado de la composición en partículas con el 1,0 % en peso del respectivo agente antiapelmazante, basado en el peso total de la muestra. Como ejemplo de referencia, se usó la respectiva composición en partículas sin un agente de apelmazamiento.

Se pusieron 10 g de cada muestra en un plato de porcelana y se colocaron en una cámara climática (ratioTEC Prüfsysteme GmbH, Alemania) durante cinco días. A continuación, se proporcionan los parámetros de la cámara climática en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de la cámara climática.

| Tiempo | Temperatura en °C | Humedad relativa en % |
|--------|-------------------|-----------------------|
| 0 h | 15 | 69 |
| 12 h | 14 | 93 |
| 1 día | 12 | 80 |
| 2 días | 13 | 79 |
| 3 días | 12 | 85 |
| 4 días | 13 | 90 |

15

Después de cada día, se evaluó visualmente la consistencia de las composiciones en partículas.

A continuación, se desglosan las pruebas de apelmazamiento en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2: Composiciones en partículas con agentes antiapelmazantes comparativos.

| Día | Sin agente antiapelmazante | 1,0 % de MCP-M fino | 1,0 % de GCC | 1,0 % de sílice | 1,0 % de citrato de Ca |
|-----|----------------------------|---------------------|--------------|-----------------|------------------------|
| 1 | 5 | 5 | 5 | 2 | 3 |
| 2 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 |
| 3 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 |
| 4 | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 |

20

Tabla 3: Composición en partículas con agentes antiapelmazantes inventivos.

| Día | 1,0 % de SRCC 1 | 1,0 % de SRCC 2 |
|-----|-----------------|-----------------|
| 1 | 3 | 1 |
| 2 | 3 | 1 |
| 3 | 3 | 1 |
| 4 | 3 | 4 |

Los números tienen el siguiente significado:

1 = polvo

5 2 = entre polvo y compacta

3 = semicompacta

4 = compacta con unos pequeños trozos separados de sal

5 = compacta.

10 Tal como puede observarse a partir de los resultados compilados en las Tablas 2 y 3, las muestras que comprenden los agentes antiapelmazantes inventivos mantienen su forma en polvo o permanecen al menos en un estado semicompactado, es decir, se reduce el apelmazamiento. Los resultados muestran claramente que las composiciones tienen una buena eficacia de separación, en comparación con las composiciones comparativas que comprenden agentes antiapelmazantes convencionales como fosfato de monocalcio (MCP-M fino), carbonato de calcio molido (GCC) o citrato de calcio (citrato de Ca).

15 Solo la composición que comprende el 1 % en peso de precipitado de sílice amorfa, basado en el peso total de las composiciones, muestra buenas propiedades comparables de antiapelmazamiento. Sin embargo, los agentes antiapelmazantes, tales como el precipitado de sílice amorfa, se ven afectados por los inconvenientes de que están en forma de agregados o partículas secundarias, que, a su vez, consisten en partículas primarias a escala nanométrica. Por lo tanto, una composición que comprende tal agente antiapelmazante puede que deba marcarse
20 en el futuro por contener partículas a escala nanométrica en el empaquetamiento final, que no es deseable.

25 Las imágenes de la micrografía de microscopio electrónico de barrido (MEB) de la sílice amorfa se muestran en las Figuras 1 y 2. La Figura 2 es una vista ampliada de la Figura 1, que revela que las partículas primarias a escala nanométrica se aglomeran hasta formar partículas secundarias más grandes que tienen un tamaño de partícula en el intervalo micrométrico. A efectos de comparación, la Figura 3 muestra una micrografía de MEB de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial de acuerdo con la presente invención. La estructura de superficie porosa del carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es claramente visible y puede recogerse a partir de la Figura 3 que las partículas de tamaño nanométrico no están presentes.

30 Los resultados de las pruebas de apelmazamiento confirman que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial de acuerdo con la presente invención proporciona buenas propiedades de antiapelmazamiento en cantidades ya bajas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial como agente antiapelmazante,
en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso,
- 5 en el que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos,
en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en el que las partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm .
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1,
en el que el carbonato de calcio molido natural se selecciona entre carbonatos de calcio que contienen minerales, preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en mármol, creta, dolomita, caliza y mezclas de los mismos.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1,
- 15 en el que el carbonato de calcio precipitado se selecciona entre el grupo que consiste en carbonatos de calcio precipitados que tienen formas cristalinas mineralógicas de aragonito, de vaterita o de calcita y mezclas de las mismas.
4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 20 en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un área superficial específica de 1 m^2/g a 200 m^2/g , preferentemente de 20 m^2/g a 180 m^2/g , más preferentemente de 30 m^2/g a 160 m^2/g , incluso más preferentemente de 40 m^2/g a 150 m^2/g , y lo más preferentemente de 50 m^2/g a 140 m^2/g , medida usando nitrógeno y el método de BET de acuerdo con la ISO 9277.
5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 25 en el que las partículas de carbonato de calcio tratado por reacción tienen un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,5 a 25 μm , preferentemente de 0,8 a 20 μm , incluso más preferentemente de 1 a 10 μm , y lo más preferentemente de 4 a 8 μm .
6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 30 en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tiene un volumen de poro específico intrusionado dentro de las partículas dentro del intervalo de 0,150 a 1,300 cm^3/g , preferentemente de 0,300 a 1,250 cm^3/g , y lo más preferentemente de 0,400 a 1,210 cm^3/g , calculado a partir de la medición de la porosimetría de intrusión de mercurio.
7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 35 en el que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico y mezclas de los mismos, y preferentemente el al menos un ácido es ácido fosfórico o una mezcla de ácido fosfórico y ácido cítrico.
8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
en el que el agente antiapelmazante se usa en una composición seleccionada entre el grupo que consiste en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética y, preferentemente, la composición se selecciona entre una composición alimenticia o una composición de pienso.
- 40 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8,
en el que la composición alimenticia es una sal alimenticia, sal de curado, sustituto de sal, polvo de leche, polvo de leche desnatada, polvo de crema, polvo de huevo, polvo de grasa de suero, polvo de proteína, producto de polvo de máquina expendedora, queso rallado, azúcar, aromatizante de alimento en polvo, especia, sazoador, mezcla de

sopa de paquete, mezcla para hornear, polvo de pudín, polvo de espuma o polvo de salsa.

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 8,

en el que la composición de pienso es alimento para mascotas, sustitutivo de la leche para animales o sal mineral para animales.

5 11. Método para el control, la reducción o la prevención del apelmazamiento de una composición en partículas,

comprendiendo el método la etapa de añadir a una composición en partículas un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial,

10 en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en el que las partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm .

15 12. Una composición que comprende un agente antiapelmazante,

20 en la que el agente antiapelmazante contiene carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial, en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en la que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, en la que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en la que las partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm ,

25 en la que la composición se selecciona entre el grupo que consiste en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética, en la que la composición alimenticia no es una goma masticable.

13. Método para la producción de una composición,

30 comprendiendo el método la etapa de mezclar un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial con una composición seleccionada entre el grupo que consiste en una composición alimenticia, una composición de pienso, una composición nutracéutica y una composición cosmética, en el que la composición alimenticia no es una goma masticable y

35 en el que el carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción natural molido o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y al menos un ácido en un medio acuoso, en el que el al menos un ácido se selecciona entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra a partir de una fuente externa y en el que las partículas de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial tienen un diámetro de grano medio en volumen d_{50} de 0,1 a 50 μm .

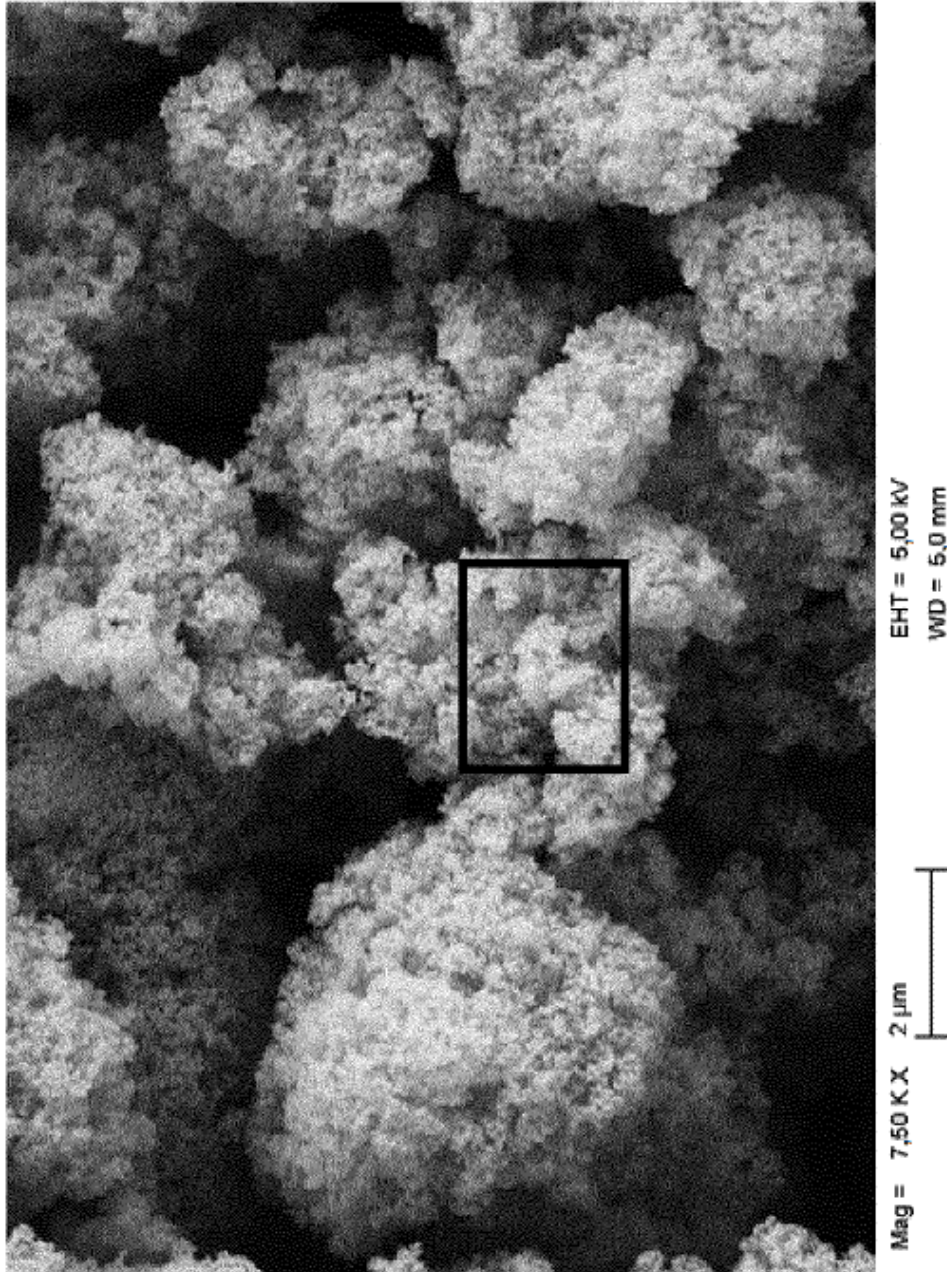


Fig. 1

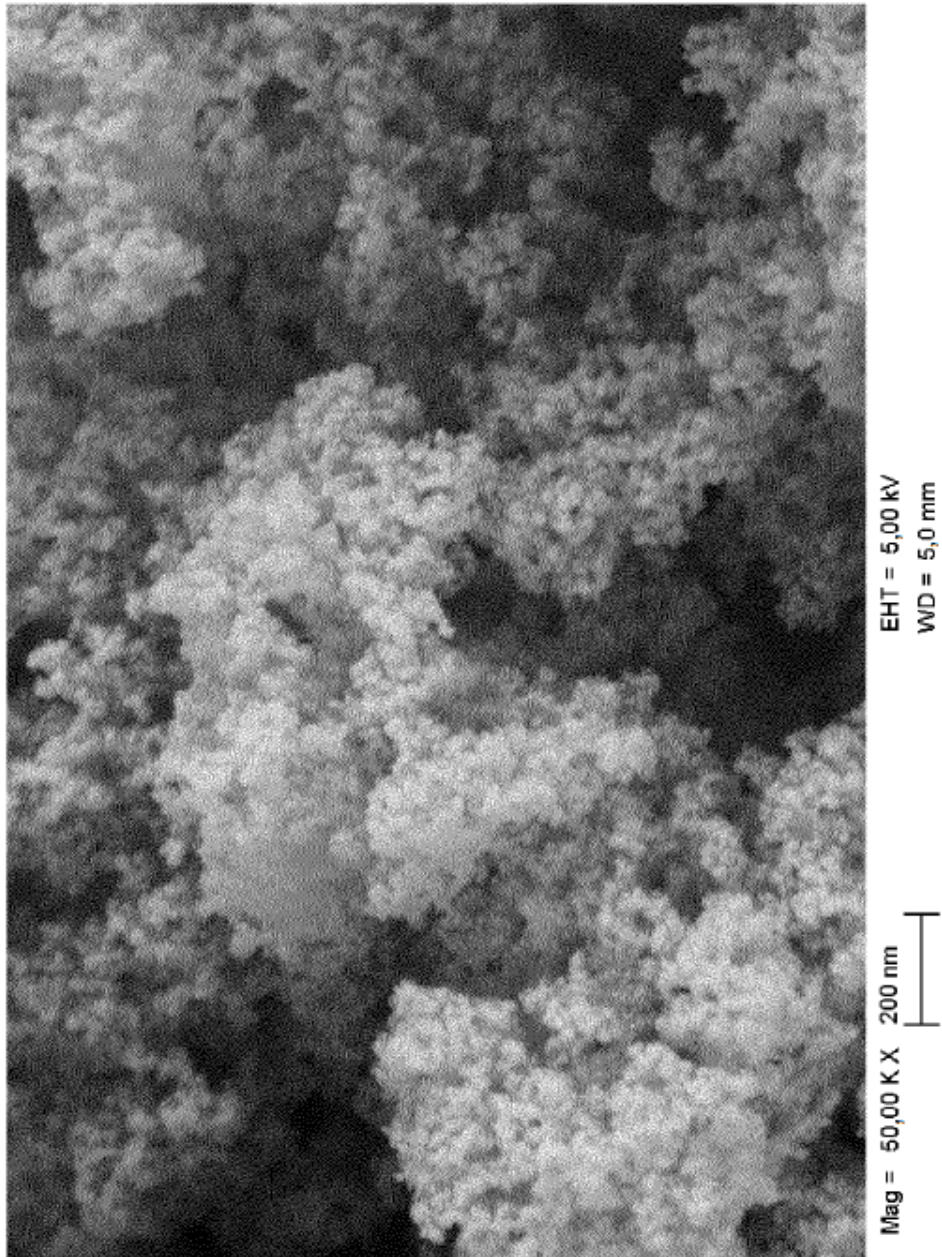


Fig. 2

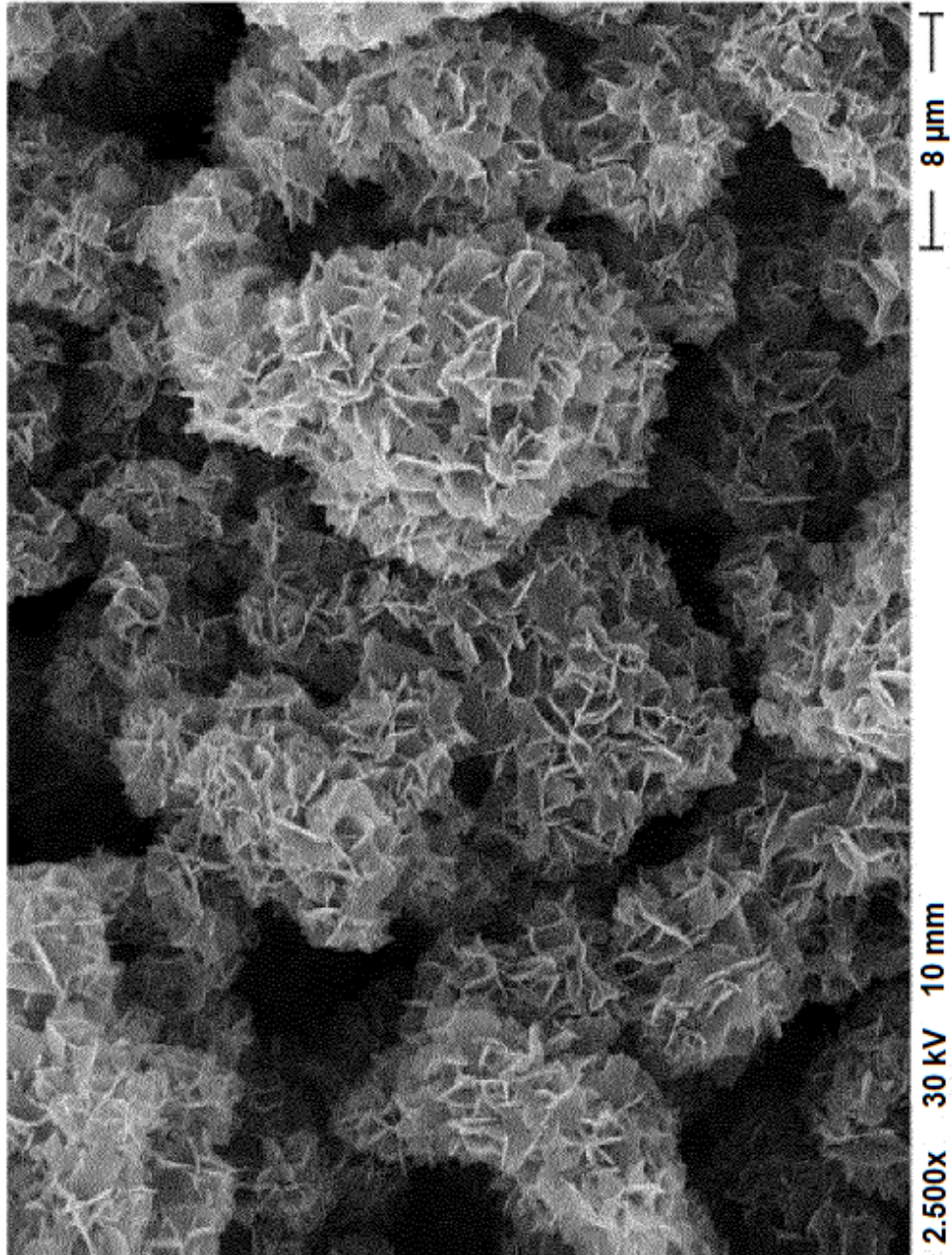


Fig. 3