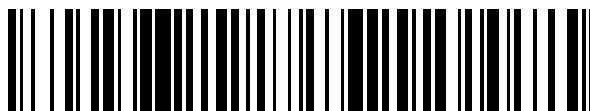


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 366**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02	(2006.01)	C09D 7/62	(2008.01)
C01F 11/18	(2006.01)	D21H 17/00	(2006.01)
C09C 3/08	(2006.01)		
C09C 3/06	(2006.01)		
D21H 15/02	(2006.01)		
D21H 17/15	(2006.01)		
D21H 17/67	(2006.01)		
D21H 17/69	(2006.01)		
D21H 19/38	(2006.01)		
D21H 21/52	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2013 PCT/EP2013/064548**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009403**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2013 E 13734800 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2872569**

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

30 Prioridad:

13.07.2012 EP 12176320
20.07.2012 US 201261673797 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 710 366 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a minerales que contienen carbonato de calcio, y en particular a carbonato de calcio esférico modificado superficialmente en forma de bola esférica que comprende partículas de minerales con un diámetro de tamaño de partícula medio por encima de $1\ \mu\text{m}$, y su uso. Un uso en particular es en pinturas y revestimientos, proporcionando un efecto mate superficial de la pintura y del revestimiento y al mismo tiempo proporcionando una superficie uniforme de pintura o revestimiento.

Antecedentes de la Invención

10 La presente invención se refiere a minerales que contienen carbonato de calcio modificados y a su uso, por ej., en pinturas y revestimiento a baja dosis, y más particularmente a un mineral que contiene carbonato de calcio modificado que proporciona un efecto mate en pinturas y revestimientos, proporcionando al mismo tiempo una película de pintura o revestimiento regular.

15 En la actualidad, los efectos mate se pueden lograr por diferentes medios siempre y cuando proporcionen una micro-aspereza de la superficie de película de pinturas o revestimientos, donde la luz incidente se dispersa de un modo que da como resultado una superficie mateada. La física detrás de esto es conocida. Las condiciones para obtener un efecto perfectamente mateado sin recurrir a la absorción de luz completa son dispersar la luz entrante lejos del ángulo de reflectancia especular. Esto significa difractar la luz dirigida que ilumina el sustrato causando dispersión difusa.

20 En las industrias de las pinturas y los revestimientos, se conoce una variedad de ese tipo de agentes que brindan un efecto mate y son mezclados en las pinturas y los revestimientos tales como sílice, ceras, materiales orgánicos e incluso agentes de relleno se agregan para formar una superficie micro-rugosa después del proceso de secado de la pintura o del revestimiento. Se reconoce como regla general que cuanto más alta es la dosis del agente de mateado en una pintura o en un revestimiento, más fuerte es el efecto mate. En contraste, los productos con tamaños más grandes de partícula son más fuertes en la eficiencia del mateado aunque la superficie resultante de película de pintura o revestimiento no es tan regular. Los agentes de mateado con distribución de tamaño de partícula promedio más pequeño no proporcionan un efecto mate suficiente, pero proporcionan una superficie más lisa de la pintura o del recubrimiento.

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

35 WO 2006/105189 A1 se refiere a minerales en partículas agregados y composiciones que comprenden carbonato de calcio agregado. Las perlas de carbonato de calcio agregado seco tienen un tamaño de partícula agregado medio en peso d_{50} de por lo menos $5\ \mu\text{m}$ e incluso un tamaño de por lo menos $100\ \mu\text{m}$. Con las perlas de carbonato de calcio agregado se hace papel, pintura, revestimientos o cerámicos.

40 US 5,634,968 se refiere a agentes de relleno minerales que contienen carbonato, más particularmente para utilizar como agentes de mateado. Los materiales minerales son carbonatos de calcio natural y/o precipitado con un d_{50} de $9,6\text{-}20,5\ \mu\text{m}$, donde se prefieren los carbonatos de calcio naturales triturados.

US 5,531,821 y US 5,584,923 divulgan y reivindican carbonatos de calcio resistentes al ácido preparados mezclando carbonato de calcio con sales aniónicas y sales catiónicas. El carbonato de calcio resistente al ácido está siendo utilizado en procesos de elaboración de papel neutro o débilmente ácido.

45 US 6,666,953 divulga un pigmento de carbonato natural que contiene agente de relleno el cual es tratado con uno o más proveedores de iones H_3O^+ medio-fuertes a fuertes y CO_2 gaseoso.

50 US 2008/0022901 se refiere a pigmentos minerales que contienen un producto seco formado *in situ* mediante la múltiple reacción entre un carbonato de calcio y el producto o productos de reacción de carbonato con uno o más donantes de iones H_3O^+ moderadamente fuertes a fuertes y el producto o productos de reacción del carbonato de calcio con CO_2 gaseoso formados *in situ* y/o que se originan de un suministro externo y uno o más compuestos de fórmula R-X.

EP 2 264 109 A1 y EP 2 264 108 A1 divulgan un proceso para preparar un carbonato de calcio con reacción superficial y su uso así como también un proceso para preparar un carbonato de calcio con reacción superficial que implementa el ácido débil, los productos resultantes y sus usos.

5 US 2006/0162884 A1 se refiere a pigmentos minerales que contienen un producto formado in situ por la reacción doble y/o múltiple entre un carbonato de calcio y el producto o productos de reacción de dicho carbonato con uno o más donantes de iones H_2O + moderadamente fuertes a fuertes y productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado in situ y/o que proviene de un suministro externo, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílica sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente, y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o potasio.

EP 0 179 597 B1 divulga una calcita precipitada que tiene partículas de morfología esférica con un diámetro esférico promedio de 2 a 10 μm , distribución de tamaño de partícula tal que al menos el 50% en peso de las partículas se encuentra dentro del 65% del diámetro esférico promedio, y una superficie específica de 1 a 15 m^2/g .

10 Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un mineral que comprende carbonato de calcio modificado en superficie de forma esférica y su uso. Particularmente, se utilizan en pinturas o revestimientos, proporcionando un efecto de mateado y una superficie de pintura o revestimiento regular a baja dosis. El mineral que comprende carbonato de calcio modificado en superficie puede ser obtenido mediante procesos según lo descrito en la técnica anterior.

15 El proceso para producir las partículas que comprenden carbonato de calcio modificado en superficie con forma esférica básicamente comprende los pasos de:

- a) proporcionar por lo menos una suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio;
- b) proporcionar por lo menos un ácido soluble en agua;
- c) opcionalmente proporcionar CO_2 gaseoso adicional por medio de una ruta externa;

20 d) poner en contacto la suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) con el ácido del paso b) y con el CO_2 generado *in situ* y/o suministrado externamente del paso c) en condiciones de agitación.

e) opcionalmente deshidratar la suspensión acuosa;

25 en donde al menos un agente de procesamiento se agrega antes, durante o después de que dicha suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) se pone en contacto con dicho ácido del paso b) y con dicho CO_2 generado in situ y / o suministrado externamente del paso c),

el agente de procesamiento se dosifica en uno o más pasos a dicha suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio, el agente de procesamiento se agrega en cantidades de hasta el 8% en peso en base al peso seco de la suspensión, y

30 el al menos un agente de procesamiento se selecciona del grupo que comprende sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico, sulfato de aluminio y/o sus formas hidratadas, silicatos, polímeros catiónicos solubles en agua, polímeros anfotéricos solubles en agua, polímeros no iónicos solubles y combinaciones de los mismos, así como semillas de carbonato de calcio precipitado (PCC), o carbonato de calcio con reacción en la superficie, o mineral que comprende carbonato de calcio con reacción en la superficie en forma de bola.

35 El mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente en forma de bola esférica obtenido mediante ese tipo de proceso tiene un área de superficie BET específica de más de 15 m^2/g , y preferiblemente de aproximadamente 20 m^2/g a aproximadamente 200 m^2/g , más preferiblemente de aproximadamente 30 m^2/g a aproximadamente 150 m^2/g , incluso más preferiblemente de aproximadamente 40 m^2/g a aproximadamente 100 m^2/g , y un diámetro de grano medio de aproximadamente 4 μm a aproximadamente 100 μm , preferiblemente de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 75 μm , más preferiblemente de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 50 μm , aun más preferiblemente de aproximadamente 15 μm a aproximadamente 30 μm , determinado por Malvern Mastersizer.

Dentro del contexto de la presente invención, con forma esférica significa que el aspecto del mineral que contiene carbonato de calcio modificado en superficie con forma esférica tiene forma de glóbulo o de bola.

45 Adicionalmente, el mineral que comprende carbonato de calcio modificado en superficie con forma de bola tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha d_{98}/d_{50} preferiblemente inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2,5, preferiblemente en un intervalo entre 1,4 y 2,9.

50 Estas propiedades específicas son particularmente obtenidas cuando la por lo menos una suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio tiene un contenido de sólidos de más de 4% en peso, con preferencia entre 5% en peso y aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 7% en peso a aproximadamente 10% en peso, en base al peso de la suspensión. Se pudo utilizar también un contenido inferior de sólidos tal como por debajo de 4% en peso o un contenido más elevado de sólidos tal como más del 20% en peso.

Se prefiere que el mineral que contiene carbonato de calcio se seleccione del grupo que consiste en mármol, creta,

piedra caliza, calcita, dolomita y carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés), y sus mezclas. El PCC es algunas veces denominado carbonato de calcio sintético. El mineral que contiene carbonato de calcio es suministrado básicamente en un sistema acuoso. El sistema acuoso es frecuentemente una suspensión.

5 Una "suspensión" significa en la presente invención una suspensión (que comprende esencialmente sólidos insolubles y agua y opcionalmente otros aditivos) y generalmente tiene una densidad superior que el líquido sin sólidos del cual se forma.

10 De acuerdo con la presente invención, el mineral que contiene carbonato de calcio comprende generalmente ya sea mármol triturado, creta, piedra caliza, calcita, dolomita o sus mezclas, aunque abarca también al carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés), el cual es también conocido como carbonato de calcio sintético como material de partida.

Ventajosamente, el mineral que contiene carbonato de calcio presente en la suspensión tiene un diámetro de partícula medio en peso de 0,01 μm a 10 μm , preferiblemente entre 0,2 μm y 2 μm , más preferiblemente entre 0,5 μm y 1 μm , según lo medido por Sedigraph.

15 La suspensión en el proceso de la presente invención puede estabilizarse o no. En el caso de que la suspensión sea estabilizada, se pueden emplear dispersantes convencionales conocidos por el experto. Un dispersante preferido es el ácido poliacrílico, u otras formas parcial o completamente neutralizadas como el poliacrilato de sodio.

El por lo menos un ácido soluble en agua proporcionado en el paso b) puede seleccionarse entre ácidos según lo descrito en EP 2 264 109 A1 y/o EP 2 264 108 A1. Un ejemplo del ácido es el ácido fosfórico o el ácido sulfúrico.

20 El por lo menos un ácido soluble en agua proporcionado en el paso b) es dosificado en una cantidad molar relativa a los números de moles del mineral que contiene carbonato de calcio en el intervalo de 0,01 mol/mol a aproximadamente 1 mol/mol. Preferiblemente entre 0,1 y 0,6 mol/mol.

El por lo menos un ácido soluble en agua proporcionado en el paso b) se agrega en uno o más pasos, preferiblemente en un paso a la suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio.

25 La adición en uno o más pasos también puede realizarse durante un período de tiempo definido, tal como un período de tiempo de 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min o más largo tal como 120 min o 180 min. Cuando la adición se realiza en el transcurso de un cierto período de tiempo, la adición puede realizarse en forma continua o discontinua. Por ej. agregando 30 % de la dosis durante 10 minutos sería por ende 3 % de dosis por minuto.

30 Opcionalmente, después de la adición de por lo menos un ácido soluble en agua en el paso b) se puede proporcionar CO₂ gaseoso en la suspensión mediante una ruta externa. La adición de CO₂ gaseoso es conocida por el experto en la técnica. Sin embargo, el CO₂ puede ser generado también *in situ* cuando el mineral que contiene carbonato está reaccionando con los iones de H₃O⁺. Por consiguiente, el origen del CO₂ puede ser *in situ* o suministrado externamente o incluso una combinación de los mismos.

35 Sin importar la adición opcional del CO₂ gaseoso a la suspensión, el proceso de la presente invención comprende además el paso e) el cual es poner en contacto la suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) con el ácido del paso b) y con el CO₂ generado *in situ* y/o externamente suministrado del paso d), realizándose el contacto bajo condiciones de agitación o mezclado.

40 De acuerdo con la presente invención, se añade un agente de procesamiento antes, durante o después de por lo menos una suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) se pone en contacto con el por lo menos un ácido soluble en agua del paso b) y con el CO₂ generado *in situ* o externamente suministrado o una combinación de los mismos del paso c).

Preferiblemente, el agente de procesamiento es proporcionado antes y/o mientras que la por lo menos una suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) se pone en contacto con el por lo menos un ácido soluble en agua del paso b) y con el CO₂ generado *in situ* o externamente suministrado o una combinación de los mismos del paso c).

45 Por lo tanto, en una realización particular del proceso según lo divulgado aquí, el agente de procesamiento es agregado antes de la adición del ácido soluble en agua del paso b), seguido por los pasos c), d), y e)

En una realización en particular adicional del proceso según lo divulgado aquí, el agente de procesamiento es agregado durante la adición del ácido soluble en agua del paso b), seguido por los pasos c), d), y e).

50 Y aun en otra realización del proceso según lo divulgado aquí, el agente de procesamiento es agregado después de la adición del ácido soluble en agua del paso b), seguido por los pasos c), d), y e).

Preferiblemente, el agente de procesamiento es agregado antes y/o durante la adición del ácido soluble en agua del paso b), seguido por los pasos c), d), y e).

De acuerdo con la presente invención, dicho por lo menos un agente de procesamiento puede seleccionarse preferiblemente del grupo que comprende sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico, sulfato de aluminio, y/o sus formas hidratadas, silicatos, polímeros catiónicos solubles en agua, polímeros anfóteros solubles en agua, polímeros no iónicos solubles en agua y sus combinaciones, así como también semillas de carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés), carbonato de calcio tratado superficialmente del estado de la técnica o mineral que comprende carbonato de calcio tratado superficialmente con forma de bola obtenido mediante el proceso de la presente invención.

Sin estar limitados por teoría alguna, los inventores creen que el por lo menos un agente de procesamiento funciona como un agente coagulante que promueve el ensamblaje de partículas minerales que contienen carbonato de calcio las cuales luego de la exposición posterior a los productos químicos mencionados en el proceso proporcionan las partículas que contienen carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola.

Las condiciones de la reacción del proceso según lo descrito en esta invención se producen en un medioambiente acuoso en un intervalo de temperatura por encima e incluyendo 10°C, tal como entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 95°C, con preferencia en un intervalo entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 80°C, más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 75°C.

El agente de procesamiento es dosificado en uno o más pasos, preferiblemente en un paso a dicha suspensión acuosa de mineral que contiene carbonato de calcio antes, durante o después de la adición del por lo menos un ácido hidrosoluble del paso b). El agente de procesamiento es agregado en cantidades de hasta 8 % en peso en base al peso seco de la suspensión. Preferiblemente, el agente de procesamiento es agregado en cantidades de 0,01 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4 % en peso, aun más preferiblemente de aproximadamente 0,4 % en peso a aproximadamente 3% en peso, en base al peso seco de la suspensión.

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

En aun una realización adicional, el contenido del sulfato de aluminio en el proceso según lo descrito en esta invención es de hasta 4 % en peso en base al peso de la suspensión seca, preferiblemente en el intervalo entre aproximadamente 0,1 % en peso y aproximadamente 2 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, en base a la suspensión seca. Debe considerarse que el contenido de sulfato de aluminio es crucial por ende la dosificación del hidrato requiere la adaptación correspondiente para lograr la cantidad deseada.

Después del mezclado, la suspensión puede ser deshidratada en un paso opcional e), por cualquier tipo de métodos térmicos y/o mecánicos conocidos por el experto en la técnica.

La suspensión acuosa así obtenida puede ser posteriormente tratada tal como por secado de la suspensión acuosa a fin de obtener un mineral que comprende carbonato de calcio modificado superficialmente seco de forma esférica o de bola. El método de secado aplicado para obtener un mineral que comprende carbonato de calcio modificado superficialmente seco de forma esférica o de bola puede ser cualquier clase de método de secado bien conocido por el experto en la técnica.

El mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola acuoso comprendido en la suspensión obtenida mediante el proceso de la presente invención, tiene un diámetro de grano medio de entre 15 μm y 50 μm , preferiblemente entre 15 μm y 30 μm .

El mineral acuoso que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola comprendido en la suspensión obtenida mediante el proceso de la presente invención, tiene al mismo tiempo una distribución de tamaño de partícula estrecha d_{98}/d_{50} preferiblemente inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2,5, preferiblemente en un intervalo entre 1,4 y 2,9.

Aun más, el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente acuoso comprendido en la suspensión obtenida mediante el proceso descrito aquí, tiene un área superficial específica BET de más de 15 m^2/g , y preferiblemente de aproximadamente 20 m^2/g a aproximadamente 200 m^2/g , más preferiblemente de aproximadamente 30 m^2/g a aproximadamente 150 m^2/g , incluso más preferiblemente de aproximadamente 40 m^2/g a aproximadamente 100 m^2/g .

Un área superficial específica BET dentro del significado de la presente invención se refiere al área superficial específica medida por medio del método proporcionado en la sección de ejemplos que aparece a continuación.

En una realización preferida, el mineral acuoso que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola comprendido en la suspensión obtenida mediante el proceso de la presente invención, tiene un área superficial específica BET de 30 m^2/g a aproximadamente 90 m^2/g y un diámetro de grano medio de 10 μm a 50 μm .

De acuerdo con otra realización, la suspensión acuosa del mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola obtenido mediante el proceso según lo descrito en esta invención puede secarse adicionalmente para obtener un mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola seco.

- 5 De acuerdo con aun otra realización, el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola seco, tiene un área superficial específica BET de más de 15 m²/g, y preferiblemente de aproximadamente 20 m²/g a aproximadamente 200 m²/g, más preferiblemente de aproximadamente 30 m²/g a aproximadamente 150 m²/g, aun más preferiblemente de aproximadamente 40 m²/g a aproximadamente 100 m²/g. Adicionalmente, el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola seco, tiene un diámetro de grano medio de entre 15 μm y 50 μm, preferiblemente entre aproximadamente 15 μm y 30 μm.

Fig. 1: muestra curvas de distribución del tamaño de partícula de minerales que contienen carbonato de calcio modificado superficialmente de acuerdo con la presente invención

Fig. 2a: muestra una imagen SEM de mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola de E2, con un aumento de 500x.

- 15 Fig. 2b: muestra una imagen SEM de mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola de E2, con un aumento de 2500x.

Fig. 3a: muestra una imagen SEM de mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola de E6, con un aumento de 500x.

- 20 Fig. 3b: muestra una imagen SEM de mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola de E6, con un aumento de 2 500x.

Uso de la Invención

- El mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola inventivo o una suspensión que comprende dicho mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola inventivo puede utilizarse en papel, papel tisú, papel para fotografía digital, pinturas, revestimientos, adhesivos, plásticos, o en tratamiento de aguas residuales o agentes de tratamiento de aguas residuales.

En una realización preferida, el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola inventivo se utiliza en pinturas o revestimientos como un agente de mateado. Por agente de mateado, el solicitante entiende un agente que es capaz de dispersar la luz entrante lejos del ángulo de reflectancia especular. Esto significa difractar la luz dirigida que ilumina el sustrato causando dispersión difusa.

- 30 En particular, el agente de mateado está presentes en cantidades de 1 a 10 % en peso, con preferencia en cantidades de 2 a 7 % en peso, más preferiblemente en cantidades de 3 a 5 % en peso, en base al peso total de la pintura o del revestimiento.

- 35 Las pinturas o revestimientos que comprenden el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola inventivo como agentes de mateado en las cantidades antes mencionadas proporcionan un brillo superficial a 85° en el intervalo por debajo de 10 unidades de brillo (GU, por sus siglas en inglés), preferiblemente entre 0,5 y 9,5, más preferiblemente entre 1 y 8, aun más preferiblemente entre 2 y 6,5, de la película seca de la pintura o revestimiento, cuando se mide de acuerdo con DIN 67 530, lo cual es muy sorprendente debido al bajo contenido del agente de mateado.

- 40 Una ventaja adicional del mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola de la invención presente en cantidades según lo descrito anteriormente es, que aparte del efecto de mateado de la película seca de la pintura o revestimiento, la superficie de la pintura seca o revestimiento es lisa.

Por ende, el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola inventivo de la presente invención cuando se utiliza en pinturas y/o revestimientos, proporciona un aspecto mate y al mismo tiempo proporciona una superficie lisa háptica.

- 45 Los siguientes ejemplos tienen el propósito de ilustrar la invención sin restringir su alcance:

Métodos de Medición

Se utilizan los siguientes métodos de medición para evaluar los parámetros proporcionados en la descripción, en los ejemplos y reivindicaciones.

Área de Superficie Específica BET (SSA, por sus siglas en inglés) de un material

- 50 El área de superficie específica se mide con nitrógeno por medio del método BET de acuerdo con ISO 9277 usando un Gemini V vendido por la compañía MICROMERITICS™, luego del acondicionamiento de la muestra mediante

ES 2 710 366 T3

calentamiento a 250°C durante un período de 30 minutos. Con anterioridad a las mediciones, la muestra se filtra dentro de un embudo Büchner, se enjuaga con agua desionizada y se seca durante toda la noche a 90°C hasta 100°C en un horno. Posteriormente, la torta seca se tritura vigorosamente en un mortero y el polvo resultante se coloca en una balanza de humedad a 130°C hasta que se alcanza un peso constante.

5 Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

El contenido de sólidos de la suspensión (también conocido como "peso seco") se determina usando un Moisture Analyser (Analizador de Humedad) HR73 disponible comercialmente de Mettler-Toledo con los siguientes ajustes: temperatura de 120°C, dispositivo de desconexión automática 3, secado estándar, 5-20 g de suspensión.

10 Distribución del tamaño de partícula (% de masa de partículas con un diámetro < x) y diámetro medio en peso (d50) de material que comprende carbonato de calcio no tratado superficialmente (es decir, material de partida de carbonato de calcio)

El diámetro de grano medio en peso y la distribución de la masa del diámetro del grano de un material en partículas tal como carbonato de calcio, se determinan por medio del método de sedimentación, es decir, un análisis de comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un Sedigraph TM 5120.

15 El método y el instrumento son conocidos por el experto en la técnica y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño del grano de los agentes de relleno y pigmentos. Las mediciones se llevan a cabo en una solución acuosa de 0,1 % en peso de Na₄P₂O₇. Las muestras se dispersaron usando un mezclador de alta velocidad y ultrasonido.

Diámetro medio del grano d_{50} y d_{98} de mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola

20 El diámetro medio del grano, d_{50} y d_{98} , del mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola se determinó usando un Sistema de Difracción Láser Malvern Mastersizer 2000 Laser Diffraction System, con un IR definido de 1,57 e iRI de 0,005, Malvern Application Software 5.60. La medición se llevó a cabo sobre una dispersión acuosa. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad. Con respecto a esto, los valores d_{50} y d_{98} definen los diámetros, a los cuales 50% vol. o 98 % vol. de las partículas medidas, tienen un diámetro inferior al valor d_{50} o d_{98} , respectivamente.

Mediciones de viscosidad

A. Viscosidad ICI de acuerdo con EN ISO 2884-1

30 La viscosidad ICI se midió de acuerdo con EN ISO 2884-1 usando un viscosímetro de cono y placa (Epprecht Instruments + Controls, Bassersdorf, Suiza) a una velocidad de corte de 10 000 1/s a una temperatura de (23 ± 0,2) °C. El valor medido después de 15 s, el cual debería ser un valor constante, ilustra la viscosidad medida de la muestra.

B. Viscosidad con un reómetro Paar Physica M301 PP25

Esta medición se llevó a cabo con un Reómetro Paar Physica M301 PP25, de la compañía Anton Paar GmbH, Austria, de acuerdo con el siguiente régimen:

35 Temp.: 23°C

Velocidad de corte de partida: 0,1 1/s

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

40 Los puntos de medición son exhibidos en una forma logarítmica decimal, de modo que se obtiene a partir de esta medición un trazado lineal con una inclinación negativa. El eje x del gráfico representa la velocidad de corte en un modo logarítmico decimal, y el eje y ilustra la viscosidad medida en Pa·s.

Brillo de una superficie revestida

Los valores de Brillo son medidos a los ángulos enlistados de acuerdo con DIN 67 530 sobre superficies pintadas preparadas con un espacio vacío de revestidor de 150 µm y 300 µm en tarjetas de contraste.

45 Las tarjetas de contraste utilizadas son tarjetas de contraste Leneta, forma 3-B-H, tamaño 7-5/8 x 11-3/8 (194 x 289 mm), vendidas por la compañía Leneta, y distribuidas por Novamart, Stäfa, Suiza. El brillo se mide con un dispositivo medidor del brillo de la compañía Byk Gardner, Geretsried, Alemania. El brillo es obtenido mediante la medición de 5 puntos diferentes en las tarjetas con el dispositivo medidor del brillo, y se calcula el valor promedio mediante el dispositivo y puede derivar de la pantalla del dispositivo.

50 Ensayo de fregado

ES 2 710 366 T3

Para el ensayo de fregado, las tarjetas de contraste Laneta, forma 3-B-H, tamaño 7-5/8 x 11-3/8 (194 x 289 mm), comercializadas por la compañía Leneta, y distribuidas por Novamart, Stäfa, Suiza, revestidas con un espacio vacío de recubridor de 300 µm, según lo mencionado anteriormente se sometieron a un ensayo de fregado. El fregado se llevó a cabo con un limpiador de fieltro cuadrado de 22 mm x 22 mm fijado al dispositivo de fregado. El brazo que sostiene el limpiador de fieltro se cargó con una pesa de 500 g que comprime el limpiador de fieltro sobre la superficie de la tarjeta Leneta recubierta. La longitud de trayectoria de fregado fue 5 cm y 50 ciclos (1 ciclo = para adelante y para atrás) se llevaron a cabo dentro de 60 seg ± 2 seg. El limpiador de fieltro era del tipo fix-o-moll, proporcionado por Wilhelm Ritterath GmbH, Meckenheim, Alemania. El brillo se midió de acuerdo con DIN 67 530 a 60° y 85° antes y después del fregado.

5

10 Determinación de los valores de color (R_x , R_y , R_z)

Los valores de color R_x , R_y , R_z se determinan sobre los campo blanco y negro de la tarjeta de contraste Leneta, y se miden con un espectrofotómetro spectraflas SF 450 X de la compañía Datacolor, Montreuil, Francia.

Relación de Contraste (opacidad) de una superficie revestida

15

Los valores de relación de contraste se determinan de acuerdo con ISO 2814 a una velocidad de esparcimiento de 7,5 m²/l.

La relación de contraste se calcula según lo descrito por la ecuación que aparece a continuación:

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

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

Ejemplos

20 Los siguientes ejemplos ilustrativos de la invención involucran poner en contacto un mineral que contiene carbonato de calcio, básicamente un mármol natural triturado de acuerdo con el proceso de la presente invención en un reactor de acero revestido equipado con un sistema de mezclado laminar en un tamaño de tanda de 10 l. El contenido de sólidos se ajusta hasta ya sea 10 % en peso o 8 % en peso de sólidos, según lo indicado en la tabla 1.

25 La adición del por lo menos un ácido soluble en agua del paso b) y el contacto de la suspensión acuosa de mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) con el ácido del paso b) y con el CO₂ generado *in situ* y/o suministrado externamente del paso d) se llevan a cabo en un reactor agitado en condiciones de agitación de modo de desarrollar un flujo esencialmente laminar.

30 El mármol utilizado en el proceso de la presente invención e indicado como H90 en la tabla 1, es un producto comercialmente disponible del solicitante vendido bajo la denominación comercial Hydrocarb® 90-ME 78%, el cual es un mármol triturado natural de Molde en Noruega, que tiene un corte superior d_{98} de 5 µm, y un tamaño de partícula medio en peso d_{50} de 0,7 µm (tamaño determinado por Sedigraph), y proporcionado en forma de una suspensión con un contenido de sólidos de 78 % en peso en base a la materia seca de la suspensión y una viscosidad de 400 mPas.

35 La velocidad de mezclado se ajusta hasta 140 o 300 rpm, y la temperatura se ajusta hasta 70°C. Con anterioridad a la dosificación de un 30 % en peso de solución de ácido fosfórico, el cual es agregado durante un período de 10 o 30 min, se agregó el agente de procesamiento, sulfato de aluminio hexadecahidrato de una sola vez a la suspensión mineral que contiene carbonato de calcio en cantidades de 0,5 % en peso o 0,6 % en peso.

La reacción se mezcló a las velocidades y tiempos de mezclado indicados de acuerdo con la tabla 1.

Tabla 1.

	Condiciones del Tanque					H ₃ PO ₄ 30 % en peso		Al ₂ (SO ₄) ₃ *16H ₂ O	
	Tamaño de tanda (l)	Velocidad de mezclado (rpm)	% en peso de sólidos de suspensión objetivo	Tipo de Suspensión de Alimentación	Temp. °C	dosificación de % en peso	Agregado en un período de	% en peso conc. final	Tiempo de adición
E1	10,00	300	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	b/a

ES 2 710 366 T3

E2	10,00	300	8,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	b/a
E3	10,00	300	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,6	b/a
E4	10,00	140	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	b/a
E5	10,00	140	8,0	H90	70	30,0	10 min	0,5	b/a
E6	10,00	140	10,0	H90	70	30,0	30 min	0,5	b/a
E7	10,00	140	10,0	H90	70	30,0	10 min	0,6	b/a
b/a significa adición antes del ácido									

La distribución del tamaño de partícula (PSD, por sus siglas en inglés) de los ejemplos E1 a E7 se midieron en un Malvern Mastersizer y las curvas de distribución del tamaño de partícula se muestran en la Fig. 1. La Tabla 2 proporciona el área superficial específica SSA de BET, el corte superior d_{98} y el diámetro medio del grano d_{50} para los ejemplos E1 a E7.

5

Tabla 2.

		E1	E1	E3	E4	E5	E6	E7
SSA	m ² /g	53,9	62,5	56,7	62,2	56,9	57,8	59,6
d_{50}^*	µm	19,7	27,9	18,9	34,5	30,4	15,3	22,8
d_{98}^*	µm	41,6	46,6	38,3	57,8	50,7	27,3	39,3
d_{98}/d_{50}		2,1	1,7	2,1	1,7	1,7	1,8	1,7
* determinado por Malvern Mastersizer								

Los ejemplos E2, E6, y E7 de carbonatos de calcio modificados superficialmente se analizaron en pinturas. Para esto, E2, E6 y E7 se mezclaron en formulaciones y se compararon con agentes de mateado utilizados en esta área tales como tierras de diatomeas (C1, C3) o silicato de aluminio (C2). El nivel de dosificación de todos los agentes de mateado fue a 3% en peso. Las formulaciones comprenden además aditivos comunes tales como desespumantes, agentes dispersantes, hidróxido sódico, fungicidas, bactericidas, dióxido de titanio (rutilo), talco, agentes de relleno, pigmentos, espesantes, plastificantes, modificadores de la viscosidad, agua y otros conocidos por el experto en la técnica. La Tabla 3 proporciona la composición de la pintura de ensayo.

10

15

Tabla 3.

Pintura de ensayo base		C1	C2	C3	P2	P6	P7
Agua	g	331	331	331	331	331	331
Calgon N neu	g	1	1	1	1	1	1
Bermocoll EHM 200	g	3	3	3	3	3	3
Hidróxido sódico, 10 %	g	2	2	2	2	2	2
BYK 038	g	3	3	3	3	3	3
ECODIS P 50	g	3	3	3	3	3	3
Mergal 723K	g	2	2	2	2	2	2
Tiona 595	g	60	60	60	60	60	60
Finntalc M20SL – AW	g	80	80	80	80	80	80
Omyacarb EXTRA – CL	g	150	150	150	150	150	150

ES 2 710 366 T3

Omyacarb 2 – GU	g	220	220	220	220	220	220
Mowilith LDM 6119, 50%	g	115	115	115	115	115	115
Agentes de mateado							
Celite 281 (Tierra de Diatomeas)	g	30					
OpTiMat 2550 (Silicato de Aluminio)	g		30				
Celatom MW 27 (Tierra de Diatomeas)	g			30			
E2	g				30		
E6	g					30	
E7							30
COAPUR 4435* (Espesante de poliuretano)	g	10	10	10	10	10	10
Total	g	1 010	1 010	1 010	1 010	1 010	1 010

*El 1% de COAPUR 4435 se agregó después de la producción de pintura para elevar la viscosidad a un nivel aplicable.

5 Los agentes de relleno y pigmentos fueron reemplazados sobre una base del volumen, es decir, a Concentración de Volumen de Pigmento (PVC por sus siglas en inglés) idéntica. Las pinturas se analizaron para determinar la opacidad en seco (ISO 2814), blancura R_y (DIN 53145) y brillo (DIN67530) (brillo a 85°). Los componentes y funciones de los materiales para la pintura de ensayo base son productos comercialmente disponibles conocidos por el experto en la técnica y enlistados en la Tabla 4 que aparece a continuación.

Tabla 4 – Material para pintura base.

Pintura de ensayo base	Productor	Base química	Función
Agua	Interno, desionizada	H ₂ O	Solvente
Calgon N nuevo	BK Giulini Chemie	Polifosfato de sodio	Agente humectante y dispersante
Bermocoll EHM 200	AkzoNobel Corp.	Etil Hidroxietil celulosa	Espesante
Hidróxido sódico, 10 %	Diversos	solución de NaOH	regulador del pH
BYK 038	Byk Chemie	base de aceite mineral	Desespumante
ECODIS P 50	Coatex SA	Sal sódica de polímero acrílico	Agente humectante y dispersante
Mergal 723K	Troy Chemie GmbH	base de bencisotiazolona, sin formaldehído	Conservante
Tiona 595	Millenium Inorganic Chemicals	Dióxido de titanio, rutilo (Al.org. recubierto)	Pigmento blanco
Finntalc M20SL – AW	Mondo Minerals	Silicato de magnesio	Carga
Omyacarb EXTRA – CL	Omya Clariana SA	Carbonato de calcio, mármol	Carga

ES 2 710 366 T3

Omyacarb 2 – GU	Omya	Carbonato de calcio, mármol	Carga
Mowilith LDM 6119, 50%	Clariant	Dispersión polimérica acuosa no plastificada a base de estireno y un éster de ácido acrílico	Aglutinante (copolímero)
Agentes de Mateado			
Celite 281 (Tierra de diatomeas)	Celite Francia	Tierra de Diatomeas (sílice)	Agente de mateado
OptiMat 2550	Imerys	Silicato de aluminio	Agente de mateado
Celatom MW 27	EP Minerals	Tierra de Diatomeas	Agente de mateado
E2	Omya	Mármol modificado superficialmente	Agente de mateado
E6	Omya	Mármol modificado superficialmente	Agente de mateado
Espesante de pinturas	Diversos Productores	Poliuretano	Espesante

El rendimiento de las pinturas ensayadas se sintetiza en la tabla 5, donde C1, C2, y C3 se refieren a ejemplos comparativos de pinturas y P2, P6, y P7 se refieren a los ejemplos de pinturas que comprenden los minerales que contienen carbonato de calcio modificado superficialmente obtenidos mediante el proceso de la presente invención.

5

Tabla 5. Rendimiento de pinturas

		C1	C2	C3	P2	P6	P7
Temperatura	°C	23	23	23	23	23	23
Viscosidad ICI		180	170	160	200	200	200
Viscosidad Paar Physica							
Viscosidad, $\gamma=1 \text{ s}^{-1}$	Pas	16 800	19 000	18 700	22 500	24 100	24 600
Viscosidad, $\gamma=5 \text{ s}^{-1}$	Pas	6 450	7 130	7 010	8 940	9 680	9 240
Viscosidad, $\gamma=10 \text{ s}^{-1}$	Pas	4 380	4 790	4 700	6 150	6 640	6 190
Viscosidad, $\gamma=40 \text{ s}^{-1}$	Pas	2 080	2 270	2 160	2 860	3 60	2 710
Propiedades ópticas 150 micrómetros, 300 micrómetros y 7,5 m ² / l							
150 micrómetro							
Ry	%	90,4	89,8	90,2	90,9	91,0	91,1
Ry sobre negro	%	87,9	87,4	88,0	89,1	89,1	89,4
Índice de amarilleo		2,5	2,6	2,5	2,0	2,0	2,1
Relación de Contraste	%	97,2	97,4	97,5	98,0	98,0	98,2
Brillo 85°		4,9	2,9	3,9	3,6	5,6	3,6

ES 2 710 366 T3

300 micrómetros							
Ry	%	90,9	90,2	90,8	91,6	91,7	91,8
Ry sobre negro	%	90,3	89,7	90,3	91,2	91,3	91,3
Índice de amarilleo		2,7	2,8	2,7	2,3	2,3	2,4
Relación de Contraste	%	99,3	99,4	99,4	99,5	99,5	99,5
Brillo 85°		5,0	3,3	4,5	4,4	6,2	4,1
Opacidad a 7,5 m ² /l							
Relación de contraste	%	98,1	98,1	98,1	98,8	98,8	98,9
Pulido CROWN 300μ							
Brillo 60° no fregado		2,7	2,6	2,6	2,7	2,7	2,7
Brillo 60° fregado		5,7	5,9	5,6	6,6	6,5	6,5
Brillo 85° no fregado		5,4	3,1	4,6	4,2	6,2	4,2
Brillo 85° fregado		29,5	18,7	27,1	31,7	36,3	29,5

5 Como puede observarse a partir de los resultados de la tabla 4, los ejemplos de la presente invención muestran un rendimiento en efecto mate similar a los agentes de mateado del estado de la técnica. Los efectos mate han sido observados hasta la fecha para pinturas que comprenden los minerales que contienen carbonato de calcio modificados superficialmente que tienen un diámetro de grano medio de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 50 μm, y que tienen un área superficial específica BET entre aproximadamente 30 m²/g y aproximadamente 90 m²/g de la presente invención. Las propiedades de la pintura se midieron para determinar la opacidad en seco a 150 μm y 300 μm de espesor de película, y se determinó la relación de contraste a 7,5 m²/l. P2, P6, y P7 proporcionan un brillo a 85° de 4,1, 6,2, y 4,1 a un espesor de revestimiento de 300 μm. También se espera que el efecto de mateado disminuya con la disminución del tamaño de partícula.

10 Por lo tanto, la presente invención proporciona agentes de mateado alternativos basados en mineral que contiene carbonato de calcio, que proporcionan un efecto mate cuando se utilizan en pinturas y/o revestimientos, mientras que al mismo tiempo proporcionan una superficie regular háptica. Adicionalmente, la presente invención proporciona un proceso para obtener los minerales que contienen carbonato de calcio modificados superficialmente, donde los minerales que contienen carbonato de calcio modificados superficialmente pueden utilizarse en papel y revestimientos de papel, papel tisú, papel para fotografía digital, pinturas, revestimientos, adhesivos, plásticos, o en agentes de tratamiento de aguas residuales.

15 Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

20

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir partículas que comprenden carbonato de calcio modificado superficialmente esférico con forma de bola que comprende los pasos de:
 - a) proporcionar por lo menos una suspensión acuosa de mineral que contiene carbonato de calcio;
 - 5 b) proporcionar por lo menos un ácido soluble en agua;
 - c) opcionalmente proporcionar CO₂ gaseoso adicional por medio de una ruta externa;
 - d) poner en contacto la suspensión acuosa de mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) con el ácido del paso b) y con el CO₂ generado *in situ* y/o suministrado externamente del paso c) en condiciones de agitación;
 - e) opcionalmente deshidratar la suspensión acuosa;
- 10 en donde al menos un agente de procesamiento se agrega antes, durante o después de que dicha suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) se pone en contacto con dicho ácido del paso b) y con dicho CO₂ generado *in situ* y/o suministrado externamente del paso c),

el agente de procesamiento se dosifica en uno o más pasos a dicha suspensión acuosa mineral que contiene carbonato de calcio, el agente de procesamiento se agrega en cantidades de hasta el 8% en peso en base al peso seco de la suspensión, y
- 15 el al menos un agente de procesamiento se selecciona del grupo que comprende sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico, sulfato de aluminio y/o sus formas hidratadas, silicatos, polímeros catiónicos solubles en agua, polímeros anfotéricos solubles en agua, polímeros no iónicos solubles y combinaciones de los mismos, así como semillas de carbonato de calcio precipitado (PCC), o carbonato de calcio con reacción en la superficie, o mineral que comprende carbonato de calcio con reacción en la superficie en forma de bola.
- 20 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el mineral que contiene carbonato de calcio se selecciona del grupo que consiste en mármol, creta, piedra caliza, calcita, dolomita, carbonato de calcio precipitado (PCC), y sus mezclas.
- 25 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el mineral que contiene carbonato de calcio en la suspensión tiene un diámetro de partícula medio en peso de 0,01 µm a 10 µm, preferiblemente entre 0,2 µm a 2 µm, más preferiblemente entre 0,5 µm a 1 µm.
4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la suspensión del paso a) tiene un contenido de sólidos de más del 4% en peso, preferiblemente entre 5% en peso y aproximadamente 20% en peso, en base al peso de la suspensión.
- 30 5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la suspensión del paso a) se estabiliza mediante la adición de uno o más dispersantes.
6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el por lo menos un ácido soluble en agua del paso b) tiene un pK_a entre 0 y 6, preferiblemente tiene un pK_a entre 0 y 2,5.
- 35 7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el por lo menos un ácido soluble en agua del paso b) se selecciona entre ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido bórico, o sus mezclas.
8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el por lo menos un ácido soluble en agua es dosificado en una cantidad molar relativa a los números de moles del mineral que contiene carbonato de calcio en el intervalo entre 0,01 mol/mol y aproximadamente 1 mol/mol, preferiblemente entre 0,1 y 0,6 mol/mol.
- 40 9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el por lo menos un ácido soluble en agua proporcionado en el paso b) es agregado en uno o más pasos, preferiblemente en un paso a la suspensión mineral acuosa que contiene carbonato de calcio.
10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la adición del por lo menos un ácido soluble en agua del paso b) y el contacto de la suspensión acuosa de mineral que contiene carbonato de calcio del paso a) con el ácido del paso b) y con dicho CO₂ generado *in situ* y/o suministrado externamente del paso c) se produce en un reactor agitado en condiciones de agitación de modo de desarrollar un flujo esencialmente laminar.
- 45 11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el proceso se lleva a cabo en un medioambiente acuoso en un intervalo de temperatura por encima de, e incluyendo, los 20°C, tal como entre aproximadamente 25°C a aproximadamente 95°C, preferiblemente en un intervalo entre aproximadamente 30°C a aproximadamente 80°C, más preferiblemente entre aproximadamente 50°C a aproximadamente 75°C.
- 50 12. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el agente de procesamiento es agregado

ES 2 710 366 T3

en cantidades entre 0,01% en peso a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso, más preferiblemente entre aproximadamente 0,4% en peso a aproximadamente 3% en peso, en base al peso seco de la suspensión.

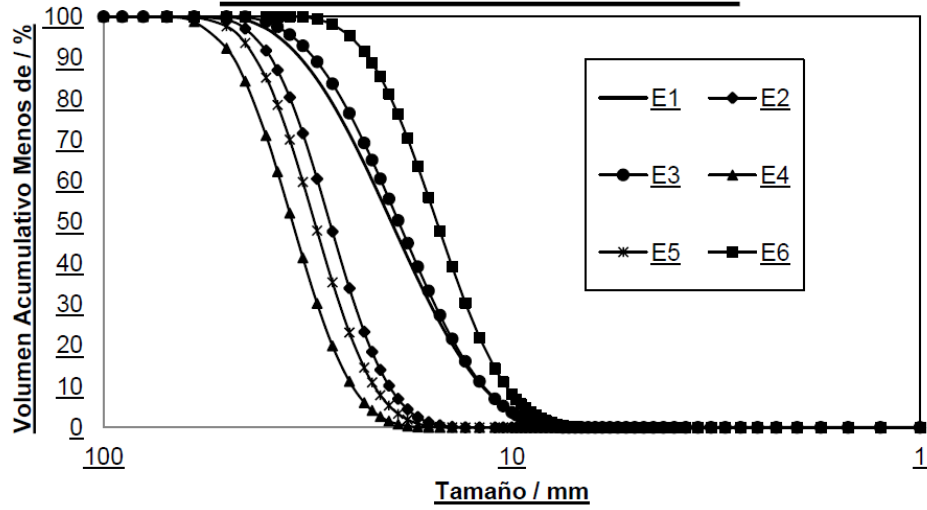
- 5 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente del procesamiento, es sulfato de aluminio o su hidrato, preferiblemente sulfato de aluminio hexadecahidrato, y es dosificado preferiblemente en un paso a la suspensión acuosa de mineral que contiene carbonato de calcio.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el contenido de sulfato de aluminio es de hasta 5% en peso en base al peso de la suspensión seca.
- 10 15. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el agente de procesamiento es agregado antes, durante o después del paso b).
16. Suspensión acuosa de mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola obtenida de acuerdo con cualquier proceso de las reivindicaciones 1 a 15 en donde el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha d_{98}/d_{50} menor que 3, y un diámetro medio de grano de 15 μm a 50 μm determinado por Malvern Mastersizer.
- 15 17. Suspensión acuosa de acuerdo con la reivindicación 16, en donde dicho mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente tiene un diámetro medio de grano de 15 μm a 30 μm determinado por Malvern Mastersizer.
- 20 18. Suspensión acuosa de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, en donde dicho mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente tiene un área superficial específica BET de más de 15 m^2/g , y preferiblemente entre aproximadamente 20 m^2/g y aproximadamente 200 m^2/g , más preferiblemente entre aproximadamente 30 m^2/g y aproximadamente 150 m^2/g , incluso más preferiblemente entre aproximadamente 40 m^2/g y aproximadamente 100 m^2/g .
- 25 19. Suspensión acuosa de acuerdo con la reivindicación 18, en donde dicho mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente tiene un área superficial específica BET de 30 m^2/g a aproximadamente 90 m^2/g y un diámetro de grano medio entre 10 μm y 50 μm , determinado mediante Malvern Mastersizer.
20. Suspensión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 19, en donde el mineral que comprende carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola tiene una distribución estrecha del tamaño de partícula d_{98}/d_{50} inferior a 2,5, preferiblemente en un intervalo entre 1,4 a 2,9.
- 30 21. Mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola obtenido mediante secado de la suspensión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, en donde el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola tiene una distribución estrecha del tamaño de partícula d_{98}/d_{50} inferior a 3, y un diámetro de grano medio entre 15 μm a 50 μm , determinado mediante Malvern Mastersizer.
- 35 22. Mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente de la reivindicación 21, en donde el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente tiene un área superficial específica BET de más de 15 m^2/g , y preferiblemente de aproximadamente 20 m^2/g a aproximadamente 200 m^2/g , más preferiblemente de aproximadamente 30 m^2/g a aproximadamente 150 m^2/g , aun más preferiblemente de aproximadamente 40 m^2/g a aproximadamente 100 m^2/g .
- 40 23. Mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente de la reivindicación 21, en donde el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola tiene un diámetro del grano medio de entre aproximadamente 15 μm a aproximadamente 30 μm , determinado por Malvern Mastersizer.
- 45 24. Mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola de la reivindicación 21, en donde el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola tiene un área superficial específica BET de 30 m^2/g a aproximadamente 90 m^2/g y un diámetro de grano medio de 10 μm a 50 μm , determinado mediante Malvern Mastersizer.
- 50 25. Uso del mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola de la suspensión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, o el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola seco de la reivindicación 21 a 24, en papel, revestimiento con papel, papel tisú, papel para fotografía digital, pinturas, revestimientos, adhesivos, plásticos, tratamiento de aguas residuales o agentes de tratamiento de aguas residuales.
26. Uso de acuerdo con la reivindicación 25, como agente de mateado en pinturas y revestimientos.
27. Uso de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el agente de mateado está presente en cantidades de 1 a 10 % en peso, preferiblemente de 2 a 7% en peso, más preferiblemente de 3 a 5% en peso en base a la pintura húmeda.

ES 2 710 366 T3

28. Uso de acuerdo con la reivindicación 27, en donde la superficie de la pintura o revestimiento seco tiene un brillo a 85° en el intervalo de por debajo de 10, preferiblemente entre 0,5-9,5, más preferiblemente entre 1 y 8, aún más preferiblemente entre 2-6,5, cuando se mide de acuerdo con DIN 67 530.

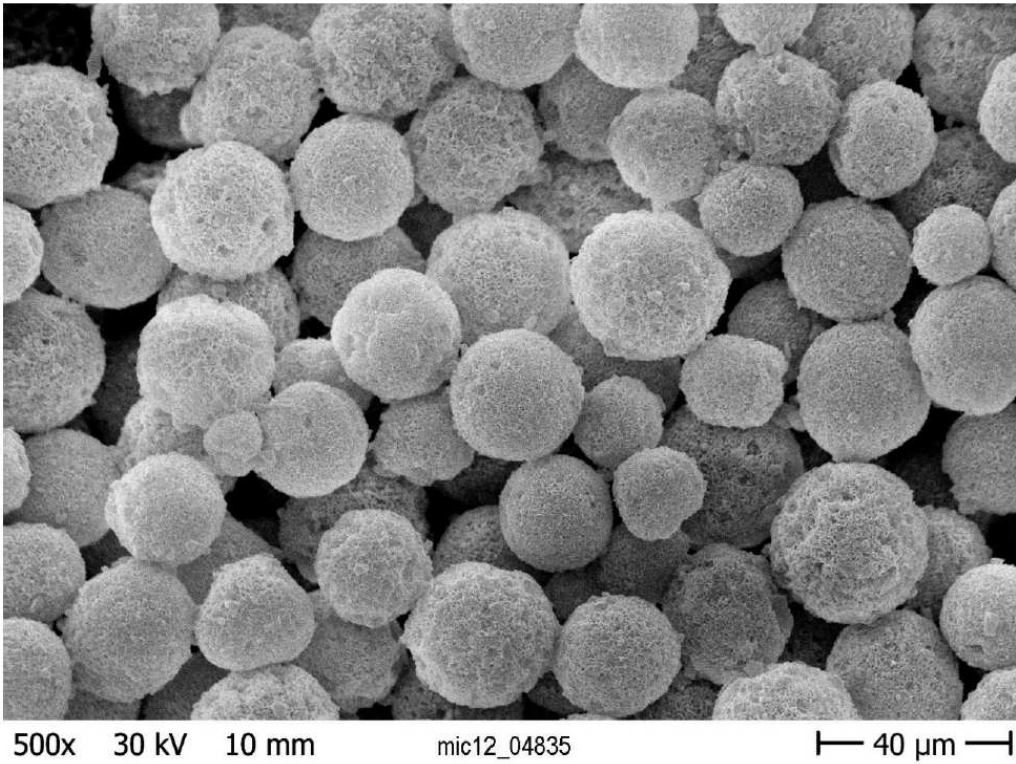
5 29. Papel, papel tisú, papel para fotografía digital, pinturas, revestimientos, adhesivos, plásticos o agente de tratamiento de aguas residuales que comprende el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola de la suspensión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, o el mineral que contiene carbonato de calcio modificado superficialmente con forma de bola seco de acuerdo con las reivindicaciones 21 a 24.

Distribución del Tamaño de Partícula Malvern Mastersizer 2000



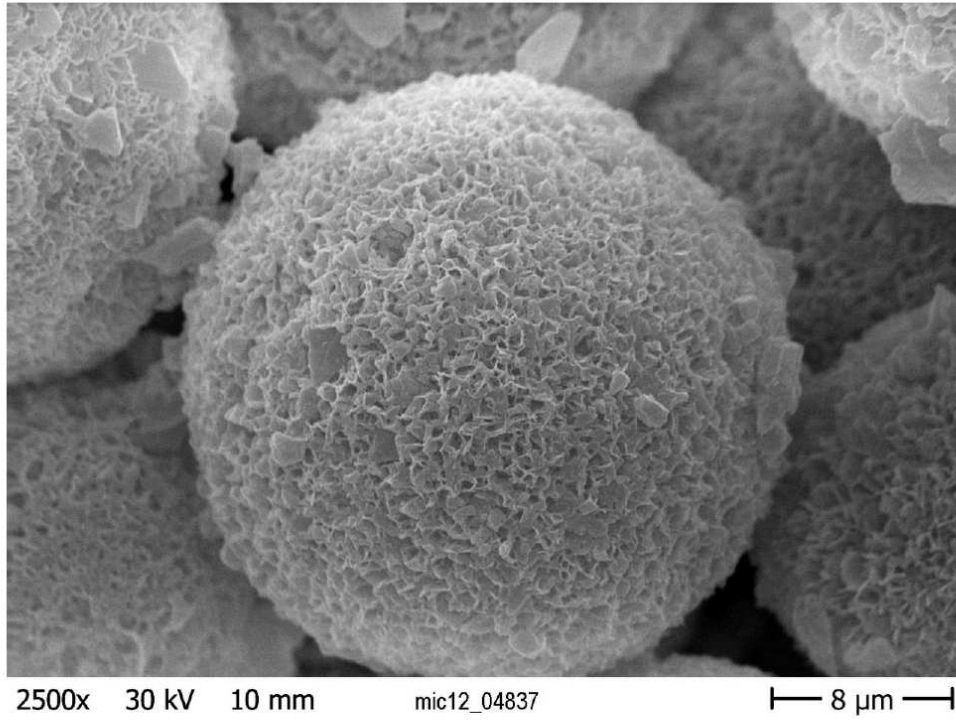
Curva de Distribución del Tamaño de Partícula según Malvern Mastersizer

Figura 1



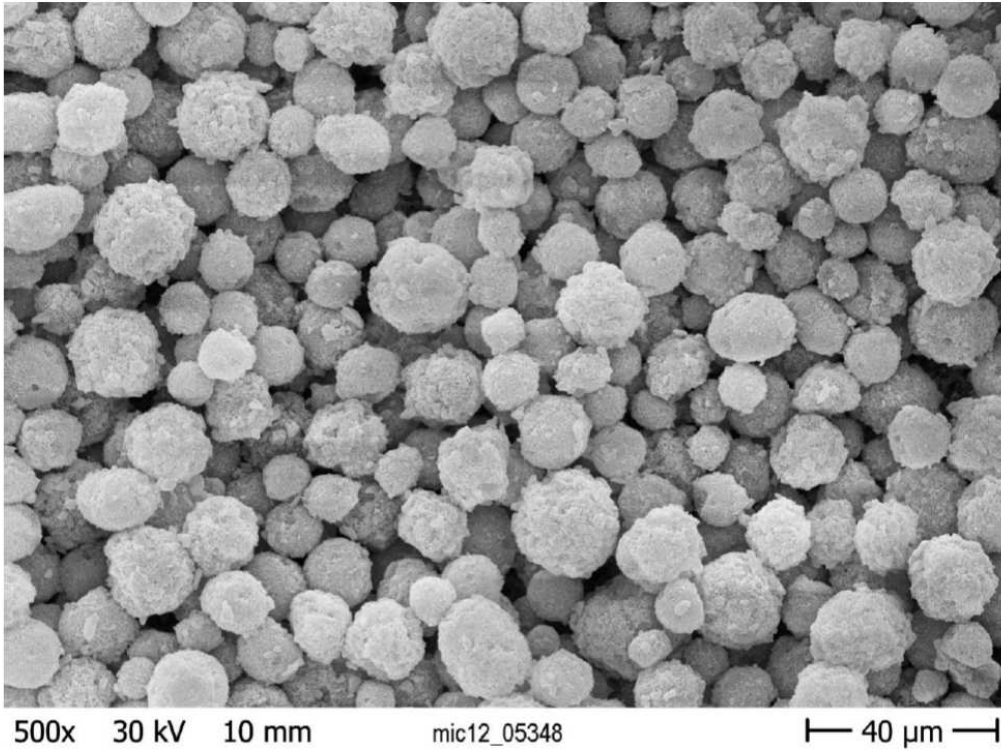
Amplificación SEM x500 del ejemplo E2. Minerales que comprenden CaCO_3 modificado superficialmente con forma de bola.

Figura 2a



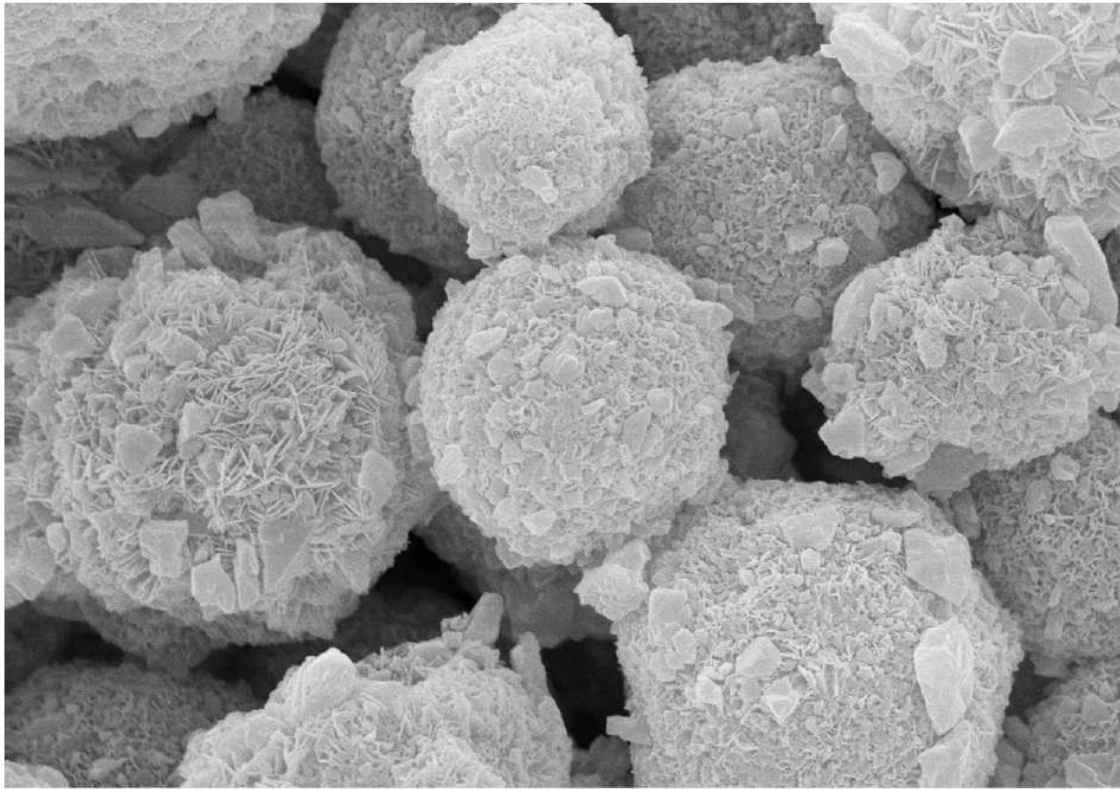
Amplificación SEM x2500 del Ejemplo E2. Minerales que comprenden CaCO₃ modificado superficialmente con forma de bola.

Figura 2b



Amplificación SEM x500 del Ejemplo E6. Minerales que comprenden CaCO_3 modificado superficialmente con forma de bola.

Figura 3a



2500x 30 kV 10 mm

mic12_05350

8 μm

Amplificación SEM x2500 del Ejemplo E6. Minerales que comprenden CaCO_3 modificado superficialmente con forma de bola.

Figura 3b