

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un producto de relleno mineral, que puede ser usado en muchas aplicaciones, por ejemplo en composiciones de polímero, en la fabricación de papel, estucados de papel, aplicaciones agrícolas, pinturas, adhesivos, sellantes, aplicaciones en la construcción o aplicaciones cosméticas.

Los rellenos minerales conocidos comprenden, por ejemplo, carbonato de calcio molido natural (GCC, por sus siglas en inglés) y carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés).

Para la preparación de GCC, ha sido bastante común usar polímeros solubles en agua basados en ácidos poliacrílicos, ácidos polimetacrílicos parcial o totalmente neutralizados, sus derivados y sales de los mismos, como medios auxiliares en la molienda y agentes dispersantes en un proceso de molienda húmeda para proporcionar suspensiones minerales acuosas. Tales polímeros solubles en agua son conocidos, por ejemplo, de las solicitudes de patente europeas EP 0 046 573, EP 0 100 947, EP 0 100 948, EP 0 129 329, EP 0 261 039, EP 0 516 656, y EP 0 542 644.

EP 0 380 430 divulga un proceso de molienda de carbonato de calcio en un medio acuoso en presencia de un agente de molienda soluble en agua en una cantidad pequeña y que se caracteriza porque el medio de molienda comprende cuerpos de molienda, la fase acuosa contiene el agente de molienda y el carbonato de calcio a ser molido en suspensión, es mantenido a una temperatura de menos de 60°C durante la operación de molienda. La suspensión producida por la molienda y el carbonato de calcio molido recolectado después de ser retirado de la fase acuosa pueden ser aplicados en los campos de rellenos masivos y estucado de papel y de rellenos para pintura y plásticos.

En EP 0 779 342, los copolímeros de estireno - anhídrido maleico con un peso molecular promedio de 1.000 a 3.000 g/mol y de preferencia 1.500 a 2.000 g/mol son usados como agentes de dispersión y/o para el tratamiento de rellenos minerales de tipo básico o que tienen superficies con grupos hidroxilo libres en resinas termoplásticas, homopolímeros sin grupos arilo y un esqueleto de carbono único, o copolímeros sin grupos arilo y un esqueleto compuesto solamente de carbono y oxígeno en que el contenido de átomos de oxígeno no excede 22% en peso. También se divulgan composiciones termoplásticas que contienen dichos copolímeros.

EP 0 889 102 se refiere a una dispersión de pigmento para una tinta acuosa. El pigmento es dispersado en un líquido por medio de un agente dispersante, en donde el agente dispersante comprende un copolímero de estireno - anhídrido maleico (SMA, por sus siglas en inglés), un producto de reacción del copolímero de SMA) y un alcohol, o una combinación del copolímero de SMA y el producto de reacción del copolímero de SMA/alcohol. La proporción en peso del pigmento respecto al agente dispersante en la dispersión es de alrededor de 5:1 a alrededor de 9:1, y de preferencia de alrededor de 6:1 a alrededor de 8:1. El pigmento comprende al menos alrededor de 33% en peso del peso total de la dispersión, de preferencia al menos alrededor de 36% en peso de la dispersión y muy preferentemente al menos alrededor de 40% en peso de la dispersión. Se prepara una tinta acuosa combinando la dispersión de pigmento con una emulsión que comprende un polímero estabilizado en agua. El pigmento comprende al menos alrededor de 10% en peso del peso total de la composición de tinta.

Según FR 2 351 706, se puede aumentar la eficiencia de las operaciones en un molino en molienda húmeda de carbón o mineral

que contenga metales valiosos mediante la realización del proceso de molienda en presencia de un medio químico auxiliar de molienda. Un aumento en la velocidad de fractura de partículas del mineral obtenido por el uso del medio auxiliar de molienda permite mayores densidades del mineral que va a ser molido en la lechada sin una disminución asociada de la cinética de molienda. Esto permite ya sea un mayor rendimiento de lechada molida por unidad de tiempo o, en consecuencia, un menor consumo de energía por tonelada de mineral molido y/o un aumento en la finura de lechada molida con un rendimiento constante.

US 3,923,717 divulga una mayor reducción de la demanda de agua en el proceso en húmedo de lechadas de cemento Portland mediante sales solubles en agua de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen un peso molecular de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 5.000 g/mol.

En WO 2013/039986, se divulgan composiciones de minerales y métodos relacionados. Una composición de mineral puede incluir un mineral tratado con un polímero a base de estireno. Se puede usar el mineral tratado con un polímero a base de estireno para estucar un producto de papel que tiene un primer valor Cobb que es menor que un segundo valor Cobb del producto de papel en que el estuco no tiene la composición mineral.

Se han realizado varios otros intentos para mejorar la aplicabilidad de materiales minerales particulados y especialmente de rellenos minerales que contienen carbonato de calcio tratando, por ejemplo, dichos materiales con ácidos carboxílicos alifáticos mayores que en algunos casos pueden ser mencionados también como ácidos grasos, y sales de ácidos carboxílicos alifáticos. Por ejemplo, WO 00/20336 se refiere a un carbonato de calcio natural ultrafino que puede ser tratado opcionalmente con uno o más de

varios ácidos grasos o una o más de varias sales o mezclas de los mismos, y que es usado como un regulador reológico en composiciones de polímero.

De igual modo, US 4,407,986 se refiere a un carbonato de calcio precipitado cuya superficie es tratada con un dispersante que puede incluir ácidos alifáticos superiores y sus sales metálicas a fin de limitar la adición de aditivos lubricantes cuando se amasa este carbonato de calcio con polipropileno cristalino y para evitar la formación de agregados de carbonato de calcio que limitan la fuerza del impacto del polietileno.

En EP 0 325 114 que se refiere a composiciones anticorrosivas no desprendibles para vehículos motorizados, a base de cloruro de polivinilo, que tienen propiedades reológicas y adhesivas mejoradas, se usa una mezcla de sal de amonio de ácido 12-hidroxiesteárico combinada con un ácido graso (en una proporción en peso de 1:1) para tratar un relleno mineral.

Además, los materiales minerales particulados pueden ser tratados también con otros agentes de tratamiento de superficie, tal como silanos, siloxanos, fosfatos, fosfonatos, oxalatos, succinatos, fluoruros, polímeros naturales o sintéticos, o mezclas de los mismos con el fin de hidrofobizar la superficie de dicho material mineral.

Sin embargo, en muchos casos, la preparación de productos de relleno mineral que contienen carbonato de calcio mediante el uso de los agentes de molienda y dispersantes mencionados anteriormente, generan una calidad deficiente. Por ejemplo, a menudo el uso de agentes de molienda hace que el producto de relleno mineral resultante sea muy susceptible a la captación de humedad. Los materiales que contienen carbonato de calcio particulado que son muy susceptibles a la captación de humedad,

pueden ser especialmente inconvenientes cuando se usan como relleno en composiciones de polímero. Por ejemplo, tales materiales pueden captar humedad durante el almacenaje, transporte y/o procesamiento lo que, a su vez, puede llevar a la formación de vacíos en composiciones de polímero producidas en un proceso de extrusión por fusión.

En este sentido, EP 0 998 522 describe suspensiones molidas en húmedo en ausencia de dispersante o sólo en presencia de cantidades ineficaces, que son después secadas y usadas como relleno en productos de polímeros. Como regla general, la especialidad anterior enseña a no usar ningún dispersante ni agente de molienda para la molienda de carbonato de calcio si está destinado al uso como relleno en productos de polímeros.

En vista de lo anterior, el experto en la especialidad se enfrenta todavía con el problema de producción eficiente de rellenos molidos en húmedo y secados para la aplicación en plásticos, tal como poliolefinas, sin una disminución en calidad. Todavía hoy, los procesos de molienda en húmedo presentan varias desventajas. Por ejemplo, la ausencia de agentes de molienda y dispersantes requiere una molienda con bajo contenido en sólidos lo que da como resultado un rendimiento reducido y un aumento global de energía de molienda. Además, el secado de suspensiones de relleno bajas en sólidos se traduce también en un mayor consumo de energía.

Existe todavía una necesidad de proporcionar productos de relleno mineral y procesos para su preparación que puedan reducir o evitar uno o más de los inconvenientes técnicos mencionados anteriormente.

Es así un objetivo de este invento proporcionar un proceso para la preparación de un producto de relleno mineral que

pueda ser llevado a cabo con un alto contenido en sólidos. Otro objetivo es la provisión de un proceso de gran eficiencia para el suministro de un producto de relleno mineral que tenga una susceptibilidad a la captación de humedad relativamente baja.

Uno o más de estos y otros problemas son resueltos por el tema definido en este documento en las reivindicaciones independientes.

Un primer aspecto de este invento se refiere a un proceso para la preparación de un producto de relleno mineral, en que dicho proceso comprende los pasos de:

- a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio;
- b) proporcionar agua;
- c) proporcionar al menos un agente de molienda;
- d) molienda húmeda del material que contiene carbonato de calcio en una mezcla obtenida al poner en contacto:
 - i) el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a), con
 - ii) el agua proporcionada en el paso b), y con
 - iii) el al menos un agente de molienda provisto en el paso c)en cualquier orden en al menos una unidad de molienda para obtener un relleno mineral molido en húmedo;
- e) clasificar opcionalmente el relleno mineral molido en húmedo del paso d) para obtener una fracción gruesa y una fracción fina, en donde la fracción gruesa es retirada o sometida al paso d) de molienda húmeda y la fracción fina representa un relleno mineral fino;
- f) secar el relleno mineral molido en húmedo del paso d) y/o el relleno mineral fino del paso e) para obtener un

relleno mineral secado que tiene un contenido de humedad total menor que o igual a 1,0% en peso, sobre la base del peso total de dicho relleno mineral secado; y

- g) tratar el relleno mineral secado del paso f) con un agente hidrofobizante para obtener un producto de superficie tratada que tiene una capa de tratamiento en al menos parte de la superficie de dicho producto;

en donde el contenido de humedad total en la mezcla del paso d) fluctúa entre 15,0 y 50,0% en peso, sobre la base del peso total de dicha mezcla;

la cantidad del al menos un agente de molienda provisto en el paso c) fluctúa entre 0,01 y 10,0% en peso, sobre la base del peso seco total del material que contiene carbonato de calcio;

la temperatura en el paso d) fluctúa entre 60°C y 150°C;

y

el al menos un agente de molienda es elegido del grupo constituido por copolímeros de estireno - anhídrido maleico y derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico, siendo dichos derivados elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente hidrolizadas, en donde dicho agente de molienda tiene una proporción de unidad de monómeros (unidades de estireno : unidades de anhídrido maleico, S:MA) de 1:2 a 5:1 y un peso molecular M_w (por sus siglas en inglés) de 500 a 40.000 g/mol.

Según el proceso de este invento, se puede preparar el producto de relleno mineral de material que contiene carbonato de calcio, por ejemplo desde mármol, piedra caliza, tiza, dolomita, y lo análogo en un proceso de molienda húmeda. Este invento se hace uso de al menos un agente de molienda elegido del grupo de copolímeros de estireno - anhídrido maleico y derivados de

copolímeros de estireno - anhídrido maleico en vez de agentes convencionales, tal como poliacrilatos. Para este propósito, se provee una mezcla obtenida poniendo en contacto material que contiene carbonato de calcio y agua y es sometida a un paso de molienda húmeda en una unidad de molienda (por ejemplo, un molino de bolas) a altas temperaturas que fluctúan entre 60°C y 150°C. El agente de molienda puede ser agregado a dicha mezcla antes del paso de paso de molienda o durante la molienda húmeda del material que contiene carbonato de calcio. El agente de molienda puede ser agregado aún antes de la adición de agua. Al agregar el agente de molienda y durante el paso de molienda, se puede formar una capa en al menos parte de la superficie del relleno mineral molido húmedo. Dicha capa puede comprender los copolímeros de estireno - anhídrido maleico y derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico. Puede comprender también los productos de reacción correspondientes del o los agentes de molienda que pueden resultar de la reacción de dicho(s) agente(s), por ejemplo, con el material que contiene carbonato de calcio presente en la mezcla del paso d). En general, dichos productos de reacción son productos de reacción que resultan de la reacción del o los agentes de molienda con la superficie del material que contiene carbonato de calcio. Con posterioridad al paso de molienda, el relleno mineral molido en húmedo es secado para eliminar al menos parte de la humedad (es decir, agua) de la mezcla de molienda para obtener un relleno mineral secado que tiene un contenido de humedad de menos de 1,0% en peso. Se puede realizar un paso de clasificación opcional antes del paso de secado mencionado anteriormente. El relleno mineral secado es después sometido a un paso de tratamiento usando un agente hidrofobizante para obtener un producto de relleno mineral de superficie tratada proporcionando una capa de tratamiento sobre al menos parte de la

superficie de dicho producto de relleno mineral. Con el fin de lograr una eficiencia de molienda óptima y una calidad óptima del producto de relleno mineral obtenible, el al menos un agente de molienda tiene una proporción de unidad de monómeros (unidades de estireno : unidades de anhídrido maleico, S:MA) de 1:2 a 5:1 y un peso molecular M_w de 500 a 40.000 g/mol.

Otro aspecto de este invento se refiere a un producto de relleno mineral. Dicho producto es obtenible mediante el proceso según este invento.

Otro aspecto más de este invento se refiere al uso del producto de relleno mineral del invento en una composición de polímeros, en la fabricación de papel, estucados de papel, aplicaciones agrícolas, pinturas, adhesivos, sellantes, aplicaciones en la construcción, y/o aplicaciones cosméticas.

En las reivindicaciones adicionales correspondientes se definen realizaciones ventajosas del proceso según este invento y realizaciones del producto de relleno mineral obtenible por el proceso según este invento.

Según una realización, el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) es elegido de fuentes de carbonato de calcio natural y es elegido de preferencia del grupo constituido por mármol, piedra caliza, tiza, dolomita, y mezclas de los mismos.

Según otra realización, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) tiene una proporción de unidades de monómeros (S:MA) de 1:1 a 4:1, de preferencia de 1:1 a 3:1, y con mayor preferencia de 1:1 a 2:1.

Según otra realización, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) tiene un peso molecular M_w de 2.000 a 30.000 g/mol y de preferencia de 4.000 a 8.000 g/mol.

Según otra realización, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) es neutralizado parcial o totalmente con cationes elegidos de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, iminio y mezclas de los mismos.

Según otra realización más, el contenido de humedad total en la mezcla del paso d) fluctúa entre 18,0 y 35,0% en peso, de preferencia entre 20,0 y 28,0% en peso, y con mayor preferencia entre 22,0 y 25,0% en peso, sobre la base del peso total de dicha mezcla.

Según una realización, la temperatura en el paso d) fluctúa entre 65°C y 125°C, de preferencia entre 70°C y 115°C, y con mayor preferencia entre 75°C y 105°C.

Según otra realización, el relleno mineral molido en húmedo del paso d) tiene un diámetro mediano de partícula en peso, d_{50} que fluctúa entre 0,1 y 8,0 μm , de preferencia entre 0,2 y 5,0 μm , y con mayor preferencia entre 0,4 y 3,0 μm .

Según otra realización, el relleno mineral secado del paso f) tiene un contenido de humedad total menor que o igual a 0,5% en peso, de preferencia menor que o igual a 0,2% en peso, y con mayor preferencia entre 0,03 y 0,07% en peso, sobre la base del peso total de dicho relleno mineral secado.

Según otra realización más, el agente hidrofobizante del paso g) es elegido del grupo constituido por ácidos grasos que tienen una cadena de 6 a 24 átomos de carbono, anhídridos succínicos mono-substituídos, ésteres del ácido alquil fosfórico, polihidrogenosiloxano, polidimetilsiloxano, y mezclas de los mismos.

Según una realización, el producto de relleno mineral tiene una susceptibilidad a la captación de humedad normalizada menor que o igual a 0,18 mg/m², de preferencia menor que o igual a

0,17 mg/m², con mayor preferencia menor que o igual a 0,16 mg/m², y muy preferentemente de 0,10 a 0,15 mg/m².

Según otra realización, el producto de relleno mineral tiene una temperatura de comienzo de volatilización menor que o igual a 200°C, de preferencia menor que o igual a 230°C, y con mayor preferencia menor que o igual a 250°C.

Según otra realización más, el producto de relleno mineral es usado en una composición de polímeros, dicha composición comprende:

- a) al menos una resina polimérica; y
- b) de 0,1 a 90,0% en peso, de preferencia de 1,0 a 85,0% en peso, y con mayor preferencia de 2,0 a 45,0% en peso, sobre la base del peso total de dicha composición de polímeros del producto de relleno mineral obtenible por el proceso de este invento.

Se debe entender que para los propósitos de este invento, los términos siguientes tienen los significados que siguen:

El término "relleno" en el sentido empleado en este invento se refiere a sustancias que pueden ser agregadas a materiales tales como polímeros, elastómeros, pinturas, o adhesivos, por ejemplo, para disminuir el consumo de materiales de mayor costo o para mejorar las propiedades mecánicas o materiales de los productos resultantes. El experto en la especialidad conoce muy bien los rellenos, en general rellenos minerales, usados en el área respectiva.

El término "molido en húmedo" o "molienda húmeda" en el sentido usado en este invento se refiere a la trituración de un material sólido presente en forma de lechada o suspensión empleando un molino (por ejemplo, un molino de bolas).

Los términos “grueso” y “fino” usados aquí describen el tamaño de partícula de dos fracciones de un material particulado, una con respecto a otra, y no implican, por consiguiente, un tamaño o una serie de tamaños de partícula específicos. A menos que se indique algo diferente, ambos términos se refieren a los tamaños relativos de los tamaños relativos de diámetro mediano en peso, d_{50} . En este sentido, el término “fracción fina” indica que el diámetro mediano de partícula en peso, d_{50} de dicha fracción es menor que el diámetro mediano en peso de tamaño de partícula d_{50} de la “fracción gruesa” correspondiente.

A menos que se especifique de otro modo, el término “secar” se refiere a un proceso mediante el cual se elimina al menos parte del agua de un material a ser secado, de modo tal de que se alcance un peso constante del material “secado” obtenido a 120°C. Además, se puede definir el material “secado” por su contenido total de humedad que, a menos que se especifique algo diferente, es menor que o igual a 1,0% en peso, de preferencia menor que o igual a 0,5% en peso, con mayor preferencia menor que o igual a 0,2% en peso, y muy preferentemente entre 0,03 y 0,07% en peso, sobre la base del peso total del material secado.

El “contenido total de humedad” de un material se refiere al porcentaje de humedad (es decir, agua) que puede ser desorbida desde una muestra al calentarla hasta 220°C.

Una “fuente de carbonato de calcio natural” puede ser cualquier material natural que comprenda carbonato de calcio. Tales materiales comprenden, por ejemplo, mármol, piedra caliza, tiza, dolomita, y lo análogo.

La “susceptibilidad a la captación de humedad” de un material se refiere a la cantidad de humedad absorbida en la superficie de dicho material en un tiempo determinado al ser

expuesto a una atmósfera húmeda definida y se expresa en mg/g. La "susceptibilidad a la captación de humedad normalizada" de un material se refiere a la cantidad de humedad absorbida en la superficie de dicho material en un tiempo determinado al ser expuesto a una atmósfera húmeda definida y se expresa en mg/m².

El término "temperatura de inicio de volatilidad" en el sentido empleado en esta solicitud se refiere a una temperatura a la cual los volátiles - incluso los volátiles introducidos como resultado de este proceso - comienzan a evolucionar, tal como se observa en una curva termogravimétrica (TGA, por sus siglas en inglés), que representa gráficamente la masa de la muestra restante (eje y) como una función de la temperatura (eje x). La preparación e interpretación de dicha curva se define más adelante en la parte experimental de este documento.

A lo largo de toda esta solicitud, se describe el tamaño de partícula de una fracción de un material particulado en relación a su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro en relación al cual x% en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto significa, por ejemplo, que el valor d_{98} (mencionado también como "valor de corte superior") es el diámetro de partícula respecto al cual 98% en peso de todas las partículas de una fracción son más pequeñas que el valor indicado. El valor d_{50} es por consiguiente el "diámetro mediano de partícula en peso" respecto al cual 50% en peso de todas las partículas son más pequeñas que el tamaño de partícula indicado.

A menos que se plantee algo diferente, el "peso molecular" o " M_w " de un polímero en el sentido usado en este documento, se refiere al peso molecular promedio en peso medido de acuerdo al método descrito aquí más adelante.

Cuando se usa un artículo definido o indefinido para referirse a un sustantivo singular, por ejemplo, "el", "ella" "un", o "una", éste incluye al plural de ese sustantivo a menos que se plantee específicamente algo diferente.

Cuando se usa el término "comprende" en esta memoria descriptiva y reivindicaciones, no se excluyen otros elementos. Para los fines de este invento, se considera que el término "constituido por" es una realización preferida del término "comprende". Si se define aquí más adelante, un grupo que comprende por lo menos cierto número de realizaciones, debe entenderse también que divulga un grupo constituido de preferencia sólo por estas realizaciones.

Términos tales como "que puede ser obtenido" o "definible" y "obtenido" o "definido" son usados indistintamente. Esto significa, por ejemplo que, a menos que el contexto indique claramente algo diferente, el término "obtenido" no pretende indicar, por ejemplo, que una realización deba ser obtenida siguiendo la secuencia de pasos que siguen al término "obtenido" aunque los términos "obtenido" y "definido" incluyen siempre tal comprensión restringida como realización preferida.

Según el proceso de este invento, se puede preparar un producto de relleno mineral a partir de un material que contenga carbonato de calcio. Dicho proceso comprende un paso de molienda húmeda realizado en presencia de al menos un agente de molienda elegido entre copolímeros de estireno - anhídrido maleico y derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico. La presencia de dicho al menos un agente de molienda durante la molienda húmeda da como resultado un relleno mineral molido en húmedo que puede proveer una capa sobre al menos parte de la superficie del relleno mineral molido en húmedo, en donde dicha

capa puede comprender dicho al menos un agente de molienda. Como se expondrá aquí en detalle, más adelante, la presencia de dicho al menos un agente de molienda durante el paso de molienda húmeda puede llevar también a la formación de productos de reacción resultantes de la reacción del material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) y/o el agua provista en el paso b) con dicho al menos un agente de molienda provisto en el paso c). Dicho producto de reacción puede formar también parte de la capa presente en al menos una parte de la superficie del relleno mineral molido en húmedo.

Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que el producto de relleno mineral que puede ser obtenido mediante el proceso según este invento proporciona varias ventajas. Por ejemplo, el al menos un copolímero de estireno - anhídrido maleico y/o al menos un derivado de un copolímero de estireno - anhídrido maleico pueden ser usados como un sustituto de agentes de molienda convencionales, tales como poliacrilatos. El uso de al menos un copolímero de estireno - anhídrido maleico y/o al menos un derivado de un copolímero de estireno - anhídrido maleico como agentes de molienda hace que un producto de relleno mineral sea menos hidrofílico (es decir, más hidrofóbico) comparado con, por ejemplo, materiales con poliacrilato disperso.

Los problemas descritos aquí anteriormente en relación con la especialidad anterior pueden ser resueltos mediante el proceso de este invento usando cantidades eficientes de copolímeros de estireno - anhídrido maleico específicos o derivados de los mismos. A consecuencia de esto, es posible aumentar el contenido en sólidos durante la molienda, logrando mayores capacidades de molino y mayor rendimiento. A su vez, se requieren menores inversiones y

menores espacios de instalaciones para iguales capacidades de producción

Como se informó anteriormente, el problema de una gran captación de agua ha sido abordado en la especialidad anterior empleando molienda húmeda con bajo contenido en sólidos y una cantidad reducida o ningún agente de molienda o dispersante. Este invento proporciona una solución que permite producir lechadas con alto contenido en sólidos en los que sólo se necesita evaporar una cantidad de agua reducida después de la molienda a fin de obtener un producto de relleno mineral seco. Dicho producto tiene una susceptibilidad a la captación de agua menor comparado con los productos de relleno mineral preparados con agentes de molienda convencionales.

A continuación, se analizarán en detalle realizaciones preferidas del proceso según este invento para la preparación de un producto de relleno mineral. Debe entenderse que estos detalles y realizaciones se aplican además al producto de relleno mineral mismo como también al uso de dicho producto en cualquiera de las aplicaciones divulgadas.

Paso a) del proceso

Según el paso a) del proceso de este invento, se provee un material que contiene carbonato de calcio. En general, dicho material que contiene carbonato de calcio puede ser cualquier fuente de carbonato de calcio y puede ser de origen natural o sintético.

En algunas realizaciones del proceso según este invento, el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) es elegido desde fuentes de carbonato de calcio natural, que contienen de preferencia de 50 a 98% en peso de carbonato de

calcio, sobre la base del peso total de dicho material que contiene carbonato de calcio.

Según una realización, el material que contiene carbonato de calcio contiene por lo menos 50% en peso, de preferencia por lo menos 70% en peso, con mayor preferencia por lo menos 80% en peso, con mayor preferencia aún, por lo menos 90% en peso, y muy preferentemente de 90 a 98% en peso de carbonato de calcio, sobre la base del peso total de dicho material que contiene carbonato de calcio.

Según otra realización, el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) es elegido del grupo constituido por mármol, piedra caliza, tiza, dolomita, y mezclas de los mismos.

Según una realización preferida, el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) es elegido del grupo constituido por mármol, piedra caliza, tiza y mezclas de los mismos.

En los casos en que el carbonato de calcio es de origen sintético, el carbonato que contiene calcio puede ser carbonato de calcio precipitado (PCC). Un PCC en el sentido empleado en este invento es un material sintético, obtenido generalmente por precipitación siguiendo una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un ambiente acuoso o por precipitación de una fuente de calcio y carbonato en agua. Adicionalmente, el carbonato de calcio precipitado puede ser también el producto de la introducción de sales de calcio y carbonato, cloruro de calcio y carbonato de sodio, por ejemplo, en un ambiente acuoso. PCC puede ser vaterita, calcita o aragonita. Los PCCs son descritos, por ejemplo, en EP 2 447 213, EP 2 524 898,

EP 2 371 766, o en la solicitud de patente europea No. 12 164 041.1, no publicada.

Adecuadamente, el material que contiene carbonato de calcio del paso a) es provisto como un material sólido en forma particulada. En este sentido, el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) puede tener cualquier distribución de tamaños de partícula permitiendo que el material sea sometido a un paso de molienda húmeda. Por consiguiente, el material que contiene carbonato de calcio puede ser provisto como un material triturado, por ejemplo, en forma machacada o pre-molido.

Según una realización, el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) tiene un diámetro mediano de partícula en peso, d_{50} que fluctúa entre 0,1 y 600,0 μm , de preferencia entre 0,2 y 200,0 μm , y con mayor preferencia entre 0,5 y 100,0 μm .

Paso b) del proceso

Para el propósito de este invento, se puede usar cualquier tipo de agua para preparar la mezcla a ser molida en húmedo en el paso de molienda d).

Según una realización el agua puede ser agua potable, agua desionizada o una mezcla de ambas. De preferencia, el agua provista en el paso b) es agua potable.

Paso c) del proceso

Según el paso c) del proceso de este invento, se provee al menos un agente de molienda. Un "agente de molienda" en el sentido empleado en este invento puede ser cualquier compuesto que pueda ser agregado antes de y/o durante un paso de molienda (por ejemplo, molienda húmeda) a fin de intensificar el rendimiento de la molienda.

Los inventores descubrieron sorprendentemente que es especialmente ventajoso usar al menos un agente de molienda elegido del grupo constituido por copolímeros de estireno - anhídrido maleico y derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico, siendo dichos derivados elegidos desde copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente hidrolizadas, en donde dicho agente de molienda tiene una proporción de unidades de monómeros (unidades de estireno : unidades de anhídrido maleico, S:MA) de 1:2 a 5:1 y un peso molecular M_w desde 500 a 40.000 g/mol.

Para el propósito de este invento, se puede definir los copolímeros de estireno - anhídrido maleico (SMAs) por su "proporción de unidades de monómeros" de la cadena de polímeros, es decir, por la proporción de unidades de monómeros (S:MA) de unidades de estireno (S) en relación a las unidades de anhídrido maleico (MA).

A menos que se indique algo diferente, la proporción (S:MA) se usa igualmente para definir la proporción de unidades de monómeros de:

- derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico (derivados de SMA);
- productos de reacción de copolímeros de estireno - anhídrido maleico (productos de reacción de SMAs); y
- productos de reacción de derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico (productos de reacción de derivados de SMA).

Dichos productos de reacción son normalmente el resultado de la reacción del material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) y/o el agua provista en el paso b) con dicho al menos un agente de molienda provisto en el paso c).

Como será evidente a partir de las realizaciones incluidas a continuación, la proporción de unidades de monómeros (S:MA) incluye así, por una parte, unidades de estireno, unidades de estireno modificadas (presentes en derivados de SMA) y productos de reacción de ambos e incluye, por otra parte, unidades de anhídrido maleico, unidades de anhídrido maleico modificadas (presentes en derivados de SMA) y productos de reacción de ambos.

Los copolímeros de estireno - anhídrido maleico en el sentido empleado en este invento pueden ser cualesquier polímeros que puedan ser obtenidos por la copolimerización de estireno y anhídrido maleico, por ejemplo, copolímeros aleatorios lineales o ramificados, copolímeros en bloques lineales o ramificados, o una mezcla de los mismos.

Por consiguiente, según una realización, el al menos un agente de molienda es elegido de copolímeros de estireno - anhídrido maleico vírgenes, es decir, de copolímeros de estireno - anhídrido maleico no modificados, (mencionados también en la especialidad como SMA o SMAnh).

Según una realización preferida, el al menos un agente de molienda es elegido desde derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico (derivados de SMA), de preferencia dicho al menos un agente de molienda es elegido desde derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente hidrolizadas.

Los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico (derivados de SMA) pueden ser cualesquier polímeros que puedan ser obtenidos mediante:

- a) copolimerización de estireno y anhídrido maleico para obtener copolímeros y sometiendo adicionalmente dichos copolímeros a un paso de modificación; o

- b) copolimerización de una mezcla que comprende un monómero de estireno y un monómero de anhídrido maleico para obtener copolímeros, en donde por lo menos una parte de uno o de ambos monómeros es un monómero modificado y, sometiendo opcionalmente dichos copolímeros a un paso de modificación.

En una realización preferida, los derivados de SMA pueden ser cualesquier polímeros que puedan ser obtenidos copolimerizando estireno y anhídrido maleico para obtener copolímeros y sometiendo posteriormente dichos copolímeros a un paso de modificación.

Dicha modificación de los copolímeros lleva normalmente a una modificación parcial o total de los copolímeros de estireno - anhídrido maleico, es decir, a copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de monómeros parcial o totalmente modificadas. Por consiguiente, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico en el sentido empleado en este invento pueden tener unidades de estireno parcial o totalmente modificadas y/o unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas, de preferencia unidades de estireno parcialmente modificadas y/o unidades de anhídrido maleico parcialmente modificadas, y con mayor preferencia unidades de estireno totalmente modificadas y/o unidades de anhídrido maleico totalmente modificadas.

A menos que se plantee de otro modo, el término "parcialmente modificado" usado en este escrito indica que los derivados de SMA comprenden todavía unidad(es) de monómero(s) no modificada(s), por ejemplo, unidades de estireno no modificadas o unidades de anhídrido maleico no modificadas. En cambio, el término "totalmente modificada" indica que toda unidad de monómeros presente en un derivado de SMA está modificada, por ejemplo, toda unidad de estireno o toda unidad de anhídrido maleico. El mismo

significado se aplica a modificaciones más específicas: En este sentido, el término “unidades de anhídrido maleico parcialmente hidrolizadas”, por ejemplo, significa que un derivado de un copolímero de estireno - anhídrido maleico puede comprender todavía unidades de anhídrido maleico no hidrolizadas, en tanto el término “unidades de anhídrido totalmente hidrolizadas” significa que todas las unidades de anhídrido maleico del derivado de SMA están en forma hidrolizada.

Según una realización, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas, de preferencia que tienen unidades de anhídrido maleico parcialmente modificadas, y con mayor preferencia unidades de anhídrido maleico totalmente modificadas.

Según otra realización, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que pueden ser obtenidos por copolimerización de estireno y anhídrido maleico para obtener copolímeros y sometiendo adicionalmente dichos copolímeros a un paso de modificación, teniendo dichos derivados unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas, teniendo de preferencia unidades de anhídrido parcialmente modificadas, y con mayor preferencia unidades de anhídrido maleico totalmente modificadas.

Según una realización preferida, el paso de modificación comprende la reacción con hidróxidos metálicos, de preferencia hidróxidos de metales alcalinos, y con mayor preferencia hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y mezclas de los mismos.

Por consiguiente, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico pueden ser elegidos desde copolímeros

de estireno - anhídrido maleico que pueden ser obtenidos por copolimerización de estireno y anhídrido maleico para obtener copolímeros y sometiendo adicionalmente dichos copolímeros a un paso de modificación que comprende la reacción con hidróxidos metálicos, en que dichos derivados tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas, tienen de preferencia unidades de anhídrido maleico parcialmente modificadas, y tienen con mayor preferencia unidades de anhídrido maleico totalmente modificadas.

Según otra realización, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que pueden ser obtenidos copolimerizando estireno y anhídrido maleico para obtener copolímeros y sometiendo adicionalmente dichos copolímeros a un paso de modificación que comprende la reacción con hidróxidos metálicos alcalinos, en que dichos derivados tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas, tienen de preferencia unidades de anhídrido parcialmente modificadas, y tienen con mayor preferencia unidades de anhídrido maleico totalmente modificadas.

Según otra realización, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que pueden ser obtenidos copolimerizando estireno y anhídrido maleico para obtener copolímeros y sometiendo adicionalmente dichos copolímeros a un paso de modificación que comprende la reacción con hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y mezclas de los mismos, en que dichos derivados tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas, tienen de preferencia unidades de anhídrido maleico

parcialmente modificadas, y tienen con mayor preferencia unidades de anhídrido maleico totalmente modificadas.

Como se reveló anteriormente en este documento, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico pueden ser copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de estireno y/o unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas, y de preferencia dichos derivados de SMA pueden ser copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas. El término "modificado" usado en este escrito indica que un polímero comprende unidades de monómeros que pueden ser obtenidas de pasos de modificación, por ejemplo, por la formación de hidrolizados (por ejemplo, unidades hidrolizadas de anhídrido maleico), ésteres (por ejemplo, unidades esterificadas de anhídrido maleico), amidas (por ejemplo, unidades amidizadas de anhídrido maleico), e imidas (por ejemplo, unidades imidizadas de anhídrido maleico).

En este sentido, los copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades hidrolizadas de anhídrido maleico, por ejemplo, pueden comprender grupos carboxilo $[-C(=O)OH]$ y/o grupos carboxilato $[-C(=O)O^-]$. En consonancia, los copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades esterificadas de anhídrido maleico puede comprender grupos éster $[-C(=O)OR]$ como resultado de un paso de modificación en que se usa alcoholes, tales como metanol, etanol, y lo análogo, en tanto los copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades amidizadas de anhídrido maleico pueden comprender porciones amida $[-C(=O)NHR]$ como resultado de un paso de modificación en que se usa aminas, tales como amoníaco, aminas primarias (por ejemplo, metilamina, dimetilaminopropilamina), y aminas secundarias (por ejemplo, dimetilamina). Las porciones imida $[-C(=O)NHC(=O)-]$ presentes en

copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades imidizadas de anhídrido maleico pueden ser el resultado de modificaciones en que se usa aminas tales como amoníaco o aminas primarias (por ejemplo, metilamina, dimetilaminopropilamina) pero, requieren, sin embargo, de una sustitución nucleófila con una porción amina única en ambos grupos carbonilo de la unidad de anhídrido maleico.

En general, una modificación de la unidad de anhídrido maleico - desde un punto de vista químico - puede comprender al menos una modificación en el primer grupo carbonilo y, alternativamente, otra sustitución nucleófila en el segundo grupo carbonilo de la unidad de anhídrido maleico. En particular, esto corresponde a copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente esterificadas, como también a copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente amidizadas que pueden comprender así unidades mono- o diéster (es decir, unidades de anhídrido maleico "monoesterificadas" y/o "diesterificadas") como también unidades de monómeros mono- y diamida (es decir, unidades de anhídrido maleico "monoamidizadas" y/o "diamidizadas").

Si no se indica algo diferente, los términos "unidades de anhídrido maleico esterificadas" y "unidades de anhídrido maleico amidizadas" abarcan tanto las unidades de anhídrido maleico mono- como dimodificadas.

Como ya se esbozó anteriormente, los copolímeros de estireno - anhídrido maleico imidizados se forman por una sustitución en ambos grupos carbonilo de una unidad de anhídrido maleico, que a su vez hace que una especificación adicional sea redundante. En el caso de modificaciones hidrolíticas, por ejemplo,

en un paso de modificación en que se usa un hidróxido metálico, ya se ha obtenido un ácido carboxílico o una unidad dicarboxilato después de la sustitución nucleófila en el primer grupo carbonilo. En consecuencia, el término "hidrolizado" implica la presencia de dos grupos carboxílicos [$-C(=O)OH$ o $-C(=O)O^-$ o ambos] y no requiere tampoco ninguna especificación respecto a si el grupo anhídrido maleico es monohidrolizado o dihidrolizado.

Según una realización, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcialmente hidrolizadas, y que tienen de preferencia, unidades de anhídrido maleico totalmente hidrolizadas.

Según otra realización de este invento, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico pueden ser parcial o totalmente neutralizados con cationes mono- o divalentes elegidos de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, iminio, y mezclas de los mismos, lo que significa que los protones presentes en los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico pueden ser reemplazados parcial o totalmente por cualquiera de los cationes mencionados anteriormente. Se puede lograr dicha neutralización, por ejemplo, ajustando a un valor pH específico con reactivos tales como hidróxidos metálicos (por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio), aminas (por ejemplo, amoníaco, polietilenimina), o iminas. Los protones típicos que pueden ser reemplazados son aquellos encontrados en ácidos carboxílicos [$-C(=O)OH$], ácidos sulfónicos [$-S(=O)_2OH$], y/o imidas [$-C(=O)NHC(=O)-$]. El experto en la especialidad sabe cómo reemplazar protones parcial o totalmente con cationes mono- o divalentes y sabe también cómo determinar si un derivado es neutralizado parcial o totalmente.

Sin embargo, en los casos en que los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico comprenden grupos básicos (por ejemplo, aminas), los derivados de copolímeros de un estireno - anhídrido maleico pueden ser también neutralizados por la adición de ácidos carboxílicos C1-C10 (por ejemplo, ácido acético), ácidos minerales (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, o ácido sulfúrico), y mezclas de los mismos.

Por consiguiente, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico pueden ser elegidos desde copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de estireno parcial o totalmente modificadas y/o unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente modificadas, en donde dichos derivados son parcial o totalmente neutralizados con cationes mono- o divalentes seleccionados de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, iminio, y mezclas de los mismos.

Según otra realización, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcialmente hidrolizadas, y de preferencia que tienen unidades de anhídrido maleico totalmente hidrolizadas, en donde dichos derivados son parcial o total neutralizados con cationes mono- o divalentes elegidos de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, iminio, y mezclas de los mismos.

Según otra realización más de este invento, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico comprenden además unidades de estireno parcial o totalmente modificadas, de preferencia las unidades de estireno parcial o totalmente modificadas son unidades de estireno parcial o totalmente sulfonadas, con mayor preferencia las unidades de estireno parcial o totalmente modificadas son unidades de estireno parcialmente

sulfonadas, y muy preferentemente, las unidades de estireno parcial o totalmente modificadas son unidades de estireno totalmente sulfonadas.

Según una realización preferida, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente hidrolizadas y/o unidades de estireno parcial o totalmente sulfonadas, en donde dichos derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son parcial o totalmente neutralizados con cationes mono- o divalentes elegidos desde litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, iminio, y mezclas de los mismos.

Según una realización preferida, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcialmente hidrolizadas y/o unidades de estireno parcial o totalmente sulfonadas, en donde dichos derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son parcial o totalmente neutralizados con cationes mono- o divalentes elegidos desde litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, iminio, y mezclas de los mismos.

Según otra realización preferida, los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son elegidos de copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico totalmente hidrolizadas y/o unidades de estireno parcial o totalmente sulfonadas, en donde dichos derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico son totalmente neutralizados con cationes mono- o divalentes elegidos desde litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, iminio, y mezclas de los mismos.

Los copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente esterificado (mono- y/o diesterificado) y/o unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente amidizado (mono- y/o diamidizado) y/o unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente imidizado, pueden ser substituidos con grupos organilo lineales, ramificados, alifáticos, cíclicos, saturados e insaturados, teniendo de preferencia dichos grupos organilo una cantidad total de átomos de carbono de C1 a C10, con mayor preferencia desde C1 a C5, y muy preferentemente desde C1 a C3.

Para los propósitos de este invento, el al menos un agente de molienda (es decir, tanto los copolímeros de estireno - anhídrido maleico como los derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico) provistos en el paso c) pueden tener una proporción de unidades de monómeros (unidades de estireno : unidades de anhídrido maleico, S:MA) de 1:2 a 5:1.

Según una realización, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) tiene una proporción de unidades de monómeros (S:MA) de 1:1 a 4:1, de preferencia de 1:1 a 3:1, y con mayor preferencia de 1:1 a 2:1.

Adicional o alternativamente, el al menos un agente de molienda puede ser definido también por su peso molecular M_w que puede ser del orden de 500 a 40.000 g/mol.

Según otra realización, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) tiene un peso molecular M_w de 1.000 a 40.000 g/mol, de preferencia de 1.000 a 15.000 g/mol, con mayor preferencia de 2.000 a 30.000 g/mol, y muy preferentemente de 4.000 a 8.000 g/mol.

Según otra realización más, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) tiene un peso molecular M_w de 1.000

a 40.000 g/mol y una proporción de unidades de monómeros (S:MA) de 1:1 a 4:1, de preferencia de 1:1 a 3:1, y con mayor preferencia de 1:1 a 2:1.

Según otra realización más, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) tiene un peso molecular M_w de 1.000 a 15.000 g/mol y una proporción de unidades de monómeros (S:MA) de 1:1 a 4:1, de preferencia de 1:1 a 3:1, y con mayor preferencia de 1:1 a 2:1.

Según otra realización más aún, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) tiene un peso molecular M_w de 2.000 a 10.000 g/mol y una proporción de unidades de monómeros (S:MA) de 1:1 a 4:1, de preferencia de 1:1 a 3:1, y con mayor preferencia de 1:1 a 2:1.

Según otra realización más, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) tiene un peso molecular M_w de 4.000 a 8.000 g/mol y una proporción de unidades de monómeros (S:MA) de 1:1 hasta 4:1, de preferencia de 1:1 a 3:1, y con mayor preferencia de 1:1 hasta 2:1.

El al menos de molienda puede ser provisto en forma no diluida o en forma de una solución acuosa, en donde se prefiere una solución acuosa.

Según una realización, el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) es provisto en forma de una solución acuosa que comprende desde 5,0 hasta 50,0% en peso, de preferencia de 10,0 a 45,0% en peso, y con mayor preferencia de 20,0 a 40,0% en peso, sobre la base del peso total de la solución, de dicho al menos un agente de molienda.

Según otra realización, dicha solución acuosa tiene un valor de pH del orden de pH 4,0 a 12,0, de preferencia desde pH 6,0 a 11,0, y más desde pH 7,5 a 10,5.

La cantidad del al menos un agente de molienda provisto en el paso c) puede ser ajustada a las necesidades específicas. En muchos casos, la cantidad de agente de molienda puede basarse en el peso seco del material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a). Según este invento, la cantidad de dicho al menos un agente de molienda provisto en el paso c) fluctúa entre 0,01 y 10,0% en peso, sobre la base del peso seco total del material que contiene carbonato de calcio. A menos que se indique específicamente algo diferente, debe entenderse la cantidad del al menos un agente de molienda como una cantidad total. En los casos en que dicho agente de molienda sea agregado en una porción, la cantidad indicada así se refiere a la cantidad de dicha una porción. Por consiguiente, en los casos en que el agente de molienda es agregado en más de una porción, la cantidad indicada se refiere a la cantidad total de dichas porciones.

Según una realización, la cantidad de dicho al menos un agente de molienda provisto en el paso c) fluctúa entre 0,05 y 5,0% en peso, de preferencia entre 0,1 y 3,0% en peso, y con mayor preferencia entre 0,15 y 2,0% en peso, sobre la base del peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

Según otra realización, la cantidad de dicho al menos un agente de molienda provisto en el paso c) fluctúa entre 0,01 y 1,0% en peso, de preferencia entre 0,05 y 0,75% en peso, y con mayor preferencia entre 0,1 y 0,5% en peso, sobre la base del peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

Sin embargo, la cantidad de dicho al menos un agente de molienda puede basarse también en el área específica de superficie del material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a). En este sentido, en una realización, la cantidad de dicho al menos un agente de molienda provisto en el paso c) fluctúa entre

0,01 y 150,0 mg/m², de preferencia entre 0,1 y 100,0 mg/m², y muy preferentemente entre 0,2 y 50,0 mg/m², sobre la base del área específica de superficie del material que contiene carbonato de calcio medida por el método de nitrógeno BET.

Paso d) del proceso

De acuerdo al paso d) del proceso según este invento, una mezcla obtenida poniendo en contacto el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) con el agua provista en el paso b) y con el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) es molida en húmedo en al menos una unidad de molienda para obtener un relleno mineral molido en húmedo.

De igual modo, una mezcla obtenida poniendo en contacto el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) con el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) y con el agua provista en el paso b) es molida en húmedo en al menos una unidad de molienda para obtener un relleno mineral molido en húmedo.

De igual modo, una mezcla obtenida poniendo en contacto el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) con el agua provista en el paso b) y con el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) es molida en húmedo en la al menos una unidad de molienda para obtener un relleno mineral molido en húmedo.

El término “molienda húmeda” en el sentido empleado en el proceso según este invento se refiere a la trituración (por ejemplo, en un molino de bolas, un molino semi-autógeno o un molino autógeno) de material sólido (por ejemplo, de origen mineral) en presencia de agua queriendo decir que dicho material tiene la forma de una lechada o suspensión acuosa.

Para los propósitos de este invento, se puede usar cualquier molino apropiado conocido en la especialidad. Sin embargo, dicha al menos una unidad de molienda es de preferencia un molino de bolas. Debe advertirse que el paso d) se lleva a cabo usando al menos una unidad de molienda, es decir, también es posible usar una serie de unidades de molienda que pueden, por ejemplo, ser elegidas desde molinos de bolas, molinos semi-autógenos o molinos autógenos.

La cantidad de agua presente en la mezcla a ser molida puede ser expresada por el contenido total de humedad sobre la base del peso total de dicha mezcla. Normalmente, los procesos de molienda húmeda se llevan a cabo usando mezclas con un contenido total de humedad que fluctúa entre 10,0 y 90,0% en peso, sobre la base del peso total de dicha mezcla.

El proceso según este invento se caracteriza porque el paso de molienda se lleva a cabo con alto contenido en sólidos, es decir, con un bajo contenido total de humedad, por ejemplo con un contenido total de humedad que fluctúa entre 15,0 y 50,0% en peso, sobre la base del peso total de dicha mezcla.

Según una realización, el contenido total de humedad en la mezcla del paso d) fluctúa entre 18,0 y 35,0% en peso, de preferencia entre 20,0 y 28,0% en peso, y con mayor preferencia entre 22,0 y 25,0% en peso, sobre la base del peso total de la mezcla.

El material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) y/o el agua provista en el paso b) pueden experimentar reacciones con dicho al menos un agente de molienda provisto en el paso c). Dichas reacciones pueden ocurrir inmediatamente después de entrar en contacto por lo menos dos de los componentes provistos en los pasos a) a c) entre sí. De preferencia dichas reacciones pueden

ocurrir después de entrar en contacto el material que contiene carbonato de calcio con dicho al menos un agente de molienda.

Dicho(s) producto(s) de reacción pueden estar presentes en la mezcla del paso d) pero también pueden estar presentes en cualquiera de los pasos siguientes del proceso. Dicho(s) producto(s) de reacción pueden formarse en la superficie del material que contiene carbonato de calcio lo que puede dar como resultado que uno o más productos de reacción se adhieran a la superficie del material que contiene carbonato de calcio. Sin embargo, dicho(s) producto(s) de reacción pueden estar también presentes en la mezcla sin estar unidos a ningún otro componente presente en dicha mezcla de paso d) o en ninguno de los pasos de proceso siguiente.

Por consiguiente, en una realización del proceso según este invento, la mezcla del paso c) puede ser obtenida poniendo en contacto:

- i) el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a), con
- ii) el agua provista en el paso b), y con
- iii) el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) en cualquier orden,

en donde por lo menos una parte de uno o más de los componentes puede estar presente en dicha mezcla en la forma de uno o más productos de reacción resultantes de la reacción del material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) y/o el agua provista en el paso b) con dicho al menos un agente de molienda provisto en el paso c).

Según otra realización, dicha mezcla del paso c) comprende una o más sales de litio, sodio, potasio, estroncio,

calcio, magnesio y/o aluminio del al menos un agente de molienda provisto en el paso b).

Según el paso d) del proceso según este invento, una mezcla obtenida poniendo en contacto material que contiene carbonato de calcio, agua, y al menos un agente de molienda es molida en húmedo en al menos una unidad de molienda para obtener a relleno mineral molido en húmedo.

En este sentido, es posible obtener la mezcla a ser molida en el paso d) del proceso según este invento poniendo en contacto entre sí los componentes provistos en los pasos a) a c) en cualquier orden, antes o durante el paso de molienda d). Además, es también posible obtener dicha mezcla poniendo en contacto los componentes entre sí en una o más porciones antes o durante la molienda.

Según una realización, la mezcla del paso de molienda d) es obtenida antes de dicho paso de molienda al poner en contacto simultáneamente el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) con el agua provista en el paso b) y con el al menos un agente de molienda provisto en el paso c).

Según otra realización, la mezcla del paso de molienda d) es obtenida antes de dicho paso de molienda al poner en contacto, simultáneamente, el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) con el agua provista en el paso b) y con una primera porción del al menos un agente de molienda provisto en el paso c), en donde una segunda porción del al menos un agente de molienda es agregada durante el paso de molienda d).

Según otra realización más, la mezcla del paso de molienda d) es obtenida al poner en contacto, primero, el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a) con el al menos un agente de molienda provisto en el paso c), en donde dicha

agua provista en el paso b) es agregada en una o más porciones antes o durante dicho paso de molienda.

En este sentido, la mezcla del paso de molienda d) puede ser obtenida también poniendo en contacto un relleno mineral molido en seco que comprende un material que contiene carbonato de calcio y al menos un agente de molienda con dicha agua provista en el paso b), como se divulgó anteriormente en este documento.

Los inventores han descubierto, además, que el paso de molienda d) es realizado de preferencia a altas temperaturas. Para los fines del proceso según este invento, una temperatura del orden de 60°C a 150°C es especialmente apropiada.

Según otra realización, la temperatura en el paso d) fluctúa entre 65°C y 125°C, de preferencia entre 70°C y 115°C, y con mayor preferencia entre 75°C y 105°C.

El proceso del paso d) implica la molienda húmeda de material que contiene carbonato de calcio en una mezcla obtenida poniendo en contacto agua con al menos un agente de molienda y con al menos un material que contiene carbonato de calcio en al menos una unidad de molienda para obtener un relleno mineral molido en húmedo.

En una realización, el relleno mineral molido en húmedo obtenido después del paso de molienda d) tiene un diámetro mediano de partícula en peso, d_{50} que fluctúa entre 0,1 y 8,0 μm , de preferencia entre 0,2 y 5,0 μm , y con mayor preferencia entre 0,4 y 3,0 μm .

Paso e) del proceso

El relleno mineral molido en húmedo obtenido en el paso d) del proceso puede ser sometido opcionalmente a un paso de clasificación.

Por consiguiente, en una realización, el proceso según este invento comprende los pasos de:

- a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio;
- b) proporcionar agua;
- c) proporcionar al menos un agente de molienda;
- d) moler en húmedo el material que contiene carbonato de calcio en una mezcla obtenida poniendo en contacto:
 - i) el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a), con
 - ii) el agua provista en el paso b), y con
 - iii) el al menos un agente de molienda provisto en el paso c)en cualquier orden, en al menos una unidad de molienda para obtener un relleno mineral molido en húmedo;
- e) clasificar el relleno mineral molido en húmedo del paso d) para obtener una fracción gruesa y una fracción fina, en donde la fracción gruesa es retirada o sometida al paso de molienda húmeda d) y la fracción fina representa un relleno mineral fino;
- f) secar el relleno mineral molido en húmedo del paso d) y/o el relleno mineral fino del paso e) para obtener un relleno mineral secado que tiene un contenido total de humedad menor que o igual a 1,0% en peso, sobre la base del peso total de dicho relleno mineral secado; y
- g) tratar el relleno mineral secado del paso f) con un agente hidrofobizante para obtener un producto tratado superficialmente que tiene una capa de tratamiento sobre por lo menos una parte de la superficie de dicho producto;

en donde el contenido total de humedad en la mezcla del paso d) fluctúa entre 15,0 y 50,0% en peso, sobre la base del peso total de dicha mezcla;

la cantidad del al menos un agente de molienda provisto en el paso c) fluctúa entre 0,01 y 10,0% en peso, sobre la base del peso seco total del material que contiene carbonato de calcio;

la temperatura en el paso d) fluctúa entre 60°C y 150°C; y el al menos un agente de molienda es elegido del grupo constituido por copolímeros de estireno - anhídrido maleico y derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico, siendo dichos derivados elegidos desde copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente hidrolizadas, en donde dicho agente de molienda tiene una proporción de unidades de monómeros (unidades de estireno : unidades de anhídrido maleico, S:MA) de 1:2 a 5:1 y un peso molecular M_w de 500 hasta 40.000 g/mol.

Según otra realización, el proceso de este invento para la preparación de un producto de relleno mineral comprende los pasos de:

- a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio;
- b) proporcionar agua;
- c) proporcionar al menos un agente de molienda;
- d) moler el material que contiene carbonato de calcio en húmedo en una mezcla obtenida poniendo en contacto:
 - i) el material que contiene carbonato de calcio provisto en el paso a), con
 - ii) el agua provista en el paso b), y con
 - iii) el al menos un agente de molienda provisto en el paso c) en cualquier orden, en al menos una

unidad de molienda para obtener un relleno mineral molido en húmedo;

- e) secar el relleno mineral molido en húmedo del paso d) para obtener un relleno mineral secado que tiene un contenido total de humedad menor que o igual a 1,0% en peso, sobre la base del peso total de dicho relleno mineral seco; y
- f) tratar el relleno mineral secado del paso e) con un agente hidrofobizante para obtener un producto de superficie tratada que tiene una capa de tratamiento en por lo menos parte de la superficie de dicho producto;

en donde el contenido total de humedad en la mezcla del paso d) fluctúa entre 15,0 y 50,0% en peso, sobre la base del peso total de dicha mezcla;

la cantidad del al menos un agente de molienda provisto en el paso c) fluctúa entre 0,01 y 10,0% en peso, sobre la base del peso seco total del material que contiene carbonato de calcio;

la temperatura en el paso d) fluctúa entre 60°C y 150°C; y el al menos un agente de molienda es elegido del grupo constituido por copolímeros de estireno - anhídrido maleico y derivados de copolímeros de estireno - anhídrido maleico, siendo dichos derivados elegidos desde copolímeros de estireno - anhídrido maleico que tienen unidades de anhídrido maleico parcial o totalmente hidrolizadas, en donde dicho agente de molienda tiene una proporción de unidades de monómeros (unidades de estireno : unidades de anhídrido maleico, S:MA) de 1:2 a 5:1 y un peso molecular M_w de 500 hasta 40.000 g/mol.

En el paso de clasificación opcional mencionado anteriormente, el relleno mineral molido en húmedo del paso d)

puede ser dividido en por lo menos dos fracciones, es decir, en una fracción gruesa y una fracción fina.

Un paso de clasificación sirve en general para dividir una fracción de alimento con un tamaño de partícula determinado en una fracción gruesa y una fracción fina, cada una con diferentes tamaños de partícula. Normalmente, la fracción gruesa tiene un valor d_{50} más alto que el de la fracción de alimento, en tanto que la fracción fina tiene un valor d_{50} menor que el de la fracción de alimento. Para este propósito se pueden usar dispositivos de cribado, como también dispositivos basados en la gravedad, tales como centrifugadoras o ciclones (por ejemplo, hidrociclones) y cualquier combinación de los dispositivos mencionados anteriormente.

Según una realización, el relleno mineral molido en húmedo del paso d) es clasificado usando un hidrociclón.

Según otra realización, el relleno mineral fino obtenido en el paso de clasificación e) tiene un diámetro mediano de partícula en peso, d_{50} que fluctúa entre 0,05 y 6,0 μm , de preferencia entre 0,1 y 4,0 μm , y con mayor preferencia entre 0,2 y 2,5 μm .

Como ya se describió anteriormente, el relleno mineral molido en húmedo del paso d) es clasificado en el paso e) para obtener una fracción gruesa y una fracción fina, en donde la fracción gruesa es retirada o sometida al paso de molienda húmeda d) y la fracción fina representa un relleno mineral fino que puede ser usado en los pasos de proceso siguientes.

Para usar también la fracción gruesa obtenida en el paso de clasificación e), dicho material grueso puede ser reciclado. Por consiguiente, en una realización, la fracción gruesa del paso e) es sometida al paso de molienda húmeda d).

Paso f) del proceso

El proceso según este invento comprende además el paso de secado f). En dicho paso de secado, el relleno mineral molido en húmedo obtenido en el paso d) es secado para obtener un relleno mineral secado. En los casos en que el proceso según este invento incluye también el paso de clasificación e) opcional, el relleno mineral fino (es decir, la fracción fina) es secado. En este último caso, también es posible secar una mezcla de ambos, el relleno mineral molido en húmedo obtenido en el paso d) y el relleno mineral fino del paso e).

En general, el paso de secado según el proceso de acuerdo a este invento puede ser llevado a cabo empleando cualquier método de secado conocido por el experto en la especialidad.

Según una realización, el paso de secado f) es un paso de secado por aspersión, de preferencia dicho paso de secado por aspersión es llevado a cabo a una temperatura de torre que fluctúa entre 90°C y 130°C y de preferencia entre 100°C y 120°C.

Mediante el paso de secado f), se obtiene un relleno mineral secado que tiene un bajo contenido total de humedad, que es menor que o igual a 1,0% en peso, sobre la base del peso total de dicho relleno mineral secado.

Según otra realización, el relleno mineral secado del paso f) tiene un contenido total de humedad menor que o igual a 0,5% en peso y de preferencia menor que o igual a 0,2% en peso, sobre la base del peso total de dicho relleno mineral secado.

Según otra realización más, el relleno mineral secado del paso f) tiene un contenido total de humedad de entre 0,01 y 0,15% en peso, de preferencia entre 0,02 y 0,10% en peso, y con mayor preferencia entre 0,03 y 0,07% en peso, sobre la base del peso total de dicho relleno mineral secado.

Paso g) del proceso

El proceso según este invento para la producción de un producto de relleno mineral, comprende además el paso g) de tratamiento del relleno mineral secado obtenido en el paso de secado f) con al menos un agente hidrofobizante (mencionado también como "paso de tratamiento") con el fin de obtener el producto final, es decir, un producto de relleno mineral. Mediante dicho paso de tratamiento, se forma una capa de tratamiento sobre por lo menos parte de la superficie del producto de relleno mineral obtenido.

El agente hidrofobizante usado en el paso de tratamiento g) puede ser cualquier agente conocido por el experto en la especialidad, capaz de formar una capa de tratamiento hidrofóbico en por lo menos parte de la superficie de un producto de relleno mineral.

En una realización, el agente hidrofobizante del paso g) es elegido del grupo constituido por ácidos grasos que tienen cadenas de 6 a 24 átomos de carbono, anhídridos succínicos mono-substituidos, ésteres de ácido alquil fosfórico, polihidrogenosiloxano, polidimetilsiloxano, y mezclas de los mismos.

Según otra realización, el agente hidrofobizante del paso g) es un ácido graso que tiene cadenas de 6 a 24 átomos de carbono, elegido de preferencia del grupo constituido por ácido esteárico, ácido behénico, ácido palmítico, ácido isosteárico, ácido montánico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido murístico, sales de los mismos, y mezclas de los mismos, y con mayor preferencia ácido esteárico y/o una sal del mismo.

Según una realización preferida, el agente hidrofobizante del paso g) es una mezcla que contiene ácido esteárico y ácido palmítico.

Según otra realización, el agente hidrofobizante del paso g) es un anhídrido alquenil sulfónico.

Según otra realización más, el agente hidrofobizante del paso g) es un éster de ácido alquil fosfórico.

Según aun otra realización más, el agente hidrofobizante del paso g) es elegido de polihidrogenosiloxano, polidimetilsiloxano, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones del proceso según este invento, la temperatura en el paso de tratamiento g) fluctúa entre 70°C y 140°C, de preferencia entre 75°C y 130°C, y con mayor preferencia entre 80°C y 125°C.

En algunos casos, el paso de tratamiento puede realizarse directamente al final del paso de secado. En una realización, el paso de secado f) es llevado a cabo de este modo en una unidad de secado que comprende una cámara de secado, y el agente hidrofobizante del paso g) es puesto en contacto con el relleno mineral secado mediante la inyección directa de dicho agente en la cámara de secado.

También el producto de relleno mineral final obtenido después del paso de tratamiento g) tiene un bajo contenido total de humedad.

Por consiguiente, según una realización, dicho producto de relleno mineral tiene un contenido total de humedad menor que o igual a 1,0% en peso, de preferencia menor que o igual a 0,5% en peso, y con mayor preferencia menor que o igual a 0,2% en peso, sobre la base del peso total de dicho producto.

Según otra realización más, el producto de relleno mineral tiene un contenido total de humedad de entre 0,01 y 0,15% en peso, de preferencia entre 0,02 y 0,10% en peso, y con mayor preferencia entre 0,03 y 0,07% en peso, sobre la base del peso total de dicho producto.

El producto de relleno mineral

Los inventores descubrieron sorprendentemente que de acuerdo al proceso según este invento, se puede obtener un producto de relleno mineral en un proceso de molienda húmeda aún con alto contenido en sólidos, en donde la susceptibilidad a la captación de humedad del producto final es baja, comparada con métodos convencionales que operan con alto contenido en sólidos.

Como ya se describió anteriormente, la susceptibilidad a la captación de humedad de un material se refiere a la cantidad de humedad absorbida en la superficie de dicho material y es expresada como humedad en mg/g absorbida en una muestra al ser expuesta a una atmósfera húmeda definida.

En este sentido, el producto de relleno mineral según este invento puede tener una susceptibilidad a la captación de humedad menor que o igual a 3,0 mg/g, de preferencia menor que o igual a 2,5 mg/g, y muy preferentemente menor que o igual a 2,0 mg/g.

En otra realización, el producto de relleno mineral tiene una susceptibilidad a la captación de humedad menor que o igual a 1,5 mg/g, de preferencia menor que o igual a 1,0 mg/g, con mayor preferencia menor que o igual a 0,8 mg/g, y muy preferentemente menor que o igual a 0,6 mg/g.

En otra realización, el producto de relleno mineral tiene una susceptibilidad a la captación de humedad de 0,1 a 1,5 mg/g, de

preferencia de 0,2 a 0,8 mg/g, y muy preferentemente de 0,2 a 0.6 mg/g.

En algunos casos en particular, tales como el caso de áreas de superficie muy específicas del producto de relleno mineral, la susceptibilidad a la captación de humedad se define apropiadamente sobre la base del área específica de superficie de dicho producto (mencionada como susceptibilidad a la captación de humedad normalizada).

Según una realización, dicho producto de relleno mineral tiene una susceptibilidad a la captación de humedad normalizada menor que o igual a 0,18 mg/m², de preferencia menor que o igual a 0,17 mg/m², con mayor preferencia menor que o igual a 0,16 mg/m², y muy preferentemente menor que o igual a 0,15 mg/m², sobre la base del área específica de superficie de dicho producto medida empleando el método de nitrógeno BET.

Según una realización, dicho producto de relleno mineral tiene una susceptibilidad a la captación de humedad normalizada de 0,10 a 0,18 mg/m², de preferencia de 0,11 a 0,17 mg/m², y muy preferentemente de 0,12 a 0,16 mg/m², sobre la base del área específica de superficie de dicho producto medida empleando el método de nitrógeno BET.

Según otra realización, dicho producto de relleno mineral tiene un área específica de superficie que fluctúa entre 0,1 y 20,0 m²/g y con mayor preferencia entre 3,0 y 14 0 m²/g medida empleando el método de nitrógeno BET.

Mediante el proceso según este invento, se puede lograr un bajo contenido total de volátiles y, en particular, una temperatura de inicio de volatilización alta.

En una realización, el producto de relleno mineral según este invento puede tener una temperatura de inicio de

volatilización de por lo menos o igual a 200°C, de preferencia de por lo menos o igual a 230°C, y con mayor preferencia de por lo menos o igual a 250°C.

El producto de relleno mineral del invento puede ser usado en una composición de polímeros, en la fabricación de papel, estucados de papel, aplicaciones agrícolas, pinturas, adhesivos, sellantes, aplicaciones para construcción, y/o aplicaciones cosméticas, de preferencia dicho producto de relleno mineral es usado en una composición de polímeros.

Dado que el producto de relleno mineral tiene una susceptibilidad a la captación de humedad baja, puede ser usado ventajosamente en estucados de papel a fin de regular las características de impresión de un papel estucado. Además, el producto de relleno mineral puede ser usado también en pinturas para exterior y pinturas para baños lo que puede producir la disminución del desarrollo de moho en las superficies tratadas con dichas pinturas.

El uso del producto de relleno mineral según este invento como material de relleno en aplicaciones de polímeros puede tener también ventajas específicas. Por ejemplo, dicho relleno puede ser usado en polímeros termoplásticos, tales como cloruro de polivinilo, poliolefinas, y poliestireno lo que puede permitir una carga incrementada de relleno comparada con los rellenos de carbonato de calcio convencionales.

Además, el producto de relleno mineral puede ser usado también en revestimientos de polímeros que pueden ser aplicados sobre la superficie de artículos de polímeros tales papeles de aluminio, a fin de aumentar la hidrofobicidad (por ejemplo, reflejada por un ángulo de contacto incrementado medido en comparación con el agua) de dicha superficie.

Según una realización, el producto de relleno mineral es usado en una composición de polímeros donde dicha composición de polímeros comprende:

- a) al menos una resina polimérica; y
- b) de 0,1 a 90,0% en peso, de preferencia de 1,0 a 85,0% en peso, y con mayor preferencia de 2,0 a 45,0% en peso, sobre la base del peso total de dicha composición de polímeros, del producto de relleno mineral que puede ser obtenido por el proceso según este invento.

Según otra realización, dicha al menos una resina polimérica es una resina termoplástica y de preferencia es una poliolefina, polivinilcloruro, o poliestireno.

Según otra realización, dicha al menos una resina polimérica es una poliolefina y de preferencia polietileno o polipropileno.

Según otra realización más, dicha al menos una resina polimérica es polivinilcloruro.

Según otra realización más aún, dicha al menos una resina polimérica es poliestireno.

La composición de polímeros de este invento puede ser usada en una cantidad de procesos en los que se incluye la fabricación de películas sopladas, láminas, o perfiles de tubos, en procesos tales como extrusión de tuberías, perfiles, cables, fibras o lo análogo, y en moldeado por compresión, moldeado por inyección, termoformado, moldeado por soplado, moldeado rotacional, etc.

En este sentido, dicha composición de polímeros puede ser usada directamente en la fabricación de artículos de polímeros. Por consiguiente, en una realización de este invento, la composición de polímeros comprende el producto de relleno mineral en una cantidad

de 1 a 50% en peso, de preferencia de 5 a 45% en peso y muy preferentemente de 10 a 40% en peso, sobre la base del peso total de la composición de polímeros.

En una realización alternativa, la composición de polímeros puede ser usada como una concentración de pigmento (del inglés, *masterbatch*).

El término "*masterbatch*" se refiere a una composición que tiene una concentración del producto de relleno mineral que es más alta que la concentración en la composición de polímeros usada para preparar el producto final de aplicación. Es decir, el concentrado es diluido adicionalmente de modo de obtener a composición de polímeros apropiada para preparar el producto de aplicación final.

Por ejemplo, una composición de polímeros según este invento apropiada para usar como *masterbatch* comprende el producto de relleno mineral en una cantidad de 50 a 95% en peso, de preferencia de 60 a 95% en peso, y con mayor preferencia de 70 a 95% en peso, sobre la base del peso total de la composición de polímeros.

EJEMPLOS

Se puede entender mejor el campo de acción e interés del invento sobre la base de los ejemplos siguientes propuestos para ilustrar realizaciones de este invento. Sin embargo, ellos no deben ser considerados en modo alguno como limitantes del campo de acción de las reivindicaciones.

Peso molecular promedio en peso M_w

El peso molecular promedio en peso M_w como se usa aquí puede ser determinado usando cromatografía por permeación de gel GPC (SEC) como sigue:

Una muestra correspondiente a 90 mg de polímero seco es introducida en un frasco de 10 ml y se agrega al menos 1 ml de NaOH

acuoso 5 M hasta que el valor de pH no cambie en más de 0,3 unidades de pH en 48 horas. Se agrega la fase móvil con un 0,04% en peso adicional de dimetilformamida hasta que se alcanza una masa total de 10 g. La composición de la fase móvil con un valor de pH 9 es como sigue: NaHCO_3 0,05 M, NaNO_3 0,1 M, trietanolamina 0,02 M, NaN_3 0,03% en peso.

El equipo SEC está constituido por una bomba isocrática modelo 515 de Waters®, cuya velocidad de flujo es establecida en 0,8 ml/min, un dispositivo cambiador de muestras modelo 717+ de Waters®, un horno que contiene una precolumna modelo Guard Column Ultrahydrogel de Waters® de 6 cm de longitud y un diámetro interno de 40 mm, seguido por una columna lineal modelo Ultrahydrogel de Waters® de 30 cm de longitud y un diámetro interno de 7,8 mm.

La detección se lleva a cabo con un refractómetro diferencial 410 de Waters®. El horno es calentado a una temperatura de 60°C y el refractómetro es calentado a una temperatura de 45°C.

El SEC es calibrado con una serie de estándares de poliacrilato de sodio suministrados por Polymer Standard Service que tiene un peso molecular máximo de entre 2.000 y $1 \cdot 10^6$ g/mol y un índice de polidispersidad de entre 1,4 y 1,7 y además con un poliacrilato de sodio de peso molecular promedio en peso de 5.600 g/mol y un índice de polidispersidad igual a 2,4.

El gráfico de calibración es de tipo lineal y considera la corrección obtenida usando el marcador de velocidad de flujo. (dimetilformamida).

Medición de volátiles

Para el propósito de esta solicitud, el "total de volátiles" asociados con rellenos minerales y que evolucionan en un intervalo de temperatura que fluctúa entre 25°C y 350°C se caracteriza por el % de pérdida de masa de una muestra de relleno

mineral en un intervalo de temperatura tal como se lee en una curva termogravimétrica. (TGA).

Los métodos analíticos con TGA proporcionan información con respecto a las pérdidas de masa y temperaturas de inicio de volatilidad con gran exactitud. Los métodos son muy conocidos por el experto en la especialidad y son descritos en, por ejemplo, "Principles of Instrumental Analysis", 5ª edición, Skoog Holler Nieman, 1998, capítulo 31, pp. 798 - 800. En este invento, el análisis termogravimétrico (TGA) es realizado usando un modelo Mettler Toledo TGA 851 sobre la base de una mezcla de 500 ± 50 mg y temperaturas de barrido de entre 25°C y 350°C a una tasa de 20°C/min bajo un flujo de aire de 70 ml/min.

La temperatura "inicial de volatilidad" puede ser determinada por análisis de la curva de TGA, como sigue: Se obtiene el primer derivado de la curva de TGA y se identifican los puntos de inflexión en ella entre 150°C y 350°C. Entre estos puntos de inflexión que tienen un valor de pendiente tangencial mayor que 45° en relación a una línea horizontal, se identifica el que tiene la temperatura asociada más baja sobre 200°C. La temperatura asociada con este punto de inflexión mínimo de la primera curva derivada es la temperatura "inicial de volatilidad".

Distribución de tamaño de partícula

Para el propósito de esta solicitud, se determinan tamaños de partículas inferiores a 100 μm , el diámetro mediano de partícula en peso, d_{50} y otras características granulométricas sobre la base de mediciones hechas usando un instrumento 5100 Sedigraph® de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la especialidad y son usados habitualmente para determinar el tamaño de partícula de rellenos y pigmentos. La medición es realizada en una solución

acuosa de 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras son dispersadas usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido. En el caso de productos de superficie tratada, se agregó 0,5 g adicionales de un surfactante (Photo-Flo 200® de Kodak) a 50 ml de la solución de 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ antes de dispersar la muestra de carbonato tratada.

En el caso en que los tamaños de partículas sean mayores que 100 μm , se usa tamizado fraccional para determinar las características granulométricas.

Área de superficie específica BET de un material

En todo el presente documento, el área de superficie específica (expresada en m^2/g) de un relleno mineral es determinada usando el método BET, (usando nitrógeno como gas adsorbente), que es muy conocido por el experto en la especialidad (ISO 9277:1995). El área de superficie total (en m^2) del relleno mineral puede ser obtenida por multiplicación del área de superficie específica (en m^2/g) y la masa (en g) del relleno mineral.

Susceptibilidad a la captación de humedad

La susceptibilidad a la captación de humedad de un material tal como se menciona en este escrito es determinada en mg de humedad/g después de la exposición a una atmósfera de 10 y 85% de humedad relativa, respectivamente, durante 2,5 horas a una temperatura de +23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Para este propósito, se mantiene primero la muestra en una atmósfera de 10% de humedad relativa durante 2,5 horas, después se cambia la atmósfera a 85% de humedad relativa en la cual se mantiene la muestra por otras 2,5 horas. Se usa después el aumento de peso entre 10 y 85% de humedad relativa para calcular la captación de humedad en mg de humedad/g de muestra.

La susceptibilidad a la captación de humedad en mg/g dividida por el área de superficie específica m^2 (método BET) corresponde a la "susceptibilidad a captar humedad normalizada" expresada en mg/m^2 de muestra.

Contenido de Humedad Total

El contenido de humedad total usado aquí es medido según el método de valoración coulométrica de Karl Fischer, desorbando la humedad en un horno a 220°C durante 10 min y haciéndolo pasar en forma continua en un coulómetro KF (valorador coulométrico de Mettler Toledo, modelo KF Titrator C30, combinado con un horno Mettler DO 0337) usando nitrógeno seco a 100 ml/min durante 10 min. Se debe registrar una curva de calibración usando agua y se debe considerar un blanco de flujo de nitrógeno de 10 min sin muestra.

Materiales

- Agente de molienda A

Cray Valley SMA 1000HNa = solución acuosa de copolímero de estireno - anhídrido maleico hidrolizado, 100% de sodio neutralizado, disponible en el comercio, de Cray Valley LLC, USA;

peso molecular aproximado $M_w = 5.000$ g/mol; proporción de unidades de monómeros (S:MA) = 1:1; contenido de agente de molienda: 37,5% en peso; pH = 8,5.

- Agente de molienda B

Cray Valley SMA 2000HNa = solución acuosa de copolímero de estireno - anhídrido maleico hidrolizado, 100% de sodio neutralizado, disponible en el comercio, de Cray Valley LLC, USA; peso molecular aproximado $M_w = 7.500$ g/mol; proporción de unidades de monómeros (S:MA) = 2:1; contenido de agente de molienda: 37,5% en peso; pH = 8,5.

- Agente de molienda C

Cray Valley SMA 3000HNa = solución acuosa de copolímero de estireno - anhídrido maleico hidrolizado, 100% de sodio neutralizado, disponible en el comercio, de Cray Valley LLC, USA; peso molecular aproximado $M_w = 9.500$ g/mol; proporción de unidades de monómeros (S:MA) = 3:1; contenido de agente de molienda: 34,8% en peso; pH = 8,6.

- Agente de molienda D

Agente de molienda de poliacrilato, 50% en moles de sodio neutralizado y 50% en moles de magnesio neutralizado; peso molecular aproximado $M_w = 5.500$ g/mol; solución acuosa: 38% en peso; pH = 8.

Ejemplo 1

Se preparó una lechada acuosa de carbonato de calcio (mármol; $d_{50} = 10$ μm ; 21% < 2 μm) a 60% en peso del contenido de humedad total. La lechada fue molida en húmedo a 30°C sin agente de molienda en un molino de bolas vertical de 200 l hasta una distribución de tamaño de partícula final, como se describe en la Tabla 1 en este documento, más abajo.

El relleno mineral molido húmedo fue secado por aspersión usando un deshidratador por aspersión de Niro (GEA Process Engineering A/S, Søborg, Dinamarca) a una temperatura de torre de 125°C. Las propiedades del relleno mineral secado obtenido se resumen en la Tabla 2 más abajo en este escrito.

Posteriormente, el relleno mineral secado fue tratado en la superficie en un mezclador Lödige. Antes del tratamiento, el polvo fue precalentado hasta 60°C y después recubierto con 1,0% en peso de una mezcla de ácido esteárico/ácido palmítico 1:1. El carbonato y los ácidos grasos fueron mezclados durante 7 min mediante el uso del mezclador principal y un mezclador de alto cizallamiento. Después de este periodo la temperatura alcanzó 90°C. Después de esto, el mezclador de alto cizallamiento fue apagado y se dejó enfriar la mezcla hasta 50°C usando solo el mezclador principal. Las propiedades del producto mineral de relleno obtenido se resumen en la Tabla 3 más abajo en este escrito.

Ejemplo 2

Se usó un procedimiento idéntico al del Ejemplo 1, en donde se agregó 0,15% en peso del agente de molienda D durante la preparación de la lechada (contenido de humedad: 28%) y antes de la molienda húmeda a 76°C.

Ejemplo 3

Se usó un procedimiento idéntico al del Ejemplo 1, en donde se agregó 0,15% en peso del agente de molienda A durante la preparación de la lechada (contenido de humedad: 28%) y antes de la molienda húmeda a 60°C. Se agregó, además, 0,05% en peso del agente de molienda A durante el paso de molienda húmeda.

Ejemplo 4

Se usó un procedimiento idéntico al del Ejemplo 1, en donde se agregó 0,15% en peso del agente de molienda B durante la

preparación de la lechada (contenido de humedad: 28%) y antes de la molienda húmeda a 60°C. Se agregó, además, 0,1% en peso del agente de molienda B durante el paso de molienda húmeda.

Ejemplo 5

Se usó un procedimiento idéntico al del Ejemplo 1, donde se agregó 0,15% en peso del agente de molienda C durante la preparación de la lechada (contenido de humedad: 28%) y antes de la molienda húmeda a 60°C. Se agregó, además, 0,17% en peso del agente de molienda C durante el paso de molienda húmeda.

Ejemplo 6

Se usó un procedimiento idéntico al del Ejemplo 1, donde se agregó 0,15% en peso del agente de molienda A durante la preparación de la lechada (contenido de humedad: 28%) y antes de la molienda húmeda a 60°C. Se agregó, además, 0,15% en peso del agente de molienda C durante el paso de molienda húmeda.

Ejemplo 7

Se usó un procedimiento idéntico al del Ejemplo 1, en donde se agregó 0,08% en peso del agente de molienda D durante la preparación de la lechada (contenido de humedad 28%) y antes de la molienda húmeda a 60°C. Se agregó, además, 0,14% en peso del agente de molienda C durante el paso de molienda húmeda.

Tabla 1: Propiedades de relleno mineral de molienda en húmedo.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Agente de molienda Total [% en peso]	0,00	0,15	0,20	0,25	0,32	0,25	0,22
Contenido en sólidos después de la molienda	29,9	72,0	72,2	72,1	72,1	71,0	72,0

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
[% en peso]							
% < 2 µm	47,9	47,2	46,8	46,1	47,8	47,7	47,4
% < 1 µm	26,1	29,0	28,4	27,7	29,3	29,4	28,8
Área de superficie específica [m²/g]	3,6	5,5	6,3	6	5,5	6,2	6,1
Viscosidad (100 rpm; 1 min) [mPas]	35	250	176	136	181	176	149
pH	7,8	9,4	9,2	9,5	9,9	9,6	9,7

Tabla 2: Propiedades de relleno mineral secado.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
% < 2 µm	48,7	45,6	46,1	45,1	47,3	46,1	47,5
% < 1 µm	26,9	26,2	27,5	27	28,6	27,1	27,9
Área de superficie específica [m²/g]	4	6,2	7	6,8	6,7	7,0	7,0
Captación de humedad Normalizada [mg/m²]	43	58	40	35	36	37	44

Tabla 3: Propiedades del producto de relleno mineral tratado en la superficie.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
% < 2 µm	44,8	48,7	50,9	48,1	49,7	49,8	50,3
% < 1 µm	19,7	28,6	29,7	28	28,7	28,8	30,2
Área de superficie específica [m²/g]	2,4	4,4	4,8	4,5	4,9	5,0	5,0
Captación de humedad Normalizada. [mg/m²]	0,13	0,20	0,13	0,17	0,16	0,14	0,18
Inicio de volatilidad [°C]	298	287	286	284	291	285	283