

**UN PROCEDIMIENTO PARA HACER UN MATERIAL QUE CONTIENE  
CARBONATO DE CALCIO**

La presente invención se refiere a un procedimiento para hacer un material que contiene carbonato de calcio que involucra un procedimiento de secado específico. El relleno mineral resultante puede utilizarse, por ejemplo, en composiciones poliméricas, en la fabricación de papel, recubrimientos de papel, aplicaciones agrícolas, pinturas, adhesivos, sellantes, aplicaciones de construcción o aplicaciones cosméticas.

Los rellenos minerales bien conocidos son, por ejemplo, carbonato de calcio molido natural (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC).

Se han hecho varios intentos para mejorar la aplicabilidad de materiales minerales en partículas y especialmente rellenos minerales que contienen carbonato de calcio. En este contexto, especialmente la humedad residual dentro del material de relleno y las propiedades de captación de humedad a menudo son cruciales. La humedad residual dentro del material de relleno y las propiedades de captación de humedad dependen obviamente del procedimiento de secado, pero también de, por ejemplo, los posibles tratamientos a la superficie. A manera de ejemplo, se hace referencia al documento EP 0 998 522 el cual sugiere secar material particulado de carbonato de calcio. En este documento de la técnica anterior se sugiere que un nivel de humedad reducido y una baja susceptibilidad para recoger la humedad superficial en materiales de carbonato de calcio mejoran la

calidad del relleno. Más precisamente, se establece que un contenido de humedad por encima de un nivel mínimo asociado con el relleno mineral de carbonato utilizado en la composición para fabricar un producto de película de polímero puede dar como resultado vacíos o agujeros de tamaño macroscópico no deseados en la película formada como resultado de la generación de vapor mientras que el polímero termoplástico de la película está en la fase de fusión de plástico. El secado de acuerdo con el documento EP 0 998 522 se puede llevar a cabo en una sola etapa o en al menos dos etapas, por ejemplo, aplicando una primera etapa de calentamiento al carbonato para permitir que el contenido de humedad adherido se reduzca y aplicando al menos una segunda etapa de calentamiento al carbonato para reducir el contenido de humedad superficial del mismo a 0.10% en peso o menos. El carbonato según el documento EP 0 998 522 debe ser revestido superficialmente con un agente de tratamiento superficial hidrofobizante y la segunda etapa de calentamiento puede aplicarse antes y/o durante la etapa de tratamiento superficial.

También se describen en los documentos WO 00/39029, WO 2004/026973, EP 0 894 833 y EP 2 143 688 diferentes métodos para deshidratar suspensiones por medios térmicos o mecánicos. El documento WO 00/39029 describe un método para producir una suspensión acuosa concentrada reológicamente estable de un carbonato de metal alcalinotérreo en partículas. El documento WO 2004/026973 se refiere a un método para triturar un material particulado inorgánico tal como carbonato de calcio o caolín en una suspensión acuosa, preferiblemente a un nivel de sólidos por debajo de aproximadamente 50% en peso, en donde la suspensión acuosa

incluye una cantidad sub-efectiva de un agente dispersante para el material particulado inorgánico. El documento EP 0 894 833 describe un método para fabricar un producto seco de pigmento aglomerado que contiene carbonato. El documento EP 2 143 688 describe la preparación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural.

Los tratamientos superficiales hidrofobizantes de materiales de carbonato de calcio para su uso en, por ejemplo, materiales plásticos son bien conocidos en la técnica. A manera de ejemplo, se hace referencia al documento WO 00/20336 el cual se relaciona con un carbonato de calcio natural ultrafino el cual puede ser tratado opcionalmente con uno o más ácidos grasos o una o más sales, o mezclas de los mismos.

A manera similar, el documento US 4.407.986 se refiere a un carbonato de calcio precipitado que se trata superficialmente con un dispersante que puede incluir ácidos alifáticos superiores y sus sales metálicas con el fin de limitar la adición de aditivos lubricantes al mezclar este carbonato de calcio con polipropileno cristalino y evitar la formación de agregados de carbonato de calcio que limitan la resistencia al impacto del polipropileno.

Por otro lado, los materiales minerales en partículas también pueden ser tratados con otros agentes de tratamiento superficial, tales como silanos, siloxanos, fosfatos, fosfonatos, oxalatos, succinatos, fluoruros, polímeros naturales o no naturales 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 utilizando las técnicas de secado térmico convencionales descritas en la técnica no conduce a productos minerales que tengan la calidad deseada, especialmente en términos de susceptibilidad a la captación de agua y humedad residual. Dichos materiales pueden captar humedad durante el almacenamiento, transporte y/o procesamiento que, a su vez, puede conducir a la formación de vacíos en las composiciones poliméricas producidas en, por ejemplo, un procedimiento de extrusión por fusión. Además, los materiales de relleno secos son preparados usualmente por medio del tratamiento térmico de las suspensiones correspondientes que contienen carbonato de calcio que tienen un contenido de sólidos relativamente bajo. Obviamente, el secado térmico de composiciones que tienen un alto contenido de agua consume mucha energía.

Además, se observa que para muchas aplicaciones y especialmente para aplicaciones en papel, la porosidad de materiales particulados de carbonato de calcio puede tener una influencia significativa. Una porosidad aumentada o mayor suele estar asociada con una menor densidad de impresión y brillo de impresión. Una porosidad inferior puede conducir a un aumento de brillo y suavidad. Además, se postula que la humedad contenida en un revestimiento poroso es perjudicial para la dispersión de la luz y, por lo tanto, se puede afectar el brillo y/o la opacidad alcanzables de la capa de revestimiento.

En vista de lo anterior, todavía existe la necesidad de proporcionar productos de relleno minerales y procedimientos

para su preparación que puedan reducir o evitar uno o más de los inconvenientes técnicos antes mencionados. Especialmente, todavía existe la necesidad de proporcionar nuevos procedimientos eficientes para fabricar materiales o rellenos que contengan carbonato de calcio que tengan una baja susceptibilidad a la captación de agua y humedad residual. Además, sería deseable proporcionar un procedimiento más eficiente en cuanto a la energía. Adicionalmente, sería deseable proporcionar productos de relleno minerales y procedimientos para su preparación que tengan una porosidad menor o un bajo volumen de poro.

Es por lo tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para fabricar un material que contiene carbonato de calcio que pueda ser procesado en un material que tiene una baja susceptibilidad a la captación de agua y humedad residual. Otro objeto puede verse también en la provisión de un procedimiento altamente eficiente para la provisión de un producto de relleno mineral.

Uno o más de los problemas anteriores y otros se resuelven mediante la materia tal como se define en el presente en las reivindicaciones independientes.

De acuerdo con un primer aspecto, se proporciona un procedimiento para hacer un material que contiene carbonato de calcio, el cual comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio húmedo particulado, dicho material

i) tiene un contenido de humedad de más del 65% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo, y

ii) no contiene dispersante o contiene una cantidad sub-efectiva de dispersante,

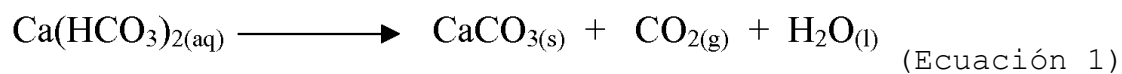
b) reducir el contenido de humedad del material que contiene carbonato de calcio húmedo de la etapa a), eliminando de esta manera una parte de la materia soluble en agua presente en el material que contiene carbonato de calcio húmedo particulado, en donde la humedad se elimina con medios mecánicos a una temperatura en el rango de más de 0°C a 65°C en una o más etapas en al menos 10% y en cualquier caso a un contenido de humedad reducido de menos del 65% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo;

c) concentrar térmicamente el material que contiene carbonato de calcio húmedo con el contenido de humedad reducido de la etapa b) a una temperatura en el rango de -100°C a 100°C hasta un contenido de humedad final no superior al 1.0% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio.

Los inventores encontraron sorprendentemente que el procedimiento de secado en dos etapas como se especifica en el presente proporciona varias ventajas inesperadas. El procedimiento implica la eliminación de la humedad con medios mecánicos a un contenido de humedad reducido de menos del 65 por ciento en peso y una etapa subsiguiente de secado térmico. Los productos obtenidos mediante el procedimiento anterior de dos etapas de la invención proporcionan

propiedades diferentes y superiores en comparación con los correspondientes materiales de relleno de carbonato de calcio que se secan con un método convencional (secado térmico de la correspondiente suspensión baja en sólidos en una o más etapas únicamente).

Sin pretender estar unidos a ninguna teoría se asume que los iones o la materia soluble en agua que están contenidos en la suspensión de carbonato de calcio influyen en las propiedades del producto final y especialmente en las propiedades superficiales del producto seco. Más exactamente, se asume que al concentrar la fase acuosa de la suspensión, es decir, durante el secado, dichos iones y materia soluble en agua se agregan en la superficie de las partículas minerales y/o influyen en el procedimiento de cristalización que tiene lugar durante el secado y/o influyen o apoyan la formación de puentes químicos. Una de dichas reacciones podría ser la descomposición de carbonato de hidrógeno de calcio como se muestra en la Ecuación 1.



Debido a que esta reacción depende de la temperatura, la etapa b) debe llevarse a cabo a una temperatura de no más de 65°C y preferiblemente a una temperatura de no más de 60°C. Los procedimientos anteriores y las reacciones químicas también influyen en la porosidad y/o la compresibilidad del material de carbonato de calcio resultante.

Teniendo en cuenta lo anterior, queda claro que la etapa b) del procedimiento de secado de la invención se refiere al ajuste de la concentración de iones y materia soluble en

agua en la suspensión a ser secada. Obviamente, el secado térmico de una suspensión sin retirar parte de la fase acuosa conduciría a una concentración de la cantidad "completa" de iones y materia soluble en agua y, por lo tanto, a otro producto o un producto diferente. De acuerdo con el procedimiento de la invención, es necesario eliminar una parte mínima especificada del contenido de humedad del material de partida húmedo que contiene carbonato de calcio que tiene un contenido de humedad de más del 65% en peso, eliminando así una parte de la materia soluble en agua presente en el material que contiene carbonato de calcio húmedo particulado. La eliminación de acuerdo con el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una temperatura en el rango de más de 0°C a 65°C, preferiblemente a una temperatura en el rango de más de 0°C a 60°C, y requiere una reducción de humedad en al menos un 10% (con base en el peso de la fase húmeda o agua) y en cualquier caso una reducción de la humedad hasta un contenido de humedad inferior al 65% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo. Esto significa que el contenido de humedad en la etapa b) debe reducirse en cualquier caso en al menos 10% (por ejemplo de 66% en peso a 60% en peso) y en cualquier caso a un contenido de humedad de menos de 65% en peso. Por consiguiente, ni una reducción de humedad de, por ejemplo 66% en peso a 64% en peso (sin disminución del 10%) estarían cubiertos por el procedimiento de la invención, ni una reducción de, por ejemplo 75% en peso a 66% en peso (cantidad mínima de 65% en peso no alcanzada). El material carbonato de calcio aún húmedo resultante contiene una cantidad significativamente reducida de iones y materia soluble en agua y se seca térmicamente de acuerdo con el

procedimiento de la invención hasta un contenido de humedad final no superior al 1.0% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo. El material de carbonato de calcio obtenido de esta manera tiene una porosidad reducida en comparación con un producto que se seca térmicamente sin una etapa previa de separación mecánica. Se asume que la superficie del material de carbonato de calcio que puede ser obtenido por el procedimiento de la invención es más lisa debido a menos productos de reacción superficial o modificaciones superficiales y, por lo tanto, hay menos "fricción" entre las partículas generando a una menor porosidad del material particulado.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un material que contiene carbonato de calcio. Dicho material se puede obtener mediante el procedimiento de la invención. Se prefiere especialmente que dicho material sea tratado con un agente hidrofobizante. Las propiedades del material ventajosas obtenidas por medio del procedimiento de la invención resultan especialmente evidentes a partir del material correspondiente tratado de hidrófobamente que muestra una excelente baja susceptibilidad a la captación de humedad y tiene una humedad residual muy baja.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un material particulado que contiene carbonato de calcio que tiene un valor de tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  en el rango de 0.9 a 2.0  $\mu\text{m}$ , en donde el material que contiene carbonato de calcio tiene una susceptibilidad a la sorción de humedad inferior a 0.8 mg/g después del tratamiento con

un agente hidrofobizante y tiene un volumen de poros específico total de menos de  $0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$  antes del tratamiento con dicho agente hidrofobizante. El volumen específico de poro de acuerdo con la presente invención se mide en forma de polvo tal como se describe más adelante.

Aún otro aspecto de la presente invención se refiere a un material particulado que contiene carbonato de calcio que tiene un valor de tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  en el rango de  $0.9$  a  $2.0 \text{ }\mu\text{m}$ , en donde el material que contiene carbonato de calcio tiene una susceptibilidad a la sorción de humedad inferior a  $0.8 \text{ mg/g}$  después del tratamiento con un agente hidrofobizante y tiene un volumen de poros específico total de menos de  $0.47 \text{ cm}^3/\text{g}$  en el rango de diámetro de poro de  $0.004$  a  $2.4 \text{ }\mu\text{m}$  antes del tratamiento con dicho agente hidrofobizante.

Aspectos adicionales de la presente invención se refieren a un papel que contiene el material que contiene carbonato de calcio de la invención, a un material polimérico termoplástico que comprende el material que contiene carbonato de calcio de la invención y a un material polimérico termoendurecible que comprende el material que contiene carbonato de calcio de la invención. Las propiedades antes mencionadas del material de carbonato de calcio de la invención, especialmente las propiedades de captación de baja humedad y el bajo contenido de humedad, hacen que estos materiales sean excelentes rellenos para materiales plásticos en los que la humedad puede tener efectos perjudiciales durante el procesamiento. El material que contiene carbonato de calcio de la invención que está siendo tratado o recubierto con un agente hidrofobizante es

especialmente adecuado como relleno en aplicaciones de película transpirable debido a su baja susceptibilidad a la captación de humedad.

Otros aspectos de la presente invención se refieren al uso de un material particulado que contiene carbonato de calcio de acuerdo con la presente invención como relleno en la fabricación de un producto polimérico, preferiblemente un producto polimérico que se selecciona de una mezcla maestra, una fibra, preferiblemente una fibra cortada o fibra de alfombrilla, un filamento, un hilo, un material tejido, un material no tejido, una película, preferiblemente una película soplada o una película transpirable, un perfil, un cable y un producto moldeado. La presente invención se refiere también a un producto polimérico correspondiente que comprende un material particulado que contiene carbonato de calcio de acuerdo con la presente invención, así como al menos un material polimérico, en donde el producto es una mezcla maestra, una fibra, preferiblemente una fibra cortada o fibra de alfombrilla, un hilo, un material tejido, un material no tejido, una película, preferiblemente una película soplada o una película transpirable, un perfil, un cable o un producto moldeado.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un polímero, en donde un material particulado que contiene carbonato de calcio de acuerdo con la presente invención se añade a al menos un polímero, siendo dicho al menos un polímero seleccionado preferiblemente de al menos un polímero termoplástico. De acuerdo con una incorporación preferida de este procedimiento, el al menos un polímero termoplástico se

selecciona del grupo que consiste en homopolímeros y/o copolímeros de poliolefinas, poliamidas, poliestirenos, poliacrilatos, polivinilos, poliuretanos, polímeros que contienen halógeno, poliésteres, policarbonatos y mezclas de los mismos.

De acuerdo con aún otro aspecto, el procedimiento de la invención se utiliza para la producción de un producto polimérico, especialmente una película transpirable, que contiene un material particulado que contiene carbonato de calcio tratado hidrófobamente de acuerdo con la presente invención como un relleno.

Por otro lado, las propiedades mencionadas anteriormente del material de carbonato de calcio de la invención, especialmente la baja porosidad, hacen que estos materiales sean excelentes rellenos para aplicaciones en papel en las cuales una alta porosidad puede tener efectos perjudiciales, tales como menor densidad de impresión y brillo de impresión. Se conoce que una porosidad reducida como la observada para el material de carbonato de calcio de la invención aumenta el brillo, la suavidad y el brillo de impresión.

Debe entenderse que para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

A menos que se especifique lo contrario, los términos "secado" y "seco" se refieren a un procedimiento según el cual se elimina al menos una parte de agua de manera que se alcance un peso constante a 120°C. Además, un material "seco" puede definirse adicionalmente por su contenido de humedad total que, a menos que se especifique lo contrario, es menor o igual a 1.0% en peso, preferiblemente menor o igual a 0.5%

en peso, más preferiblemente menor o igual a 0.2% en peso, y lo más preferiblemente entre 0.03 y 0.07% en peso, con base en el peso total del material seco.

El término "contenido" de humedad en el sentido de la presente invención equivale al término "contenido de agua", es decir, no pretende especificar, por ejemplo, agua condensada o vapor de agua difuso.

El "contenido de humedad total" de un material se refiere al porcentaje de humedad (es decir, agua) que se puede desorber de una muestra después de un calentamiento a 220°C. El procedimiento exacto para medir el contenido de humedad total se describe a continuación.

Una "fuente de carbonato de calcio natural" puede ser cualquier material natural que comprenda carbonato de calcio. Dichos materiales comprenden, por ejemplo, mármol, piedra caliza, tiza, dolomita y similares.

La "susceptibilidad a la captación de humedad" o "susceptibilidad a la sorción de humedad" de un material se refiere a la cantidad de humedad absorbida en la superficie de dicho material dentro de un cierto tiempo tras la exposición a una atmósfera húmeda definida y se expresa en mg/g. La susceptibilidad a la captación de humedad de un material de acuerdo con la presente invención puede determinarse 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, la muestra se mantiene primero en una atmósfera de humedad relativa del 10% durante 2.5 horas, después la atmósfera se cambia a 85% de humedad

relativa, en la que la muestra se mantiene durante otras 2.5 horas. A continuación se utiliza 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 la superficie específica en  $\text{m}^2/\text{g}$  (método BET) corresponde a la "susceptibilidad normalizada a la captación de humedad" expresada en  $\text{mg}/\text{m}^2$  de la muestra.

El término "temperatura de inicio volátil" en el sentido de la presente solicitud se refiere a una temperatura a la cual los volátiles -incluidos los volátiles introducidos como resultado del presente procedimiento - empiezan a evolucionar, según se observa en una curva termogravimétrica (TGA), trazando la masa de la muestra restante (eje y) en función de la temperatura (eje x), definiéndose a continuación la preparación e interpretación de dicha curva en la parte experimental.

A lo largo de la presente solicitud, el tamaño de partícula de una fracción de un material particulado se describe por su distribución de tamaño de partícula. El valor  $d_x$  representa el diámetro con respecto al cual  $x\%$  en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a  $d_x$ . Esto significa, por ejemplo, que el valor de  $d_{98}$  (también denominado "corte superior") es el tamaño de partícula en el cual 98% en peso de todas las partículas de una fracción son menores que el valor indicado. El valor de  $d_{50}$  es, por lo tanto, el "tamaño de partícula medio en peso" en el cual 50% en peso de todas las partículas son menores que el tamaño de partícula indicado.

El término "relleno" en el sentido de la presente invención se refiere a sustancias que pueden añadirse a materiales, tales como polímeros, elastómeros, pinturas o adhesivos, por ejemplo, para reducir el consumo de materiales más costosos o para mejorar las propiedades materiales o mecánicas de los productos resultantes. La persona versada en la materia conoce muy bien los rellenos, típicamente rellenos minerales, utilizados en el campo respectivo.

A menos que se especifique lo contrario, el término "porosidad" o "volumen de poro específico" de acuerdo con la presente invención se refiere a la porosidad total o acumulativa o el volumen de poro del material que contiene carbonato de calcio en forma no tratada (sin revestimiento hidrófobo), medido con porosimetría de intrusión de mercurio.

El término "polidispersidad de tamaño de poro definido por volumen" debe entenderse como una característica que describe la amplitud de distribución de diámetros de tamaño de poro (en  $\mu\text{m}$ ) que se encuentra entre las partículas de pigmento. Para el propósito de la presente invención, la polidispersidad de tamaño de poro definida por volumen se expresa como ancho total a la mitad del máximo del pico de distribución de tamaño de poro único. A "ancho total a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés)" es una expresión del alcance de una función dada por la diferencia entre los dos valores extremos de la variable independiente en la cual la variable dependiente es igual a la mitad de su valor máximo. El término técnico "ancho total a la mitad del máximo", o FWHM, se utiliza para aproximar la distribución de diámetro con respecto a la proporción de volumen de poro de la mayoría de los poros, es decir, la polidispersidad de

los tamaños de poro distribuidos a través de la ocupación del volumen de poro. En la presente invención, el "ancho total a la mitad del máximo" (FWHM) se refiere a la distribución representada del tamaño de poro normal.

El término "fibra" en el sentido de la presente invención se refiere a una estructura lineal que forma tejidos textiles tales como tejidos o no tejidos, que típicamente consisten en bandas de fibras unidas entre sí por ejemplo a través de métodos mecánicos. Por consiguiente, el término "fibra" se entiende que se refiere a una estructura finita.

El término "hilo" en el sentido de la presente invención se refiere a una estructura lineal que forma telas textiles tales como telas no tejidas que típicamente consisten en hilos entrelazados juntos por ejemplo a través de métodos mecánicos. Por consiguiente, el término "hilo" se entiende que hace referencia a una estructura finita. El hilo puede estar construido como mono-hilo, bi-hilo o multi-hilo. Si está presente un bi-hilo o un multi-hilo, la composición del hilo único puede ser sustancialmente la misma. Es decir, las composiciones de los hilos individuales comprenden sustancialmente los mismos componentes en las mismas cantidades. Alternativamente, la composición de los hilos individuales puede ser diferente. Es decir, las composiciones de los hilos individuales pueden comprender los mismos componentes en cantidades variables o las composiciones de los hilos individuales pueden comprender diferentes componentes en las mismas cantidades o la composición de los hilos individuales puede comprender diferentes componentes en cantidades variables.

El término "filamento" en el sentido de la presente invención se refiere a una estructura que difiere de las fibras por su longitud de estructura. Por consiguiente, el término "filamento" se entiende que se refiere a fibras sin fin. Se aprecia además que el filamento puede construirse como mono-filamento, bi-filamento o multi-filamentos. Si está presente un bi-filamento o multi-filamento, la composición de los filamentos individuales puede ser sustancialmente la misma. Es decir, las composiciones de los filamentos individuales comprenden sustancialmente los mismos componentes en las mismas cantidades. Alternativamente, la composición de los filamentos individuales puede ser diferente. Es decir, las composiciones de los filamentos individuales pueden comprender los mismos componentes en cantidades variables o las composiciones de los filamentos individuales pueden comprender diferentes componentes en las mismas cantidades o la composición de los filamentos individuales puede comprender diferentes componentes en cantidades variables.

La sección transversal de los filamentos y/o fibras y/o hilos puede tener una gran variedad de formas. Se prefiere que la forma en sección transversal de los filamentos y/o fibras y/o hilos pueda ser redonda, oval o n-gonal, en donde  $n \geq 3$ , por ejemplo  $n$  es 3. Por ejemplo, la forma en sección transversal de los filamentos y/o fibras y/o hilos es redonda, aproximadamente redonda o trilobal. Adicionalmente o alternativamente, la forma en sección transversal de los filamentos y/o fibras y/o hilos puede ser hueca.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "artículo textil" se refiere a un producto producido por métodos tales como por estratificación, fruncido, trenzado, anudado, entrelazado, tejido, crochet o insertado.

Para el propósito de la presente invención, el término "material tejido" se refiere a un artículo o tejido textil producido por tejido, y el término "material no tejido" se refiere a una estructura de hoja plana, flexible y porosa que se produce mediante capas de interconexión o redes de fibras, filamentos o estructuras filamentosas similares a películas.

Una "película" en el sentido de la presente invención es una lámina o capa de material que tiene un espesor medio que es pequeño en comparación con su longitud y ancho. Por ejemplo, el término "película" puede referirse a una lámina o capa de material que tiene un espesor medio de menos de 200  $\mu\text{m}$ , pero más de 1  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con una incorporación preferida de la presente invención, la película es una película transpirable. El término "película transpirable" en el sentido de la presente invención se refiere a una película de polímero que permite el paso de gases y vapor de humedad, por ejemplo, debido a la presencia de microporos. La "transpirabilidad" de una película transpirable se puede medir por su velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR, por sus siglas en inglés), que se especifica en  $\text{g}/(\text{m}^2.\text{día})$ . Por ejemplo, una película de polímero puede considerarse "transpirable" si tiene una WVTR de al menos  $\text{g}/(\text{m}^2.\text{día})$ . La WVTR se puede determinar con un dispositivo de medición Lyssy L80-5000 según ASTM E398.

Cuando se utiliza un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo, "un/una" o "el/la", esto incluye un plural de ese sustantivo, a menos que se especifique otra cosa.

Cuando se utiliza el término "que comprende" en la presente descripción y en las reivindicaciones, éste no excluye otros elementos. Para los propósitos de la presente invención, se considera que el término "que consiste en" es una incorporación preferida del término "que comprende". Si a continuación se define un grupo como comprende al menos un cierto número de incorporaciones, esto también debe entenderse como la descripción de un grupo, que preferiblemente consiste solamente en estas incorporaciones.

Términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se utilizan indistintamente. Esto significa, por ejemplo, que, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, el término "obtenido" no significa que, por ejemplo, una incorporación debe ser obtenida, por ejemplo, a través de la secuencia de pasos que se encuentra después del término "obtenido" aunque dicho entendimiento limitado siempre está incluido por los términos "obtenido" o "definido" como una incorporación preferida.

A continuación se describirán con más detalle las incorporaciones preferidas del procedimiento de la invención para fabricar un material que contiene carbonato de calcio. Debe entenderse que estos detalles e incorporaciones se aplican también al material que contiene carbonato de calcio propiamente dicho, así como al uso de dicho producto en cualquiera de las aplicaciones descritas.

De acuerdo con una incorporación de la invención, el material que contiene carbonato de calcio húmedo de la etapa a) tiene un contenido de humedad de más de 70% en peso, referiblemente de más de 75% en peso y más preferiblemente de más de 80% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo.

De acuerdo con otra incorporación preferida de la invención, el contenido de humedad del material que contiene carbonato de calcio húmedo en la etapa b) se reduce a un contenido de humedad reducido de menos del 60% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo, preferiblemente de menos de 50% en peso, más preferiblemente de menos de 40% en peso e incluso más preferiblemente de menos de 30% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo.

En algunas incorporaciones del procedimiento de la invención, el material que contiene carbonato de calcio húmedo de la etapa a) tiene un contenido de humedad de más del 70% en peso y se reduce en la etapa b) a un contenido de humedad reducido de menos del 60%, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo, preferiblemente de menos de 50% en peso, más preferiblemente de menos de 40% en peso e incluso más preferiblemente de menos de 30% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo. En algunas incorporaciones del procedimiento de la invención, el material que contiene carbonato de calcio húmedo de la etapa a) tiene un contenido de humedad de más del 75% en peso y se reduce en la etapa b) a un contenido de humedad reducido de menos del 60%, con base en el peso del material húmedo que contiene carbonato de calcio,

preferiblemente de menos de 50% en peso, más preferiblemente de menos de 40% en peso e incluso más preferiblemente de menos de 30% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo. En algunas incorporaciones del procedimiento de la invención, el material que contiene carbonato de calcio húmedo de la etapa a) tiene un contenido de humedad de más del 80% en peso y se reduce en la etapa b) hasta un contenido de humedad reducido de menos del 60%, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo, preferiblemente de menos de 50% en peso, más preferiblemente de menos de 40% en peso e incluso más preferiblemente de menos de 30% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo. Puede ser preferido de acuerdo con la presente invención que el contenido de humedad del material que contiene carbonato de calcio húmedo en la etapa b) disminuya por medios mecánicos en una o más etapas en al menos 30%, preferiblemente en al menos 50%, más preferiblemente por al menos 60% y más preferiblemente al menos 70%.

De acuerdo con una incorporación de la invención, el material que contiene carbonato de calcio húmedo se concentra térmicamente en la etapa c) hasta que un contenido de humedad final no superior a 0.5% en peso, más preferiblemente de no más de 0.2% en peso, incluso más preferiblemente de no más del 0.1% en peso y lo más preferido de no más de 0.07% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo.

De acuerdo con otra incorporación preferida de la invención, el material particulado que contiene carbonato de calcio

húmedo de la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en material de carbonato de calcio molido en húmedo, material de carbonato de calcio molido en seco o humedecido, material de carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés) o una mezcla de los materiales de carbonato de calcio anteriores. Además, se ha encontrado de acuerdo con la presente invención que puede ser ventajoso que el material que contiene carbonato de calcio obtenido después de la etapa b) (concentración con medios mecánicos) sea lavada una o más veces con agua desionizada antes de la etapa de secado térmico c) . El lavado puede realizarse diluyendo el material que contiene carbonato de calcio obtenido después de la etapa b) con agua desionizada y retirando de nuevo la cantidad añadida de agua con medios mecánicos. Esta etapa puede llevarse a cabo una vez o dos o más veces.

Se prefiere especialmente de acuerdo con la presente invención que el material que contiene carbonato de calcio obtenido en la etapa c) sea tratado con un agente hidrofobizante, preferiblemente con un agente hidrofobizante seleccionado del grupo de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos que tienen de 6 a 24 átomos de carbono de cadena, más preferiblemente con al menos un ácido graso seleccionado del grupo de ácido esteárico, ácido behénico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido montánico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico y mezclas de los mismos y lo más preferiblemente con ácido caprílico y/o sales de los mismos. El tratamiento con el agente hidrofobizante se lleva a cabo preferiblemente a temperatura elevada de tal manera que el agente hidrofobizante se encuentra en estado líquido o fundido y preferiblemente se

lleva a cabo a una temperatura de al menos 50°C, más preferiblemente de al menos 75°C, incluso más preferiblemente entre 50°C y 200°C y lo más preferiblemente entre 70°C y 110°C. Se contempla de acuerdo con la presente invención que el tratamiento con el agente hidrofobizante se lleve a cabo preferiblemente antes, durante y/o después de la desaglomeración del material que contiene carbonato de calcio, lo más preferiblemente durante la desaglomeración. También puede preferirse llevar a cabo dos etapas de desaglomeración, preferiblemente antes y después del tratamiento hidrófobo.

De acuerdo con otra incorporación de la presente invención, el tratamiento con el agente hidrofobizante se lleva a cabo a temperatura elevada en un dispositivo de tratamiento que puede ser calentado, preferiblemente en un dispositivo mezclador que puede ser calentado, en donde el material que contiene carbonato de calcio recubierto o tratado se retira del dispositivo después del enfriamiento, preferiblemente enfriándose hasta 50°C, preferiblemente a temperatura ambiente (20°C) o inferior. Se ha encontrado sorprendentemente que la eliminación del material tratado después del enfriamiento dentro del dispositivo o mezclador mejora adicionalmente la susceptibilidad a la captación de humedad.

Se puede preferir especialmente de acuerdo con la presente invención concentrar térmicamente el material que contiene carbonato de calcio húmedo en la etapa c) a una temperatura en el rango de 50°C a 200°C en presencia de un agente hidrofobizante hasta un contenido de humedad final de no más

de 0.1% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio.

La cantidad de agente hidrofobizante añadido al material que contiene carbonato de calcio puede estar en el rango de 0.05% en peso a 2.0% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio. Generalmente, cuando el ángulo de contacto con el agua es mayor que 90°, la superficie es "hidrofóbica" en el sentido de la presente solicitud. El ángulo de contacto se puede medir de acuerdo con el método de la gota sésil utilizando un analizador de ángulo de contacto comercial controlado por software. Se pueden usar agua desionizada y ultrafiltrada para las mediciones. Una gota de agua de 5 µl puede depositarse sobre un sustrato horizontal y después del equilibrio los ángulos de contacto se pueden medir utilizando un software basado en vídeo. Dicho sustrato horizontal puede ser un comprimido que se hace con 11.5 g de la muestra correspondiente que se presiona a una tableta, por ejemplo, en una placa de aluminio con un diámetro de 40 mm y una altura de 7 mm, utilizando, por ejemplo, una prensa TP40/20 (Herzog) a 400 kN.

El material particulado inorgánico que se proporciona en la etapa a) tiene preferiblemente un valor de diámetro de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 0.1 a 5 µm, preferiblemente de 0.1 a 2.5 µm, más preferiblemente de 0.1 a 2.0 µm y lo más preferiblemente de 0.3 a 1.8 µm, medido de acuerdo con el método de sedimentación.

De acuerdo con otra incorporación preferida de la invención, los medios mecánicos utilizados para la etapa b) incluyen una o más de una centrífuga, un dispositivo de filtración,

un filtro giratorio de vacío, una prensa de filtro y/o una prensa de tubo y/o en donde la concentración de la etapa c) se lleva a cabo con uno o más de un secador por pulverización y un intercambiador de calor, secador de chorro, horno, secador de compartimiento, secador de vacío, secador de microondas y/o liofilizador.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el método de la invención para fabricar un material que contiene carbonato de calcio se utiliza para reducir la susceptibilidad a la captación de humedad de materiales que contienen carbonato de calcio.

El material que contiene carbonato de calcio de la invención que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención descrito en el presente documento tiene preferiblemente una susceptibilidad a la captación de humedad de menos de 3.0 mg/g, preferiblemente de menos de 1.0 mg/g, incluso más preferiblemente de menos de 0.5 mg/g y aún más preferido de menos de 0.3 mg/g.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el método de la invención para fabricar un material que contiene carbonato de calcio se usa para reducir la porosidad de materiales que contienen carbonato de calcio. Los materiales que contienen carbonato de calcio de la invención con una porosidad reducida o un volumen de poros son específicamente adecuados para ser incorporados como relleno en papel.

Un material de carbonato de calcio especialmente preferido proporcionado de acuerdo con la presente invención puede caracterizarse como un material particulado que tiene un

valor de tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 0.9 a 2.0  $\mu\text{m}$  y que tiene una susceptibilidad a la sorción de humedad de menos de 0.8 mg/g después de tratamiento con un agente hidrofobizante. Además, el material particulado que contiene carbonato de calcio puede tener un volumen de poros específico total inferior a 0.84  $\text{cm}^3/\text{g}$  antes del tratamiento con dicho agente hidrofobizante. Se prefiere especialmente que el material particulado que contiene carbonato de calcio tenga un volumen de poros específico total de menos de a 0.47  $\text{cm}^3/\text{g}$  en el rango de diámetro de poro de 0.004 a 2.4  $\mu\text{m}$  antes del tratamiento con dicho agente hidrofobizante.

De acuerdo con una incorporación preferida, el material particulado que contiene carbonato de calcio de la invención tiene una susceptibilidad a la sorción de humedad de menos de 0.6 mg/g, preferiblemente de menos de 0.5 mg/g y más preferiblemente de menos de 0.3 mg/g después del tratamiento con un agente hidrofobizante. Preferiblemente, el volumen de poros específico total del material en partículas que contiene carbonato de calcio es de menos de 0.83  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente de menos de 0.82  $\text{cm}^3/\text{g}$ , más preferiblemente de menos de 0.81  $\text{cm}^3/\text{g}$  e incluso más preferiblemente de menos de 0.80  $\text{cm}^3/\text{g}$  antes del tratamiento con dicho agente hidrofobizante. Para un rango de diámetro de poro de 0.004 a 2.4  $\mu\text{m}$ , el volumen de poros específico total es preferiblemente menos de 0.46  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente menor que 0.45  $\text{cm}^3/\text{g}$ , más preferiblemente de menos de 0.44  $\text{cm}^3/\text{g}$  e incluso más preferiblemente de menos de 0.40  $\text{cm}^3/\text{g}$  antes del tratamiento con dicho agente hidrofobizante. El volumen de poros específico total en el rango de diámetros de poro de 0.004 a 2.4  $\mu\text{m}$  describe el volumen de vacío entre partículas del material particulado, mientras que el volumen de poro

específico total sobre el rango de diámetro de poro completo (0.004 a 400  $\mu\text{m}$ ) describe el volumen de vacío del aglomerado y el volumen de vacío entre partículas del material particulado. El volumen de poro específico total especificado en la presente memoria preferiblemente se proporciona para un material particulado que contiene carbonato de calcio que tiene un valor de tamaño de partícula medio en  $d_{50}$  de 1.2 a 1.9  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1.4 a 1.8  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de 1.6 a 1.8  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con otra incorporación de la invención, el material que contiene carbonato de calcio tiene una polidispersidad de tamaño de poro definida por volumen, expresada como ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de 0.9  $\mu\text{m}$  o superior, preferiblemente en el rango de 1.0 a 1.5  $\mu\text{m}$  antes del tratamiento con dicho agente hidrofobizante.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un material polimérico termoplástico que comprende un material polimérico termoplástico, preferiblemente un material de película de poliolefina, más preferiblemente un material de película de polietileno transpirable y el material que contiene carbonato de calcio revestido hidrófobamente de acuerdo con la presente invención. El material polimérico termoplástico comprende preferiblemente el material que contiene carbonato de calcio en una cantidad de 1 a 60% en peso, preferiblemente en una cantidad de 10 a 45% en peso, con base en el material polimérico termoplástico.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un material polimérico termoendurecible que comprende un material polimérico termoendurecible,

preferiblemente un polímero termoendurecible seleccionado entre polímeros termoplásticos, resinas epoxi, poliuretanos, elastómeros, tales como materiales de caucho natural y/o sintético y poliésteres, tal como PET y el material que contiene carbonato de calcio revestido hidrófobamente de acuerdo con la presente invención. El material polimérico termoendurecible de acuerdo con la presente invención comprende el material que contiene carbonato de calcio preferiblemente en una cantidad de 1 a 60% en peso, preferiblemente en una cantidad de 2 a 25% en peso, con base en el material polimérico termoendurecible.

A continuación, se describirán con más detalle las etapas respectivas y las incorporaciones preferidas correspondientes del procedimiento de la invención. Debe entenderse que estos detalles e incorporaciones se aplican también al material que contiene carbonato de calcio propiamente dicho, así como al uso de dicho producto en cualquiera de las aplicaciones descritas.

#### Etapas del procedimiento a)

De acuerdo con la etapa de procedimiento a) se proporciona un material que contiene carbonato de calcio particulado húmedo. En general, dicho material que contiene carbonato de calcio puede ser cualquier fuente de carbonato de calcio y puede ser de origen natural o no natural.

En algunas incorporaciones del procedimiento de la invención, el material que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se selecciona de fuentes de carbonato de calcio natural, que contiene preferiblemente de 50 a 98% en

peso de carbonato de calcio, con base en el peso total de dicho material que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una incorporación, el material que contiene carbonato de calcio contiene al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, incluso más preferiblemente al menos 90% en peso, y lo más preferiblemente de 90 a 98% en peso de carbonato de calcio, con base en el peso total de dicho material que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con otra incorporación, el material que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en mármol, piedra caliza, tiza, dolomita y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una incorporación preferida, el material que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en mármol, piedra caliza, incorporación preferida de la invención, el material que contiene carbonato de calcio húmedo particulado de la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en material de carbonato de calcio molido en húmedo, material de carbonato de calcio molido en seco y humedecido, material de carbonato de calcio precipitado (PCC) o una mezcla de los materiales de carbonato de calcio anteriores.

De acuerdo con otra incorporación preferida de la invención, el material húmedo particulado que contiene carbonato de calcio se selecciona del grupo que consiste en material de carbonato de calcio molido en húmedo, material de carbonato de calcio molido en seco y humedecido o una mezcla de los materiales de carbonato de calcio anteriores.

De acuerdo con otra incorporación preferida de la invención, el material que contiene carbonato de calcio húmedo particulado proporcionado en la etapa a) tiene un valor de diámetro de tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 1 a 100  $\mu\text{m}$ .

En los casos en los cuales el carbonato de calcio es de origen no natural, el carbonato de calcio puede ser carbonato de calcio precipitado (PCC). Un PCC en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación tras una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un medio acuoso o por precipitación de una fuente de calcio y carbonato en agua. Además, el carbonato de calcio precipitado puede ser también el producto de la introducción de sales de calcio y carbonato, cloruro de calcio y carbonato sódico, por ejemplo, en un medio acuoso. El PCC puede ser vaterita, calcita o aragonita. Los PCC se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2 447 213, EP 2 524 898, EP 2 371 766 o la solicitud de patente europea no publicada 12 164 041.1.

De manera conveniente, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se proporciona en forma húmeda en partículas. De acuerdo con la presente invención esto significa que se proporciona una suspensión o suspensión de bajo contenido en sólidos, teniendo dicha suspensión o suspensión un contenido de humedad de más del 65% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo. Esto corresponde a un contenido de sólidos de menos del 35% en peso, con base en el peso del material húmedo que contiene carbonato de calcio. En vista de lo

anterior, el procedimiento de la invención es adecuado para procesar lechadas o suspensiones que contienen carbonato de calcio de bajo contenido en sólidos en un material que contiene carbonato de calcio seco. El material húmedo particulado que contiene carbonato de calcio proporcionado en la etapa a) de acuerdo con una incorporación preferida de la presente invención tiene un contenido de humedad de más de 70% en peso, preferiblemente de más de 75% en peso y más preferiblemente de más de 80% en peso, con base en el peso del material húmedo que contiene carbonato de calcio.

El material que contiene carbonato de calcio puede proporcionarse como un material triturado, por ejemplo, en forma triturada, molida o pre-molida. El material particulado inorgánico que se proporciona en la etapa a) tiene preferiblemente un valor de diámetro de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 0.1 a 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0.1 a 2.5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0.1 a 2.0  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente de 0.3 a 1.8  $\mu\text{m}$ , medido de acuerdo con el método de sedimentación descrito en la presente memoria. Además, el material particulado inorgánico que se proporciona en la etapa a) tiene preferiblemente un corte superior  $d_{98}$  de menos de 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de menos de 5  $\mu\text{m}$ . El residuo de partículas que tienen un diámetro de 45  $\mu\text{m}$  o más, preferiblemente de 20  $\mu\text{m}$  o más, puede alternativamente o adicionalmente ser menor que 3 ppm.

De acuerdo con la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio húmedo particulado no contiene dispersante o una cantidad sub-efectiva de dispersante. Una "cantidad sub-efectiva de dispersante" en el sentido de la presente invención corresponde a una cantidad de dispersante

que no causa ninguna influencia o cambio medible de la viscosidad del material que contiene carbonato de calcio húmedo, es decir, la suspensión que contiene los sólidos de carbonato de calcio. En otras palabras, la viscosidad del material que contiene carbonato de calcio húmedo que contiene una cantidad sub-efectiva de dispersante es sustancialmente la misma que en la ausencia completa de un dispersante. Una cantidad sub-efectiva de dispersante es típicamente menor que aproximadamente 0.05% en peso, con base en el material que contiene carbonato de calcio seco, por ejemplo, menos de aproximadamente 0.02% en peso, menos de aproximadamente 0.01% en peso, con base en el material que contiene carbonato de calcio seco. Un "dispersante" en el sentido de la presente invención es, por ejemplo, un polimetacrilato de sodio, polifosfato sódico y derivados y mezclas de los anteriores.

El material de carbonato de calcio húmedo proporcionado en la etapa a) de acuerdo con el método de la invención se somete a la etapa de reducción mecánica de la humedad b).

#### Etapas del procedimiento b)

De acuerdo con la etapa b) del procedimiento, se reduce el contenido de humedad del material que contiene carbonato de calcio húmedo de la etapa a), en donde se elimina una parte de la materia soluble en agua presente en el material que contiene carbonato de calcio húmedo particulado. La humedad se elimina de acuerdo con la etapa b) con medios mecánicos a una temperatura en el rango entre 0°C y 65°C, preferiblemente a una temperatura en el rango de más de 0°C a 60°C, en una o más etapas en al menos 10% y en cualquier caso a un contenido de humedad reducido de menos de 65% en

peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo. Como se ha expuesto anteriormente en detalle, se requiere según el método de la invención que se consiga una reducción de la humedad de al menos 10% y, adicionalmente, que el contenido de humedad reducido después de la etapa b) sea inferior al 65% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo. La reducción de la humedad con medios mecánicos puede llevarse a cabo con técnicas bien conocidas incluyendo filtración y centrifugación. Las técnicas mecánicas adecuadas incluyen también filtración en vacío, filtración a presión y similares. Los medios mecánicos correspondientes que se pueden usar para la etapa b) incluyen una o más de una centrífuga, un dispositivo de filtración, un filtro de vacío rotativo, una prensa de filtro y/o una prensa de tubo.

La reducción requerida del contenido de humedad en la etapa b) se puede conseguir en una etapa o en varias etapas, por ejemplo, dos, tres o más etapas. Puede resultar especialmente ventajoso utilizar dos o más etapas si una reducción de humedad más significativa, por ejemplo, de al menos 15%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 50%, al menos 60% o al menos 70%, con base en el peso de la fase acuosa del material de carbonato de calcio húmedo se debe conseguir en la etapa b). Se puede preferir que el contenido de humedad del material que contiene carbonato de calcio húmedo en la etapa b) se reduzca a un contenido de humedad reducido de menos del 60% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo, preferiblemente de menos de 50% en peso, más preferiblemente de menos de 40% en peso e incluso más preferiblemente de

menos de 30% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio húmedo.

El rango preferido de temperaturas a aplicadas durante la etapa b) se determina por la capacidad de procesamiento de la humedad (agua) por una parte (más de 0°C requerido) y, por otra parte, debido a la inestabilidad térmica de ciertos iones en la fase acuosa, tal como carbonato de hidrógeno,  $\text{HCO}_3$ .

La "materia soluble en agua" que se elimina por ejemplo por filtración o centrifugación comprende iones. Por consiguiente, la aplicación de la etapa de reducción mecánica de humedad o deshidratación en una extensión especificada o hasta un valor mínimo conduce a un cambio de la proporción original de iones en el agua y sólidos en el agua. Al quitar parte de los iones y mantener el contenido de sólidos originales, la proporción o el porcentaje de la "materia soluble en agua" o los iones se reduce, mientras que la cantidad absoluta de sólidos en la suspensión permanece esencialmente constante. Como se ha expuesto anteriormente, los inventores de la presente invención encontraron que los iones o la materia soluble en agua que están contenidos en la suspensión de carbonato de calcio influyen en las propiedades del producto final. Se supone que tras la concentración térmica de la fase acuosa de la suspensión, dichos iones y la materia soluble en agua experimentan diferentes procedimientos físico-químicos sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio. Estos procedimientos pueden, por ejemplo, tener un impacto sobre la porosidad del material particulado seco y también influyen en el comportamiento de agregación de dichas

partículas debido, por ejemplo, a menos cristalización durante el secado en presencia de materia o iones menos solubles en agua.

En vista de las observaciones anteriores, queda claro que la etapa b) y los límites y/o parámetros definidos en ella son cruciales para el procedimiento de la invención y también para las propiedades del producto obtenible mediante dicho procedimiento.

Etapas del procedimiento c)

El procedimiento de la invención comprende además la etapa de secado c). En dicha etapa de secado, el material de carbonato de calcio húmedo con el contenido de humedad reducido obtenido en la etapa b) se seca para obtener el material que contiene carbonato de calcio que se va a producir.

Durante la etapa de secado c), el material que contiene carbonato de calcio húmedo con el contenido de humedad reducido de la etapa b) se concentra térmicamente a una temperatura en el rango de -100°C a 100°C hasta un contenido de humedad final no superior a 1.0% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio. Si se requiere o se prefiere, la humedad puede eliminarse hasta un contenido de humedad total menor que o igual a 0.5% en peso, más preferiblemente menor que o igual a 0.2% en peso y lo más preferiblemente entre 0.03 y 0.07%, con base en el peso total del material seco. Típicamente, el material de carbonato de calcio húmedo con el contenido de humedad reducido utilizado para la etapa de procedimiento c) de acuerdo con la presente invención tampoco contiene ningún

dispersante o una cantidad sub-efectiva de dispersante. En otras palabras, normalmente no se añade ningún dispersante antes de la etapa de secado c).

Típicamente, la etapa de secado de acuerdo con el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo por cualquier método de secado térmico conocido por el experto en la materia. La etapa de secado se puede llevar a cabo con uno o más de un secador por pulverización y un intercambiador de calor, secador de chorro, horno, secador de compartimiento, secador de vacío, secador de microondas y/o liofilizador.

Según una incorporación, la etapa de secado c) es una etapa de secado por pulverización, en la cual dicha etapa de secado por pulverización se lleva a cabo a una temperatura que varía de 90°C a 130°C y preferiblemente de 100°C a 120°C.

Mediante la etapa de secado c), se obtiene un relleno mineral seco que tiene un contenido de humedad total bajo que es menor o igual a 1.0% en peso, con base en el peso total de dicho relleno mineral seco. De acuerdo con otra incorporación, el relleno mineral seco de la etapa c) tiene un contenido de humedad total inferior o igual a 0.5% en peso y preferiblemente inferior o igual a 0.2% en peso, con base en el peso total de dicho relleno mineral seco. De acuerdo con otra incorporación, el relleno mineral seco de la etapa c) tiene un contenido de humedad total entre 0.01 y 0.15% en peso, preferiblemente entre 0.02 y 0.10% en peso, y más preferiblemente entre 0.03 y 0.07% en peso, con base en el peso total de dicho relleno mineral seco.

El relleno mineral seco obtenido en la etapa c) de acuerdo con un aspecto de la presente invención es un material particulado que tiene un valor de tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 0.9 a 2.0  $\mu\text{m}$  y que tiene un volumen de poro específico total inferior a 0.84  $\text{cm}^3/\text{g}$ . El volumen de poro específico total del material que contiene carbonato de calcio particulado obtenido después de la etapa de secado térmico preferiblemente es menor que 0.83  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente menor que 0.82  $\text{cm}^3/\text{g}$ , más preferiblemente menor que 0.81  $\text{cm}^3/\text{g}$  e incluso más preferiblemente menor que 0.80  $\text{cm}^3/\text{g}$ . El material de relleno mineral con un volumen de poros específico total inferior a 0.84  $\text{cm}^3/\text{g}$  tiene preferiblemente un valor de tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  de 1.2 a 1.9  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1.4 a 1.8  $\mu\text{m}$  y más preferentemente de 1.6 a 1.8  $\mu\text{m}$ . La polidispersidad de tamaño de poro definida por volumen, expresada como ancho total a la mitad del máximo (FWHM) del material que contiene carbonato de calcio particulado, obtenido después de la etapa de secado térmico, es preferiblemente de 0.9  $\mu\text{m}$  o superior y más preferiblemente en el rango de 1.0 a 1.5  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con una incorporación preferida de la invención, el material que contiene carbonato de calcio se desagrega durante el procedimiento de secado, preferiblemente al final del procedimiento de secado y/o durante o después de una etapa de hidrofobización posterior tal como se describe en la presente memoria.

#### Tratamiento con agente hidrofobizante

Se prefiere especialmente de acuerdo con la presente invención que el material que contiene carbonato de calcio obtenido en la etapa c) sea tratado con un agente

hidrofobizante, preferiblemente con un agente hidrofobizante seleccionado del grupo de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos que tienen de 6 a 24 átomos de carbono de cadena, más preferiblemente con al menos un ácido graso seleccionado del grupo de ácido esteárico, ácido behénico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido montánico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico y mezclas de los mismos y lo más preferiblemente con ácido caprílico y/o sales de los mismos. El tratamiento con el agente hidrofobizante se lleva a cabo preferiblemente a temperatura elevada de tal manera que el agente hidrofobizante se encuentra en estado líquido o fundido y preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura de al menos 50°C, más preferiblemente de al menos 75°C, incluso más preferiblemente entre 50°C y 200°C y lo más preferiblemente entre 70°C y 170°C. En algunas incorporaciones adicionales del procedimiento de la invención, la temperatura en la etapa de tratamiento varía de 70°C a 140°C, preferiblemente de 75°C a 130°C, y más preferiblemente de 80°C a 125°C, dependiendo de la elección del material de revestimiento hidrófobo. Preferiblemente, el agente hidrofobizante durante la etapa de tratamiento está en forma líquida fundida. De acuerdo con la presente invención, puede preferirse que el tratamiento con el agente hidrofobizante se lleve a cabo a las temperaturas elevadas anteriormente mencionadas en dispositivo mezclador que puede ser calentado, en donde el material que contiene carbonato de calcio recubierto o tratado se retira del dispositivo después del enfriamiento, preferiblemente enfriándose hasta 50°C, preferiblemente a temperatura ambiente (20°C) o inferior. Se ha encontrado sorprendentemente que la eliminación del material tratado después del enfriamiento dentro del dispositivo o mezclador

mejora adicionalmente la susceptibilidad a la captación de humedad.

Se contempla de acuerdo con la presente invención que el tratamiento con el agente hidrofobizante se lleva a cabo preferiblemente antes, durante y/o después de la desaglomeración del material que contiene carbonato de calcio, lo más preferiblemente durante la desaglomeración. También puede ser preferido de acuerdo con la presente invención llevar a cabo dos etapas de desaglomeración, preferiblemente antes y después del tratamiento hidrófobo. Se encontró que la susceptibilidad a la captación de humedad puede mejorarse adicionalmente llevando a cabo las etapas de desaglomeración.

En algunos casos, la etapa de tratamiento puede llevarse a cabo directamente al final de la etapa de secado. En una incorporación, la etapa de secado c) se lleva a cabo en una unidad de secado que comprende una cámara de secado y el agente hidrofobizante se pone en contacto con el relleno mineral seco por adición de dicho agente a la cámara de secado.

Se asume que las fuerzas de cizallamiento aplicadas durante la fase final del procedimiento de secado y/o durante la aplicación del agente hidrofobizante favorecen la reducción del contenido de humedad total del material que contiene carbonato de calcio.

Por medio de dicha etapa de tratamiento, se forma una capa de tratamiento sobre al menos parte de la superficie del material que contiene el carbonato de calcio obtenido. Dicho agente hidrofobizante utilizado en la etapa de tratamiento

opcional puede ser cualquier agente conocido por el experto en la materia que sea capaz de formar una capa de tratamiento hidrófobo sobre al menos parte de la superficie de un material que contiene carbonato de calcio.

En una incorporación de la presente invención, el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos que tienen de 6 a 24 átomos de carbono en cadena, anhídridos succínicos mono-sustituídos, ésteres de ácido alquil fosfórico, polihidrogensiloxano, polidimetilsiloxano y mezclas de los mismos.

Según otra incorporación de la presente invención, el agente hidrofobizante es un ácido graso que tiene de 6 a 24 átomos de carbono en cadena, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido esteárico, ácido behénico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido montánico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, sales de los mismos y mezclas de los mismos, y más preferiblemente ácido esteárico y/o una sal del mismo.

De acuerdo con otra incorporación de la presente invención, el agente hidrofobizante es un anhídrido alquenilsuccínico.

Según todavía otra incorporación de la presente invención, el agente hidrofobizante es un éster de ácido alquil fosfórico.

Según otra incorporación de la presente invención, el agente hidrofobizante se selecciona entre polihidrogensiloxano, polidimetilsiloxano y mezclas de los mismos.

La cantidad de agente hidrofobizante añadido al material que contiene carbonato de calcio puede estar en el rango de 0.05% en peso a 2.0% en peso, con base en el peso del material que contiene carbonato de calcio.

Mediante el tratamiento con un agente o agentes hidrofobizantes, se obtiene un relleno mineral que tiene una susceptibilidad a la humedad muy baja. Más precisamente, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material particulado que contiene carbonato de calcio de la invención tiene una susceptibilidad a la sorción de humedad de menos de 0.8 mg/g, preferiblemente de menos de 0.6 mg/g, más preferiblemente de menos de 0.5 mg/g y muy preferiblemente de menos de 0.3 mg/g después del tratamiento con un agente hidrofobizante.

El material que contiene carbonato de calcio y su uso

Los inventores descubrieron sorprendentemente que de acuerdo con el procedimiento de la invención, se puede obtener un material que contiene carbonato de calcio que, especialmente cuando se trata con un agente hidrofobizante, proporciona una baja captación de humedad en comparación con métodos convencionales. También la porosidad y compresibilidad del material del material que contiene carbonato de calcio seco se puede ajustar o modificar mediante el procedimiento de la invención.

Tal como ya se ha descrito 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 se expresa en mg de humedad/g absorbida en una muestra tras la exposición a una atmósfera húmeda definida.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el método de la invención para fabricar un material que contiene carbonato de calcio se utiliza para reducir la captación de humedad o la susceptibilidad a la captación de humedad de materiales que contienen carbonato de calcio.

El material que contiene carbonato de calcio de la invención que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención descrito en el presente documento tiene preferiblemente una susceptibilidad a la captación de humedad menor que 3.0 mg/g, preferiblemente menor que 1 mg/g, incluso más preferiblemente menor que 0.5 mg/g y más preferiblemente menos de 0.3 mg/g.

En otra incorporación, el material que contiene carbonato de calcio que puede obtenerse mediante la etapa de tratamiento opcional puede tener una susceptibilidad a la captación de humedad menor o igual a 3.0 mg/g, preferiblemente menor o igual a 2.5 mg/g, y lo más preferiblemente menor que o igual a 2.0 mg/g.

En otra incorporación, el material que contiene carbonato de calcio que se puede obtener mediante la etapa de tratamiento opcional tiene una susceptibilidad a la captación de humedad menor o igual a 0.9 mg/g, preferiblemente menor o igual a 0.8 mg/g, más preferiblemente menor o igual a 0.7 mg/g, y lo más preferiblemente menor o igual a 0.6 mg/g.

En otra incorporación de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio que se puede obtener mediante la etapa de tratamiento opcional tiene una susceptibilidad a la captación de humedad de 0.1 a 0.9 mg/g,

preferiblemente de 0.2 a 0.8 mg/g, y lo más preferiblemente de 0.2 a 0.6 mg/g.

En algunos casos particulares como, por ejemplo, en el caso de áreas superficiales específicas elevadas del material que contiene carbonato de calcio, la susceptibilidad a la captación de humedad puede definirse adecuadamente sobre la base de la superficie específica de dicho producto (denominada como la susceptibilidad normalizada a la captación de humedad).

De acuerdo con una incorporación de la presente invención, dicho material que contiene carbonato de calcio tiene una susceptibilidad normalizada a la captación de humedad inferior o igual a 0.18 mg/m<sup>2</sup>, preferiblemente menor o igual que 0.17 mg/m<sup>2</sup>, más preferiblemente menor o igual que 0.16 mg/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente menor o igual a 0.15 mg/m<sup>2</sup>, basado en la superficie específica de dicho producto medida por el método de nitrógeno BET.

De acuerdo con otra incorporación de la presente invención, dicho material que contiene carbonato de calcio tiene una susceptibilidad normalizada a la captación de humedad de 0.1 a 0.18 mg/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 0.11 a 0.17 mg/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente de 0.12 a 0.16 mg/m<sup>2</sup>, con base en la superficie específica de dicho producto medida por el método de nitrógeno BET.

De acuerdo con otra incorporación de la presente invención, dicho material que contiene carbonato de calcio tiene un área superficial específica que varía de 0.1 a 20.0 m<sup>2</sup>/g y más preferiblemente de 3.0 a 14.0 m<sup>2</sup>/g según se mide por el método de nitrógeno BET.

Mediante el procedimiento de la invención, se puede conseguir un bajo contenido de volátiles total y, en particular, una alta temperatura de inicio volátil.

En una incorporación, el material que contiene carbonato de calcio de acuerdo con la presente invención puede tener una temperatura de inicio volátil de al menos o igual a 200°C, preferiblemente al menos o igual a 230°C, y más preferiblemente al menos o igual a 250°C. Estos valores se refieren asimismo al material que contiene carbonato de calcio seco de la etapa c) del procedimiento de la invención y al producto obtenible mediante la etapa de tratamiento opcional con un agente hidrofobizante.

De acuerdo con la presente invención, se contempla que el material que contiene carbonato de calcio, secado y opcionalmente tratado hidrófobamente, que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención se utiliza como relleno, preferiblemente como relleno en materiales termoplásticos o materiales termoendurecibles. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un material polimérico termoplástico que comprende un material polimérico termoplástico, preferiblemente un material de película de poliolefina, más preferiblemente un material de película de polietileno transpirable, y el material que contiene carbonato de calcio recubierto hidrófobamente de acuerdo con la presente invención. El material polimérico termoplástico comprende preferiblemente el material que contiene carbonato de calcio en una cantidad de 1 a 60% en peso, preferiblemente en una cantidad de 10 a 45% en peso, con base en el material polimérico termoplástico.

De acuerdo con otra incorporación de la presente invención, se proporciona un material polimérico termoendurecible que comprende un material polimérico termoendurecible, preferiblemente un polímero termoendurecible seleccionado entre polímeros termoplásticos, resinas epoxídicas, poliuretanos, elastómeros, tales como materiales de caucho natural y/o sintético y poliésteres, tal como PET y el material que contiene carbonato de calcio revestido hidrófobamente de acuerdo con la presente invención. El material polimérico termoendurecible de acuerdo con la presente invención comprende el material que contiene carbonato de calcio preferiblemente en una cantidad de 1 a 60% en peso, preferiblemente en una cantidad de 2 a 25% en peso, con base en el material polimérico termoendurecible.

El material que contiene carbonato de calcio de la invención puede ser utilizado en una composición polimérica, en la fabricación de papel, recubrimientos de papel, aplicaciones agrícolas, pinturas, adhesivos, selladores, aplicaciones de construcción y/o aplicaciones cosméticas, preferiblemente dicho material que contiene carbonato de calcio se utiliza en una composición polimérica.

Debido a que el material que contiene carbonato de calcio tiene una susceptibilidad baja a la baja captación de humedad, puede utilizarse ventajosamente en recubrimientos de papel para ajustar las propiedades de impresión de un papel revestido. Además, el material que contiene carbonato de calcio también puede ser utilizado en pinturas exteriores y pinturas de baño que pueden conducir a una reducción en el crecimiento de moho en las superficies que se están siendo tratadas con dichas pinturas. Además, la susceptibilidad

baja a la captación de humedad mejora la estabilidad durante el almacenamiento del material de relleno correspondiente.

El uso del material que contiene carbonato de calcio de acuerdo con la presente invención como material de relleno en aplicaciones poliméricas puede tener una ventaja particular. Durante el procesamiento de materiales plásticos que contienen rellenos cualquier humedad que se está añadiendo junto con el relleno al material plástico puede tener efectos no deseados ya que la humedad puede evaporarse durante el procesamiento del material plástico, por ejemplo, durante la extrusión por fusión o el soplado por fusión. En otras palabras, un mayor contenido de humedad total del material de relleno puede afectar la calidad del producto plástico resultante. Por ejemplo, dicho relleno puede ser utilizado en polímeros termoplásticos, tales como cloruro de polivinilo, poliolefinas y poliestireno que pueden permitir una mayor carga de relleno en comparación con rellenos de carbonato de calcio convencionales.

Además, el material que contiene carbonato de calcio también se puede ser utilizado en revestimientos poliméricos que pueden aplicarse sobre la superficie de artículos poliméricos, tales como láminas, con el fin de aumentar la hidrofobicidad (por ejemplo, reflejada por un ángulo de contacto incrementado medido contra el agua) de dicha superficie.

Según otra incorporación, el material termoplástico es una poliolefina, cloruro de polivinilo o poliestireno. Dicha poliolefina puede ser un polietileno o polipropileno. Según

aún otra incorporación, el material polimérico es cloruro de polivinilo o poliestireno.

Los materiales termoplásticos adecuados para la presente invención comprenden además sin limitarse a:

a) Polímeros de olefinas y diolefinas, por ejemplo polietilenos (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), polipropileno, poliisobutileno, poli-4-metilpenteno-1, polibutadieno, poliisopreno, policicloocteno, así como copolímeros aleatorios o en bloque, tales como copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-metilpenteno, copolímeros de etileno-octeno, polipropileno-polietileno (EP), EPM, EPDM, etileno-vinilacetato (EVA) y copolímeros de etileno-éster acrílico,

b) Poliestireno, polimetilestireno, copolímeros de estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS) y su polímero hidrogenado (SEBS), estireno-isopreno, estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-butadieno-acrilonitrilo (ABS), estireno-acrilonitrilo-acrilato (ASA), estireno-anhídrido maleico y polímeros injertados, por ejemplo, butadieno injertado con estireno, SBS injertado con anhídrido maleico o polímeros injertados a partir de metilmetacrilato, estireno-butadieno y ABS(MABS),

c) Polímeros que contienen halógeno tales como polivinilcloruro, policloropreno, polivinilidencloruro, polietileno clorado o politetrafluoroetileno,

d) Polímeros de ésteres insaturados tales como poliacrilatos, o polimetacrilatos, por ejemplo, polimetilmetacrilato, poliacrilonitrilo, poliacrilamida, poli (butil acrilato),

- e) Polímeros derivados de alcoholes insaturados tales como poli (alcohol vinílico), poli (vinil acetato) o butiral de polivinilo (PVB),
- f) Poliacetales, por ejemplo polioximetileno y copolímeros de los mismos;
- g) Polifenileno óxido así como mezclas de poliestireno o poliamida del mismo,
- h) Poliuretanos (PU, en particular poliuretanos lineales (TPU),
- i) Poliamidas (PA), tales como PA-6, PA-6.6, PA-6.10, PA-4.6, PA-4.10, PA-6.12, PA-12.12, PA-11, PA-12 así como poliamidas parcialmente aromáticas (por ejemplo, poliftalamidas),
- j) Poliimidaz, poliamidimidaz, polieterimidaz, policetonas, polisulfonas, polietersulfonas, y polifenilensulfidas,
- k) Politereftalato de etileno (PET), politereftalato de butileno (PBT), politereftalato de polipropileno, naftalato de polietileno,
- l) Policarbonatos,
- m) Derivados de celulosa, tales como nitrato de celulosa, acetato de celulosa o propionato de celulosa,
- n) Polímeros parcial o totalmente biobasados derivados de fuentes de biomasa renovables, tales como grasas y aceites vegetales, almidón de maíz, almidón de guisantes, o microbiota, biopolímeros alifáticos, tales como polihidroxialcanoatos (PHA), polihidroxiбутirato (PHB),

polihidroxivalerato (PHV), polihidroxihexanoato (PHH), o poliésteres tales como ácido poliláctico (PLA),

o) Mezclas, mixturas, aleaciones y combinaciones que comprenden al menos uno de los polímeros anteriores.

De acuerdo con una incorporación, el polímero termoplástico es una poliolefina seleccionada del grupo de homopolímeros y/o copolímeros de polietileno, homopolímeros y/o copolímeros de polipropileno, homopolímeros y/o copolímeros de polibutileno, o mezclas de los mismos. Se puede preferir que el polímero termoplástico sea seleccionado del grupo que consiste en polietilenos, polipropilenos, polibutilenos o mezclas de los mismos, en donde el material polimérico es preferiblemente un polietileno, por ejemplo un polietileno de baja densidad (LDPE) y/o un polietileno con densidad lineal baja (LLDPE) y/o un polietileno de muy baja densidad (VLDPE). El LDPE puede tener una densidad que oscila entre 0.910 y 0.940 g/cm<sup>3</sup>, el LLDPE puede tener una densidad que oscila entre 0.915 a 0.925 g/cm<sup>3</sup> y/o el VLDPE puede tener una densidad que oscila entre 0.880 y 0.915 g/cm<sup>3</sup>.

El material polimérico de la presente invención puede utilizarse en una serie de procedimientos que incluyen la fabricación de películas sopladas, láminas o perfiles de tubos, en procedimientos tales como la extrusión de tubos, perfiles, cables, fibras o similares, y en el moldeo por compresión, moldeo por inyección, termoformado, moldeo por soplado, moldeo por rotación, etc.

A este sentido, dicho material polimérico puede ser utilizado directamente en la fabricación de artículos poliméricos. Por lo tanto, en una incorporación de la

presente invención, el material polimérico (termoplástico o termoendurecible) comprende el material que contiene carbonato de calcio en una cantidad de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 45% en peso y lo más preferiblemente de 10 a 40% en peso, con base en el peso total del material polimérico.

En una incorporación alternativa, el material polimérico termoplástico puede usarse como una mezcla maestra.

El término "mezcla maestra" se refiere a una composición que tiene una concentración del material que contiene carbonato de calcio que es más alta que la concentración en el material polimérico utilizado para preparar el producto de aplicación final. Es decir, la mezcla maestra se diluye adicionalmente para obtener un material polimérico que sea adecuado para preparar el producto de aplicación final.

Por ejemplo, un material polimérico de acuerdo con la presente invención adecuado para ser utilizado como una mezcla maestra comprende el material que contiene carbonato de calcio en una cantidad de 50 a 95% en peso, preferiblemente de 60 a 95% en peso, y más preferiblemente de 70 a 95% en peso, con base en el peso total del material polimérico.

El material o polimérico o composición opcionalmente puede comprender uno o más aditivos que son bien conocidos por la persona versada en la materia. Estos aditivos comprenden, sin estar limitados a, absorbentes de rayos UV, estabilizadores de luz, estabilizadores de procesamiento, antioxidantes, estabilizadores de calor, agentes de nucleación, desactivadores de metal, modificadores de

impacto, plastificantes, lubricantes, modificadores de reología, auxiliares de procesamiento, pigmentos, colorantes, iluminadores ópticos, antimicrobianos, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, agentes de acoplamiento, dispersantes, compatibilizadores, eliminadores de oxígeno, eliminadores de ácido, marcadores, agentes anti-empañamiento, modificadores de superficie, retardadores de llama, agentes de soplado, supresores de humo, agentes de refuerzo tales como fibras de vidrio, fibras de carbono y/o burbujas de vidrio, o mezclas de los aditivos anteriores.

Los productos poliméricos o composiciones poliméricas de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse mediante cualquier procedimiento conocido por la persona versada en la materia.

En la técnica, se conocen muchos procedimientos para la fabricación de productos poliméricos. Estos procedimientos incluyen, sin estar limitados a, técnicas de procesamiento por fusión, por ejemplo, extrusión de perfil (para tuberías, láminas y láminas huecas), extrusión de cables, extrusión de películas (películas proyectadas y películas sopladas), moldeo (por ejemplo moldeo por inyección, moldeo por soplado y termoformado), hilado de fibras (por ejemplo, hilado en estado fundido, hilado en húmedo, hilado en seco y fibras estructurales), co-amasado y pultrusión. Los artículos finales pueden proporcionar estructuras monocapa o multicapa.

Se apreciará que los filamentos y/o las fibras y/o los hilos de acuerdo con la presente invención se pueden preparar por medio de todas las técnicas conocidas en la técnica utilizadas para preparar tales filamentos y/o fibras y/o hilos. Por ejemplo, los filamentos y/o las fibras y/o hilos

de la presente invención se pueden preparar por el bien conocido procedimiento de soplado por fusión, procedimiento de unido por hilado o producción de fibras cortadas.

De acuerdo con la tecnología conocida, como el hilado de filamentos continuos para hilo o fibra cortada, y procedimientos no tejidos tales como la producción por unión por hilado y la producción por soplado por fusión, las fibras y filamentos pueden formarse por extrusión del polímero fundido a través de pequeños orificios. En general, las fibras o filamentos formados de esta manera son extraídos o alargados para inducir la orientación molecular y afectar a la cristalinidad, dando como resultado una reducción del diámetro y una mejora en las propiedades físicas.

Fusionado por hilado es un término genérico que describe la fabricación de materiales no tejidos directamente a partir de composiciones poliméricas termoplásticas. Abarca 2 procedimientos (colocado por hilado y soplado por fusión) y la combinación de ambos. En este procedimiento se funden los gránulos de polímero y se extruye el polímero fundido a través de un conjunto de hilador que crea una pluralidad de filamentos poliméricos continuos. A continuación los hilos se tiemplan y se extraen y se recogen para formar una banda no tejida. Algunas temperaturas restantes pueden hacer que los filamentos se adhieran entre sí, pero esto no puede considerarse como el método principal de unión. Existen varios métodos disponibles para formar la banda recolectada de filamentos continuos en un producto útil mediante una etapa de unión, la cual incluye, pero no se limita a calandrado, hidroligado, unión con agujas y/o unión por

medio de productos químicos o adhesivos. El hidroligado, también conocido como hidroenmarañado, es un procedimiento que emplea chorros de agua de alta presión para enredar las fibras en una tela suelta, creando así una tela unida entre sí por fuerzas de fricción entre dichas fibras.

El procedimiento de colocación por hilado (también conocido como unión por hilado) tiene la ventaja de dar a los no tejidos una mayor resistencia. La coextrusión de los segundos componentes se utiliza en varios procedimientos de colocación por hilado, usualmente para proporcionar propiedades adicionales o potenciales de unión. En la formación de una banda soplada por fusión, los polímeros de baja viscosidad son extruídos en una corriente de aire de alta velocidad al salir del hilador. Esto dispersa la masa fundida, la solidifica y la descompone en una banda fibrosa.

Es conocida por las personas versadas en la materia la combinación de procedimientos o de las telas de diferentes procedimientos para producir telas compuestas que poseen ciertas características deseables. Ejemplos de esto son la combinación de unión por hilado y soplado por fusión para producir un tejido laminado que se conoce mejor como SMS, destinado a representar dos capas externas de tejido de tejido unido por hilado y una capa interna de tejido fundido por soplado. Adicionalmente, uno o ambos de estos procedimientos pueden combinarse en cualquier configuración con un procedimiento de cardado de fibras cortadas o tejidos unidos que resultan de un proceso de cardado de fibras cortadas no tejidas. En dichos tejidos laminados descritos, las capas son generalmente al menos parcialmente consolidadas mediante una etapa de unión.

Los procedimientos son bien conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente para producir tejidos unidos por hilado. Los dos procesos típicos se conocen como el proceso de Lurgi y el proceso de Reifenhauser. El proceso de Lurgi se basa en la extrusión del polímero fundido a través de los orificios del hilador seguidos por los filamentos extruidos recién formados que se extinguen con aire y se extraen por succión a través de tubos Venturi. Después de la formación, los filamentos se desembolsan sobre una banda transportadora para formar una banda no tejida. El proceso de Reifenhauser difiere del proceso de Lurgi en cuanto a que el área de enfriamiento para los filamentos se sella y la corriente de aire templado se acelera, induciendo así un arrastre más efectivo de los filamentos en la corriente de aire.

Se aprecia que las películas y/o las películas transpirables de acuerdo con la presente invención pueden prepararse por medio de todas las técnicas conocidas en la técnica utilizadas para preparar dichas películas. Por ejemplo, las películas de la presente invención se pueden preparar mediante las técnicas bien conocidas usadas para preparar películas estiradas u orientadas, y preferiblemente películas de revestimiento por extrusión, películas sopladas, películas sopladas técnicas, mono cinta, películas moldeadas y similares.

El material particulado que contiene carbonato de calcio tratado hidrófobamente de acuerdo con la presente invención puede usarse como relleno en la fabricación de un producto polimérico, preferiblemente un producto polimérico que se selecciona de una mezcla maestra, una fibra, preferiblemente una fibra cortada o fibra de alfombrilla, un filamento, un

hilo, un material tejido, un material no tejido, una película, preferiblemente una película soplada o una película transpirable, un perfil, un cable y un producto moldeado.

De acuerdo con una incorporación de la presente invención, la composición polimérica o producto polímero que puede ser obtenido por medio del procedimiento de la invención se puede utilizar ventajosamente para la preparación de diversos artículos conformados para aplicaciones de plástico. Ejemplos incluyen empaques flexibles para aplicaciones industriales y de consumo, incluyendo papel en rodillos, bolsas, bolsos, etiquetas, envolturas, revestimientos, mangas retráctiles y películas elásticas; empaques rígidos para aplicaciones industriales y de consumo, incluidas botellas de plástico, vasos y recipientes; materiales de construcción, incluidas tuberías y conductos, revestimientos y perfiles, aislantes, sellos y juntas, geotextiles; materiales para la agricultura y la horticultura, incluidos los materiales de invernadero, las películas de mantillo, túnel, silos, envoltorios de pacas, cajas y cajones de embalaje; aplicaciones de transporte y automotrices incluyendo piezas interiores, tales como paneles de instrumentos y puertas, consolas, pilares y asientos; piezas exteriores, tales como parachoques delanteros, guardabarros, plataformas traseras así como aplicaciones para debajo del capó incluyendo conductos de aire, colectores de admisión de aire, radiadores y mangueras de enfriamiento; aplicaciones eléctricas y electrónicas, incluyendo reproductores de CD, sistemas de DVD, computadores personales y televisores, cuadernos, tabletas, teléfonos inteligentes, cocinas, refrigeradores y congeladores, lavadoras, lavaplatos,

herramientas y equipos de oficina; aplicaciones médicas y de salud, incluidas las gorras desechables, batas, máscaras, trajes de fregado y cubiertas de calzado, cortinas, envolturas y paquetes, esponjas, apósitos y toallitas, ropa de cama, batas de control de contaminación, batas de examen, batas de laboratorio, dispositivos médicos; productos para el cuidado personal incluyendo productos de higiene absorbente (AHP, por sus siglas en inglés), pañales para bebés, productos de higiene femenina y productos de incontinencia para adultos, toallitas, productos para el cuidado de la piel, tiras depilatorias; productos para el hogar y muebles, incluidos materiales compuestos de madera, láminas decorativas, revestimientos para suelos, suelos, artículos de cocina, limpiadores, cuidado de mascotas, artículos de césped y jardín; juguetes, artículos deportivos y de ocio, incluyendo casas de juguete, kits de construcción, vehículos de juego, dispositivos deportivos y de fitness, zapatos, prendas de vestir y ropa deportiva, equipo de seguridad (cascos, rodilleras), equipamiento deportivo y maletas.

Finalmente, el material de carbonato de calcio de la invención con porosidad total reducida puede utilizarse ventajosamente como un relleno en papel. En este contexto, se indica que una menor porosidad del material de relleno conduce un aumento de brillo y suavidad.

### **Ejemplos**

El alcance y el interés de la invención se pueden comprender mejor a partir de los siguientes ejemplos que pretenden ilustrar incorporaciones de la presente invención. Sin

embargo, no deben ser interpretadas como una limitación al alcance de las reivindicaciones de ninguna manera.

#### Distribución de tamaño de partícula

El tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  tal como se utiliza en el presente documento es determinado con base en las mediciones hechas utilizando un instrumento Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la materia y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño de partícula de rellenos y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0.1% en peso de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Las muestras se dispersan utilizando un agitador de alta velocidad y la supersónica. Las muestras hidrofobizadas tienen que calentarse primero a 400°C durante 5 horas en un horno para eliminar el recubrimiento hidrófobo.

#### Área de superficie específica de un material BET

De acuerdo con la presente invención, se determina la superficie específica (expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) de un relleno mineral utilizando el método BET (utilizando nitrógeno como gas adsorbente), que es bien conocido por el experto en la materia (ISO 9277:1995). La superficie total (en  $\text{m}^2$ ) de del relleno mineral puede obtenerse multiplicando la superficie específica (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y la masa (en g) del relleno mineral.

#### Susceptibilidad a la captación de humedad

La susceptibilidad a la captación de humedad de un material de acuerdo con la presente invención puede determinarse 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  $+23^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Con este fin, la muestra se mantiene primero en una atmósfera de humedad relativa del 10% durante 2.5 horas, después la atmósfera se cambia a 85% de humedad relativa, en la cual la muestra se mantiene durante otras 2.5 horas. A continuación se utiliza el aumento de peso entre 10 y 85% de humedad relativa para calcular la captación de humedad en mg de humedad/g de la muestra. La susceptibilidad a la captación de humedad en mg/g dividida por el área superficial específica en  $\text{m}^2$  (método BET) corresponde a la "susceptibilidad normalizada a la captación de humedad" expresada en  $\text{mg}/\text{m}^2$  de la muestra.

#### Contenido de humedad total

El contenido de humedad total del relleno se mide de acuerdo con el método de titulación coulométrico de Karl Fischer, desorbiendo la humedad en un horno a  $220^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos y haciéndolo pasar continuamente en un coulómetro KF (Titulador KF Coulométrico C3 Mettler Toledo, combinado con el horno Mettler DO 0337) usando nitrógeno seco a 100 ml/min durante 10 minutos. Se debe registrar una curva de calibración utilizando agua y se debe tener en cuenta un espacio en blanco de 10 minutos de flujo de nitrógeno sin una muestra.

#### Prueba de Porosimetría

La porosidad o volumen de poro se mide usando un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV 9500 que tiene una presión máxima aplicada de mercurio de 414 MPa (60.000 psi). El tiempo de equilibrado utilizado a cada presión es de 60 segundos. Aproximadamente 0.3 g de material de muestra se sella en un penetrómetro de polvo de cámara de  $5\text{ cm}^3$  para

análisis. La presión máxima aplicada de mercurio fue de 414 MPa, equivalente a un diámetro de garganta de Laplace de 0,004  $\mu\text{m}$ . Los datos se corrigen para la expansión del penetrómetro de compresión de mercurio y la compresión del material de muestra utilizando un software Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. y Ridgway, C.J., "Estructura de Espacio Vacío de Esferas de Polímero Comprimibles y Formulaciones Consolidadas de Recubrimiento de Papel de Carbonato de Calcio", Investigación Química Industrial y de Ingeniería, 35 (5), 1996, páginas 753 a 1764). La porosidad de las muestras se mide en forma de polvo, en donde la muestra tiene un contenido de humedad no superior al 1.0% en peso, con base en el peso de la muestra a medir. Tomando la primera derivada de las curvas de intrusión acumulativas, se reveló la distribución de tamaños de poros basados en el diámetro de Laplace equivalente, incluyendo inevitablemente la protección de poros. El FWHM se calcula a partir de la curva de distribución del tamaño de poro.

#### Contenido de cenizas

La prueba de contenido en ceniza se realizó quemando de 5 a 30 g de la composición polimérica correspondiente a 570°C durante 120 minutos.

#### Valor de presión del filtro (FPV, por sus siglas en inglés)

La prueba de presión de filtro se realizó en una Prueba de Filtro de Presión disponible comercialmente de Collin Línea FT-E20T-IS. El método de prueba se realizó de acuerdo con la norma europea EN 13900-5 con cada una de las composiciones poliméricas correspondientes (16 g de carbonato de calcio

eficaz por 200 g de muestra final, diluyente: LLDPE ExxonMobil LL 1001 VX) utilizando un filtro de 14 µm de tipo 30 (GKD Gebr. Kufferath AG, Düren, Alemania), en donde no se utilizó una bomba de fusión, se mantuvo la velocidad del extrusor a 100 rpm y en donde la temperatura de fusión fue de 225 a 230°C (ajuste de temperatura: 190°C/230°C/230°C/230°C).

#### Simulación de extrusión

La simulación de extrusión fue desarrollada para evaluar la dispersión mineral en una composición polimérica. El equipo de prueba y las condiciones son las mismas que para la prueba del valor de la presión de filtración. Cada una de la composición polimérica correspondiente (215 g de carbonato de calcio eficaz por 400 g de la muestra final, diluyente: LLDPE ExxonMobil LL 1001 VX) se midió usando un filtro de 25 µm de tipo 30 (GKD Gebr. Kufferath AG, Düren, Alemania). Los resultados se expresan en bar y se pueden calcular restando la presión final de fusión (determinada después de 5 minutos de purga con material polimérico puro) a partir de la presión inicial de la composición polimérica.

#### Evaluación visual de la película transpirable

La evaluación se realiza visualmente durante el procesamiento de la película visual sin ningún medio auxiliar para la ampliación, "ok" significa que no se observan agujeros, ni agujeros de alfiler ni rayas.

#### Velocidad de transmisión del vapor de agua (WVTR)

El valor WVTR de las películas transpirables se midió con un dispositivo de medición Lyssy L80-5000 (PBI-Dansensor A/S, Dinamarca) de acuerdo con ASTM E398.

#### Prueba de presión hidrostática

La prueba de presión hidrostática se ha realizado de acuerdo con un procedimiento que es equivalente al Método de Prueba AATCC 127-2013, WSP 80.6 e ISO 811. Se montó una muestra de película (área de prueba = 10 cm<sup>2</sup>) para formar una cubierta en el depósito de cabecera de la prueba. Esta muestra de película se sometió a una presión de agua estandarizada, aumentada a una velocidad constante hasta que apareciera una filtración en la superficie exterior de la película, o se produjera una explosión de agua como resultado de la falla de la película (gradiente de velocidad de presión = 100 mbar/min (100 hPa/min)). La presión de agua se midió cuando la altura hidrostática de la cabecera llegaba al primer signo de filtración en tres áreas separadas de la muestra de película o cuando se produjo una ráfaga. Los resultados de la altura de la cabecera se registraron en centímetros o milibares de presión de agua sobre la muestra. Un valor más alto indicó mayor resistencia a la penetración de agua. Para las mediciones de la presión hidrostática se utilizó el TEXTTEST FX-3000, Probador de Cabecera Hidrostático (Textest AG, Suiza).

#### **Pruebas No. 1, No. 2 y No. 3**

#### Materiales

Mármol utilizado como material de partida ("mármol")

Mármol de la región de Carrara, Italia, que comprendía 99.6% en peso de  $\text{CaCO}_3$ , 0.35% en peso de silicatos y 0.05% de pirita se utilizó como material de partida. El tamaño de partícula medio en peso  $d_{50}$  fue de aproximadamente 45  $\mu\text{m}$  (medido por tamices). La superficie BET fue menos de 1.0  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### Mármol obtenido después de molienda ("suspensión de mármol")

La "suspensión de mármol", tal como se utiliza para las pruebas descritas a continuación, se produjo moliendo en húmedo el "mármol" especificado anteriormente con base en el peso de carbonato de calcio húmedo, en agua corriente (20° dH) en ausencia de cualquier dispersante en un molino de perlas agitado (perlas de 1 - 3 mm compuestas de dióxido de zirconio) con un volumen de molienda de 4.5  $\text{m}^3$ . La "suspensión de mármol" obtenida contenía material de carbonato de calcio que tenía un diámetro medio en peso  $d_{50}$  de 1.7  $\mu\text{m}$  ( $d_{98}$  8.5  $\mu\text{m}$ ,  $d_{80}$  de 2.6  $\mu\text{m}$ ,  $d_{20}$  de 0.5  $\mu\text{m}$ ). La superficie BET se midió y fue de a 3.8  $\text{m}^2/\text{g}$ . La temperatura durante la molienda aumentó de 22°C±2°C en la entrada del molino a 56°C±5°C a la salida del molino. El contenido de humedad final de la "suspensión de mármol" obtenida después de la molienda fue de 79.6% en peso.

#### **Prueba No. 4**

##### Material de Partida

El "material de partida" utilizado para esta prueba descrita a continuación se produjo por medio de moler en húmedo mármol de Carrara que tenía un diámetro medio en peso  $d_{50}$  de 8.63  $\mu\text{m}$  a un contenido de humedad de 80% en peso de sólidos,

con base en el peso de carbonato de calcio húmedo, en agua corriente (20° dH) en ausencia de cualquier dispersante en un molino Dyno (0.6 a 1.0 mm perlitas Verac). El "material de partida" obtenido contenía material carbonato de calcio que tenía un diámetro medio en peso  $d_{50}$  de 0.7  $\mu\text{m}$ , un valor de diámetro  $d_{75}$  de menos de 1  $\mu\text{m}$  y una superficie específica BET de 7.0  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### **Prueba No. 5**

#### Material de Partida

El "material de partida" utilizado para esta prueba descrita a continuación se produjo por medio de moler en húmedo piedra caliza Omey a un contenido de humedad de 80% en peso de sólidos, con base en el peso de carbonato de calcio húmedo, en agua corriente (20° dH). El "material de partida" obtenido contenía material carbonato de calcio que tenía un diámetro medio en peso  $d_{50}$  de 1.8  $\mu\text{m}$  y una superficie específica BET de 3.1  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### **Pruebas**

#### **Prueba No. 1 (invención)**

La "suspensión de mármol" que tenía un contenido de humedad del 79.6%, con base en el peso del material de carbonato de calcio húmedo, se concentró primero mecánicamente hasta 50% en peso de humedad utilizando una centrífuga. En una segunda etapa, el contenido de material de carbonato de calcio húmedo concentrado mecánicamente se concentró térmicamente hasta un 0.11% en peso de contenido de humedad residual utilizando un secador por pulverización Niro. Mediante el

correspondiente procedimiento se obtuvo un polvo (prueba No. 1).

Con el fin de producir un producto tratado hidrófobamente, se añadieron 500 g del polvo secado por pulverización (prueba No. 1) a un mezclador MTI y la muestra se calentó durante 5 minutos a 120°C y 3000 rpm. A continuación, se introdujo al mezclador (tratamiento A) 0.85% en peso, con base en el peso del polvo secado por pulverización (prueba No. 1), de una mezcla de ácido palmítico y ácido esteárico (molar 2:1) o se introdujo en el mezclador (tratamiento B ) 0.5% en peso, con base en el peso del polvo secado por pulverización (prueba No. 1), de ácido caprílico (ácido octanoico (número de producto 00040, disponible comercialmente de TCI Europe NV, Bélgica) o se introdujo en el mezclador (tratamiento C ) 0.7% en peso, con base en el peso del polvo secado por pulverización (prueba No. 1), de anhídrido alquénilsuccínico (CAS [68784-12-3], concentración >93%). El contenido del mezclador se mezcló a 120°C a una velocidad de agitación de 3000 rpm durante un periodo de 5 minutos.

### **Prueba No. 2 (comparativa)**

La "suspensión de mármol" que tenía un contenido de humedad del 79.6%, con base en el peso del material de carbonato de calcio húmedo, se ajustó mecánicamente hasta 65% en peso de humedad utilizando una centrífuga. En una segunda etapa, el contenido de material de carbonato de calcio húmedo concentrado mecánicamente se concentró térmicamente hasta un 0.09% en peso de contenido de humedad residual utilizando un secador por pulverización Niro. Mediante el correspondiente procedimiento se obtuvo un polvo (prueba No. 2).

Con el fin de producir un producto tratado hidrófobamente, se añadieron 500 g del polvo seco por pulverización (prueba No. 2) a un mezclador MTI y la muestra se calentó durante 5 minutos a 120°C y 3000 rpm. A continuación, se introdujo al mezclador (tratamiento A) 0.85% en peso, con base en el peso del polvo seco por pulverización (prueba No. 2), de una mezcla de ácido palmítico y ácido esteárico (molar 2:1) o se introdujo en el mezclador (tratamiento B ) 0.5% en peso, con base en el peso del polvo seco por pulverización (prueba No. 2), de ácido caprílico (ácido octanoico (número de producto 00040, disponible comercialmente de TCI Europe NV, Bélgica) o se introdujo en el mezclador (tratamiento C ) 0.7% en peso, con base en el peso del polvo seco por pulverización (prueba No. 2), de anhídrido alquénilsuccínico (CAS [68784-12-3], concentración >93%). El contenido del mezclador se mezcló a 120°C a una velocidad de agitación de 3000 rpm durante un periodo de 5 minutos.

**Prueba No. 3 (comparativa)**

La "suspensión de mármol" que tenía un contenido de humedad del 79.6%, con base en el peso del material de carbonato de calcio húmedo, se concentró térmicamente hasta un 0.09% en peso de contenido de humedad residual utilizando un secador por pulverización Niro. Mediante el correspondiente procedimiento se obtuvo un polvo (prueba No. 3).

Con el fin de producir un producto tratado hidrófobamente, se añadieron 500 g del polvo seco por pulverización (prueba No. 3) a un mezclador MTI y la muestra se calentó

durante 5 minutos a 120°C y 3000 rpm. A continuación, se introdujo al mezclador (tratamiento A) 0.85% en peso, con base en el peso del polvo seco por pulverización (prueba No. 3), de una mezcla de ácido palmítico y ácido esteárico (molar 2:1) o se introdujo en el mezclador (tratamiento B ) 0.5% en peso, con base en el peso del polvo seco por pulverización (prueba No. 3), de ácido caprílico (ácido octanoico (número de producto 00040, disponible comercialmente de TCI Europe NV, Bélgica) o se introdujo en el mezclador (tratamiento C ) 0.7% en peso, con base en el peso del polvo seco por pulverización (prueba No. 3), de anhídrido alquénilsuccínico (CAS [68784-12-3], concentración >93%). El contenido del mezclador se mezcló a 120°C a una velocidad de agitación de 3000 rpm durante un periodo de 5 minutos.

### Resultados

Se determinaron el volumen total de poro específico así como la polidispersidad de tamaño de poro definida por volumen, expresada como ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los productos respectivos resultantes de la prueba No. 1 de la prueba No 2 y de la prueba No 3 antes del tratamiento con el agente hidrofobizante y se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1 - Comparación del volumen de poro total y la polidispersidad de tamaño de poro definida por volumen, expresada como ancho total a la mitad del máximo (FWHM) para el "Tratamiento A"

|                     | <b>Prueba No. 3</b> | <b>Prueba No.2</b> | <b>Prueba No. 1</b> |
|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| <b>Contenido de</b> | 80                  | 65                 | 50                  |

|                                                                                                                      |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| humedad antes del tratamiento térmico [% en peso]                                                                    |       |       |       |
| * Volumen total de poros específico de polvo no tratado [cm <sup>3</sup> /g]                                         | 0.918 | 0.844 | 0.794 |
| ** Volumen total de poros específico de polvo no tratado [cm <sup>3</sup> /g]                                        | 0.496 | 0.473 | 0.458 |
| Polidispersidad de tamaño de poro definida por volumen, expresada como ancho total a la mitad del máximo (FWHM) [μm] | 0.79  | 0.90  | 1.16  |

\* Volumen total de poros específico de polvo no tratado para el rango de diámetro de poro de 0.004 a 400.0 μm

\*\* Volumen total de poros específico de polvo no tratado para el rango de diámetro de poro de 0.004 a 2.4 μm

Se determinó la susceptibilidad a la captación de humedad de los productos respectivos resultantes de la prueba No. 1, la prueba No. 2 y la prueba No.3 después del tratamiento con el

agente hidrofobizante y se muestra en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2 - Comparación de la susceptibilidad a la captación de humedad

|                                                                                                                                    | Prueba No. 3 | Prueba No.2 | Prueba No. 1 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| <b>Contenido de humedad antes del tratamiento térmico</b> [% en peso]                                                              | 80           | 65          | 50           |
| <b>Susceptibilidad a la captación de humedad de polvo tratado hidrófobamente</b><br>[mg/g CaCO <sub>3</sub> ]<br><br>Tratamiento A | 0.9758       | 0.4853      | 0.3796       |
| <b>Susceptibilidad a la captación de humedad de polvo tratado hidrófobamente</b><br>[mg/g CaCO <sub>3</sub> ]<br><br>Tratamiento B | 0.7011       | 0.6248      | 0.5051       |
| <b>Susceptibilidad a la captación de humedad de polvo tratado</b>                                                                  | 0.7592       | 0.6300      | 0.5323       |

|                                                                         |  |  |  |
|-------------------------------------------------------------------------|--|--|--|
| <b>hidrófobamente</b><br>[mg/g CaCO <sub>3</sub> ]<br><br>Tratamiento C |  |  |  |
|-------------------------------------------------------------------------|--|--|--|

Para demostrar la correlación entre la concentración de materia soluble en agua o iones en la fase acuosa y las propiedades de sorción de humedad del producto seco, se llevaron a cabo varios experimentos. Durante estos experimentos se comparó la susceptibilidad a la humedad de un material que contenía carbonato de calcio obtenida secando térmicamente una suspensión de bajo contenido en sólidos (comparativa) y obtenida por medio del procedimiento de dos etapas de la invención. Los resultados obtenidos mediante las correspondientes pruebas parecen apoyar claramente el hallazgo sorprendente de los inventores, a saber, que el procedimiento de dos etapas específico reivindicado en la presente invención conduce a diferentes productos que tienen propiedades mejoradas, especialmente un volumen de poro total reducido y una susceptibilidad a la captación de humedad reducida. Los resultados obtenidos se reflejan también en las figuras 1 y 2 que muestran el volumen total de poros de la prueba No. 1, la prueba No. 2 y la prueba No. 3 (figura 1), así como la distribución del volumen de poros de dichas pruebas (figura 2).

**Prueba No. 4 (invención)**

El "material de partida" que tenía un contenido de humedad del 80% en peso, con base en el peso del material de carbonato de calcio húmedo, se concentró primero mecánicamente hasta un 37% en peso de humedad utilizando un equipo de filtro de prensa (entre 2 y 2.5 bar (0.2 MPa y

0.25 MPa)). En una segunda etapa, el contenido de material de carbonato de calcio húmedo concentrado mecánicamente se secó térmicamente hasta un 0.1% en peso de contenido de humedad residual utilizando un horno de secado a una temperatura de 160°C. El producto seco resultante se desaglomeró a continuación en un molino centrífugo ZM200 (agujeros trapezoides de tamiz de 0.2 mm).

Para producir un producto tratado hidrófobamente, se añadieron 1.136 g del producto seco y precalentado (durante la noche en un horno a 160°C) a un Mezclador Lödige L5, el cual estaba precalentado a 150°C. La muestra se mezcló durante 5 minutos a una temperatura de 108°C y a una velocidad de 980 rpm. A continuación, se introdujo al mezclador 1.66% en peso, con base en el peso del producto seco, de una mezcla de ácido palmítico y ácido esteárico (molar 2: 1). El contenido del mezclador se mezcló a 108°C a una velocidad de agitación de 980 rpm durante un periodo de 30 minutos. Después de esto, se dejó enfriar el producto en el mezclador a las temperaturas indicadas en la Tabla 3 antes de retirarlo. Después de otra etapa de desaglomeración en un molino centrífugo ZM200 (agujeros trapezoides de tamiz de 0.2 mm), se midió la susceptibilidad a la captación de humedad del polvo tratado hidrófobamente de 0.2228 mg/g de carbonato de calcio.

**Prueba No. 5 (invención)**

El "material de partida" que tenía un contenido de humedad del 80% en peso, con base en el peso del material de carbonato de calcio húmedo, se concentró primero mecánicamente hasta un 50% en peso de humedad utilizando una centrífuga. En una segunda etapa, el contenido de material

de carbonato de calcio húmedo concentrado mecánicamente se secó térmicamente hasta un 0.1% en peso de contenido de humedad residual utilizando un secador por pulverización.

Para producir un producto tratado hidrófobamente, se precalentaron 1.670 g del producto secado durante la noche en un horno a 160°C. Después se añadió el producto secado y precalentado a un Mezclador Lödige L5, el cual estaba precalentado a una temperatura de 160°C. La muestra se mezcló durante 5 minutos a una temperatura de 160°C y a una velocidad de 980 rpm. A continuación, se introdujo al mezclador 0.73% en peso, con base en el peso del producto secado, de una mezcla de ácido palmítico y ácido esteárico (molar 2: 1). El contenido del mezclador se mezcló a 160°C a una velocidad de agitación de 980 rpm durante un periodo de 30 minutos. Después de esto, se dejó enfriar el producto en el mezclador a las temperaturas indicadas en la Tabla 3 antes de retirarlo. La Tabla 3 también enumera la susceptibilidad a la captación de humedad de los polvos tratados hidrófobamente.

Tabla 3: Temperaturas de enfriamiento y susceptibilidad a la captación de humedad de los productos respectivos

| Temperatura de enfriamiento de la muestra después del tratamiento a 160°C | Susceptibilidad a la captación de humedad en[mg/g] |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 100°C                                                                     | 0.4423                                             |
| 80°C                                                                      | 0.3901                                             |
| 50°C                                                                      | 0.3481                                             |
| 20°C                                                                      | 0.1715                                             |

### **Productos poliméricos**

**Materiales**

Materiales de carbonato de calcio (CC) seco

**CC1** (comparativo): Carbonato de calcio natural molido, comercialmente disponible de Omya International AG, Suiza ( $d_{50}$ :1.7  $\mu\text{m}$ ;  $d_{98}$ :6  $\mu\text{m}$ ), tratado superficialmente con 1% en peso de ácido esteárico (comercialmente disponible de Sigma-Aldrich, Croda, Estados Unidos de América) con base en el peso total del carbonato de calcio molido.

**CC2** (de la invención): Carbonato de calcio natural molido, producido de acuerdo con la Prueba No. 1, tratado superficialmente con el Tratamiento B.

**CC3** (comparativo) Carbonato de calcio natural molido, producido de acuerdo con la Prueba No. 3, tratado superficialmente con el Tratamiento B.

**CC4** (de la invención): Carbonato de calcio natural triturado, producido de acuerdo con la Prueba No. 1, en donde el tratamiento superficial se llevó a cabo con 1% en peso, con base en el peso del polvo secado por pulverización (prueba No. 1) de 1% en peso de ácido esteárico (disponible comercialmente de Sigma-Aldrich, Croda, Estados Unidos de América) con base en el peso total del carbonato de calcio molido.

**CC5** (de la invención): Carbonato de calcio natural molido, producido de acuerdo con la Prueba No. 1, tratado superficialmente con el Tratamiento C.

**CC6** (comparativo) Carbonato de calcio natural molido, producido de acuerdo con la Prueba No. 2, tratado superficialmente con el Tratamiento C.

Polímeros termoplásticos

**P1:** LLDPE LL 6101XR (MFR: 20 g/10 min (190°C, 2.16 kg), densidad: 0.924 g/cm<sup>3</sup> de acuerdo con la hoja de datos técnicos), comercialmente disponible de ExxonMobil Chemical de Estados Unidos de América.

**P2:** LLDPE Dowlex 2035 (MFR: 6 g/10 min (190°C, 2.16 kg), densidad: 0.919 g/cm<sup>3</sup> de acuerdo con la hoja de datos técnicos), comercialmente disponible en The Dow Chemical Company de Estados Unidos de América.

**P3:** LDPE Dow SC 7641 (MFR: 2 g/10 min (190°C, 2.16 kg), densidad: 0.923 g/cm<sup>3</sup> de acuerdo con la hoja de datos técnicos), comercialmente disponible de The Dow Chemical Company de Estados Unidos de América.

**Aplicación en polímeros**

Ejemplo 1: Preparación de mezclas maestras en polietileno para películas sopladas

Las mezclas maestras que contienen 25% en peso de LLDPE LL 6101XR (Exxon Mobil) y 75% en peso de CC2 o CC3 fueron preparadas en una mezcladora Buss (PR 46 de Buss AG, Suiza). Las composiciones y contenido de relleno de las mezclas maestras preparadas se encuentran recopilados en la Tabla 4 a continuación. El contenido de relleno preciso fue determinado por el contenido de cenizas. Además, se realizó una prueba de presión de filtro y la prueba de simulación de

extrusión para determinar la calidad de dispersión del producto de material de relleno.

Tabla 4: Composiciones y propiedades de las mezclas maestras

| Mezcla maestra        | Relleno | Contenido de ceniza [% en peso] | FPV en 14 $\mu$ m [bar/g] | Simulación de extrusión [bar] |
|-----------------------|---------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| MB2 (de la invención) | CC2     | 71.0                            | 0.58 (58 kPa/g)           | 11.1 (1.11 MPa)               |
| MB4 (comparativa)     | CC3     | 73.3                            | 0.58 (58 kPa/g)           | 17.1 (1.71 MPa)               |

Los resultados mostrados en la Tabla 4 confirman que se produjeron mezclas maestras de buena calidad.

#### Ejemplo 2 Preparación de compuestos de poliolefina para películas transpirables

Se prepararon continuamente compuestos que contenían 45% en peso de P2, 5% en peso de P3 y 50% en peso de CC4 o CC5 o CC6, respectivamente en una mezcladora Buss (PR46 de Buss AG, Suiza). Las composiciones y contenido de relleno de los compuestos preparados se encuentran recopilados en la Tabla 5 a continuación. El contenido de relleno preciso fue determinado por el contenido de cenizas.

Tabla 5: Compuestos para película transpirable

| Compuesto  | Relleno | Contenido de ceniza [% en peso] |
|------------|---------|---------------------------------|
| CO1 (de la | CC4     | 49.8                            |

|                       |     |      |
|-----------------------|-----|------|
| invención)            |     |      |
| CO2 (de la invención) | CC5 | 49.8 |
| CO5 (comparativo)     | CC6 | 50.2 |

### Ejemplo 3 Preparación de películas transpirables

Las películas transpirables fueron producidas mediante una línea de película piloto fundida por extrusión con una unidad MDO-II integrada (Dr. Collin GmbH, Alemania) Los ajustes de temperatura de la extrusora fueron de 195°C-210°C-230°C-230°C y la velocidad de rotación del extrusor fue de aproximadamente 35 rpm usando los compuestos del Ejemplo 3. La velocidad del rodillo de la unidad de estiramiento fue de 130/130%.

La calidad de película de las películas transpirables obtenidas fue inspeccionada visualmente y se probaron las películas con respecto a su velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR, por sus siglas en inglés) ya su presión hidrostática. Los resultados se muestran en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6: Composiciones y propiedades de películas transpirables preparadas.

| Muestra             | Compuesto | Calidad de película | WVTR [g/m <sup>2</sup> Xdía] | Presión hidrostática [mbar] |
|---------------------|-----------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 2 (de la invención) | CO1       | Ok                  | 3570                         | 393 (39.3 kPa)              |
| 3 (de la invención) | CO2       | Ok                  | 3812                         | 388 (38.8 kPa)              |

|                    |     |    |      |                   |
|--------------------|-----|----|------|-------------------|
| 5<br>(comparativa) | CO3 | Ok | 3650 | 343 (34.3<br>kPa) |
|--------------------|-----|----|------|-------------------|

Los resultados mostrados en la Tabla 6 confirman que las películas transpirables de la invención proporcionan excelente calidad y transpirabilidad.