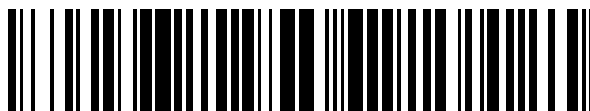


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 628**

51 Int. Cl.:
C09C 1/02 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09162727 .3**
96 Fecha de presentación: **15.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2264108**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2010**

54 Título: **Proceso para la preparación de un carbonato cálcico que reacciona con la superficie aplicando un ácido débil**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.06.2012

73 Titular/es:
Omya Development AG
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:
Gane, Patrick Arthur Charles y
Gerard, Daniel E.

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 382 628 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de un carbonato cálcico que reacciona con la superficie aplicando un ácido débil.

5 La presente invención se refiere al campo técnico de los productos de carbonato cálcico con superficie sometida a reacción basados en carbonato cálcico natural molido (GNCC).

10 En la práctica, el carbonato cálcico se usa en cantidades enormes en las industrias del papel, la pintura, el caucho y el plástico para varias finalidades tales como recubrimientos, sustancias de carga, extendedores y pigmentos para fabricación de papel así como lacas acuosas y pinturas y en el tratamiento del agua, y especialmente como medios para eliminar materiales inorgánicos tales como metales pesados y/o residuos farmacéuticos tales como compuestos policíclicos, colesterol y/o compuestos disruptores endocrinos (EDC).

15 En la última década se ha desarrollado una nueva clase de derivados del carbonato cálcico a la que se hace referencia como "carbonato cálcico con superficie sometida a reacción" y la misma proporciona varias propiedades ventajosas en su aplicación.

20 Un "carbonato cálcico con superficie sometida a reacción" es un material que comprende carbonato cálcico y una sal de calcio, no carbonato, insoluble, al menos parcialmente cristalina, que se extiende desde la superficie de al menos parte del carbonato cálcico. Los iones de calcio que forman dicha sal de calcio, no carbonato, al menos parcialmente cristalina, se originan en gran medida a partir del material de partida de carbonato cálcico que también sirve para formar el núcleo del carbonato cálcico con superficie sometida a reacción.

25 En la técnica se han propuesto varios planteamientos para preparar dichos productos de carbonato cálcico con superficie sometida a reacción.

30 El documento US 6.666.953 B1 se refiere a un pigmento, sustancia de carga o mineral que contiene un carbonato cálcico natural, tratado con uno o más proveedores de iones H_3O^+ , con un pKa menor que 2,5, y CO_2 gaseoso, permitiendo una reducción del peso de papel para un área superficial constante sin pérdida de propiedades físicas cuando el mismo se usa como pigmento o sustancia de carga de recubrimiento para dicho papel.

35 La variante WO 2005/121257 A2 da a conocer un método para producir un pigmento mineral seco caracterizado porque contiene un producto formado *in situ* por la reacción múltiple de un carbonato cálcico con un ácido de moderadamente fuerte a fuerte y con CO_2 gaseoso formado *in situ* y/o de una fuente externa, junto con al menos un compuesto de fórmula R-X.

40 De modo similar, el documento WO 2004/083316 A1 se refiere a pigmentos minerales que contienen un producto formado *in situ* por la reacción doble y/o múltiple entre un carbonato cálcico y el producto o productos de reacción de dicho carbonato con uno o más donadores de iones H_3O^+ de moderadamente fuertes a fuertes y el producto o productos de reacción de dicho carbonato con CO_2 gaseoso formado *in situ* y/o proveniente de una fuente externa, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como silicato de sodio y/o silicato de potasio y/o silicato de litio, preferiblemente tal como silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o potasio, usados en aplicaciones de fabricación de papel, tales como aplicación de sustancias de carga en serie y/o recubrimiento de papel.

45 Las tecnologías anteriores son de especial interés para los expertos ya que proporcionan unos medios para estructurar la superficie y aumentar de manera significativa el área superficial específica del material de partida del GNCC mediante la deposición controlada, sobre el mismo, de una sal de calcio al menos parcialmente cristalina, y de tal manera que la fuente de calcio para este material depositado es el propio mineral de GNCC.

50 Sin embargo, todas ellas implican la utilización de ácidos de moderadamente fuertes a fuertes, caracterizados por un pKa menor que 2,5 cuando se mide a 20 °C. Muchos de los ácidos enumerados como ácidos de moderadamente fuertes a fuertes, útiles, son ácidos minerales, y entre los ácidos preferidos se incluye especialmente el ácido fosfórico.

55 En primer lugar, los expertos siguen estando constantemente interesados en procesos nuevos para preparar materiales de carbonato cálcico con superficie sometida a reacción implementando aductos alternativos, dado que la disponibilidad y el precio de un aducto dado están sujetos a cambios a lo largo del tiempo, incluyendo cambios inesperados que los expertos deben prever.

60 En segundo lugar, en lo que se refiere a los límites de exposición profesional establecidos mediante una cooperación entre el Programa Internacional de Seguridad Química y la Comisión Europea, y especialmente de acuerdo con la Ficha Internacional de Seguridad Química (ICSC) del ácido fosfórico publicada por el Centro Internacional de Información sobre Seguridad y Salud en el Trabajo (CIS), este ácido está asociado a un valor límite umbral (TLV) muy bajo correspondiente a menos de 1 ppm como media ponderada en el tiempo (TWA). Esto implica que deben tomarse

precauciones específicas y a menudo onerosas cuando se implementa este ácido, especialmente a escala industrial. Además, los expertos son conscientes del riesgo de que las normativas que contemplan dicha sustancia de bajo TLV se hagan más estrictas con el paso del tiempo, lo cual podría llegar a imposibilitar su utilización en la práctica.

5 Ante esta situación, sorprendentemente el Solicitante ha descubierto un proceso para preparar un carbonato cálcico con superficie sometida a reacción que presenta un potencial de desarrollo del área superficial específica comparable al carbonato cálcico con superficie sometida a reacción preparado de acuerdo con el documento US 6.666.953 B1, pero evitando la implementación obligatoria de ácidos moderadamente fuertes a fuertes tales como el ácido fosfórico.

10 Este proceso inventivo reside en una selección particular e inesperada de aductos, dosificados siguiendo etapas en un orden específico.

Concretamente, este proceso para preparar un carbonato cálcico con superficie sometida a reacción en un entorno acuoso comprende las siguientes etapas:

15

- a) proporcionar al menos un carbonato cálcico natural molido (GNCC);
- b) proporcionar al menos un ácido hidrosoluble;
- c) proporcionar CO₂ gaseoso;
- d) hacer entrar en contacto dicho GNCC de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ de la etapa c);

20

caracterizado porque:

(i) cada uno de dicho(s) ácido(s) de la etapa b) tiene un pK_a mayor que 2,5 y menor que o igual a 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente formado por la pérdida de este primer hidrógeno disponible capaz de formar sales de calcio hidrosolubles;

25

(ii) después de hacer entrar en contacto dicho(s) ácido(s) con dicho GNCC, se proporciona adicionalmente al menos una sal hidrosoluble, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un pK_a mayor que 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de la sal es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua.

30

Cuando la técnica anterior hace referencia a hacer entrar en contacto carbonato cálcico con un ácido débil, se hace con un objetivo completamente distinto y de acuerdo con procesos que difieren fundamentalmente del proceso de la presente invención.

35 Especialmente, los documentos US 5.584.923, US 5.647.902, US 5.711.799, WO 97/08247 A1 y WO 98/20079 A1, respectivamente, describen carbonatos de calcio que se hacen resistentes a los ácidos para posibilitar su uso como material de carga en la fabricación de papel de neutro a débilmente ácido, y un proceso para producir dichos carbonatos de calcio resistentes a los ácidos. El Solicitante desea destacar que la resistencia a los ácidos se encuentra en total contradicción con el objetivo de la presente invención, en donde el proceso implementa ácido para actuar sobre y liberar iones de calcio del GNCC, que posteriormente sirven para el desarrollo del área superficial.

40

De modo similar, el documento US 5,043,017 se refiere a carbonato de calcio, estabilizado a ácidos mediante la adición de uno de entre un agente quelante de calcio y una base conjugada, tal como hexametáfosfato de sodio, seguido por la adición de un ácido, el cual puede ser un ácido débil. Este documento no solo se refiere, tal como anteriormente, al objetivo de formar carbonato cálcico resistente a ácidos, sino que además subraya la importancia de suministrar el agente quelante de calcio o base conjugada al carbonato cálcico antes del ácido débil.

45

El documento WO 99/02608 A1 describe un método para producir una suspensión (*slurry*) con alto contenido de sólidos, de un carbonato de calcio precipitado resistente a los ácidos, en donde una suspensión (*slurry*) de sólidos se trata con un aditivo químico, tal como aluminato de sodio, para comunicar al carbonato de calcio resistencia a los ácidos.

50

Para completar la información, el Solicitante desea mencionar la solicitud de patente europea no publicada, con número de presentación 07 123 077.5, que se refiere a un proceso para preparar carbonato cálcico con superficie sometida a reacción basado en PCC.

55

Así, la técnica anterior no parece decir nada sobre métodos económicos para preparar materiales de carbonato cálcico con superficie sometida a reacción, de alta área superficial, basados en GNCC, y que a la vez eviten la implementación de ácidos de moderadamente fuertes a fuertes con un pK_a inferior a 2,5 medido a 20 °C, tal como ácido fosfórico.

60 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un proceso para preparar carbonato cálcico con superficie sometida a reacción tal como se describe en la presente Solicitud y se define en las reivindicaciones.

En consecuencia, un objetivo de la presente solicitud es un proceso para preparar un carbonato cálcico con superficie sometida a reacción en un entorno acuoso, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar al menos un carbonato cálcico natural molido (GNCC);
 b) proporcionar al menos un ácido hidrosoluble;
 c) proporcionar CO₂ gaseoso;
 d) hacer entrar en contacto dicho GNCC de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ de la etapa c);

caracterizado porque:

- 10 (i) cada uno de dicho(s) ácido(s) de la etapa b) presenta un pK_a mayor que 2,5 y menor que o igual a 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente formado por la pérdida de este primer hidrógeno disponible capaz de formar sales de calcio hidrosolubles;
 15 (ii) después de hacer entrar en contacto dicho(s) ácido(s) con dicho GNCC, se proporciona adicionalmente al menos una sal hidrosoluble, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un pK_a mayor que 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de la sal es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua.

20 “Carbonato de calcio natural molido” (GNCC) en el sentido de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, mármol, creta o piedra caliza, y se procesa a través de un tratamiento tal como molturación, con o sin coadyuvantes para la misma, cribado y/o fraccionamiento en húmedo y/o seco, por ejemplo, mediante un clasificador ciclónico.

25 A efectos de la presente solicitud, materiales “insolubles en agua” se definen como materiales que, cuando se mezclan con agua desionizada y se filtran en un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,2 µm a 20°C para recuperar el filtrado líquido, proporcionan un material sólido recuperado menor que o igual a 0,1 g después de la evaporación a entre 95 y 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido. Los materiales “hidrosolubles” se definen como materiales que conducen a la recuperación de más de 0,1 g de material sólido recuperado después de la evaporación a entre 95 y 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido.

30 Un “ácido” en el significado de la presente invención se define como un ácido de Bronsted-Lowry, es decir, es un proveedor de iones H₃O⁺. Una “sal ácida” se define como una sal que contiene hidrógeno y que está neutralizada parcialmente por un elemento electropositivo distinto al hidrógeno. Una “sal” se define como un compuesto iónico eléctricamente neutro formado por aniones y cationes.

35 A efectos de la presente solicitud, pK_a es el símbolo que representa la constante de disociación ácida asociada a un hidrógeno ionizable dado en un ácido dado, y es indicativa del grado natural de disociación de este hidrógeno con respecto a este ácido en equilibrio en agua a una temperatura dada. Dichos valores de pKa pueden encontrarse en libros de texto de referencia tales como “Quantitative Chemical Analysis: 3rd Edition”, de Harris, D.C., 1991, W.H. Freeman & Co. (EE.UU.), ISBN 0-7167-2170-8.

40 De acuerdo con la presente invención, un “carbonato cálcico con superficie sometida a reacción” es un material que comprende carbonato cálcico y una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina, de uno o más aniones de dicha sal hidrosoluble del punto (ii) anterior. En una realización preferida, la sal de calcio insoluble se extiende desde la superficie de al menos parte del carbonato cálcico. Los iones de calcio que forman dicha sal de calcio al menos parcialmente cristalina de dicho anión se originan en gran medida a partir del material de partida del carbonato cálcico.
 45 Dichas sales pueden incluir aniones OH⁻ y/o agua de cristalización.

Realizaciones preferidas en relación con la etapa a)

50 En la etapa a) del proceso de la presente invención, se proporciona al menos un carbonato cálcico natural molido (GNCC).

Preferiblemente, dicho GNCC se selecciona del grupo consistente en mármol, creta, calcita, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos.

55 En una realización preferida, dicho GNCC de la etapa a) tiene una mediana del diámetro en peso de 0,01 a 10 µm, y más preferiblemente de 0,5 a 2 µm, medida de acuerdo con el método de medición proporcionado en la sección Ejemplos que figura más adelante.

60 En otra realización preferida, el GNCC se proporciona en forma de una suspensión acuosa de GNCC.

En esta realización preferida, dicha suspensión tiene un pH inferior a 11 y más preferiblemente inferior a 10,5, medido de acuerdo con el método de medición descrito en la sección Ejemplos que figura más adelante.

Preferiblemente, la suspensión acuosa de carbonato cálcico tiene un contenido sólido superior o igual a 10 % en peso, y

más preferiblemente de entre 10 % en peso y 80 % en peso, basándose en el peso de la suspensión. El solicitante desea destacar que en el caso de un contenido muy elevado de sólidos, es necesario disponer de agua suficiente para que tengan lugar las reacciones durante y después de la etapa d). Más preferiblemente, la suspensión acuosa de carbonato cálcico tiene un contenido sólido en el intervalo de 16 % en peso a 60 % en peso, e incluso más preferiblemente en el intervalo de 16 % en peso a 40 % en peso, basándose en el peso de la suspensión.

Además, la suspensión puede estabilizarse mediante la adición de dispersantes. Se pueden usar dispersantes convencionales conocidos por los expertos. El dispersante puede ser aniónico, catiónico o no iónico. Un dispersante preferido es ácido poliacrílico.

Realizaciones preferidas en relación con la etapa b)

La etapa b) del proceso de la presente invención se refiere a la provisión de al menos un ácido hidrosoluble. Cada uno de dicho(s) ácido(s) tiene un pK_a mayor que 2,5 y menor que o igual a 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente formado por la pérdida de este primer hidrógeno disponible capaz de formar sales de calcio hidrosolubles.

En una realización preferida, dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) tienen un pK_a de entre 2,6 y 5.

En una realización más preferida, dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) se seleccionan del grupo consistente en ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico y mezclas de los mismos. En una realización todavía más preferida, dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) se seleccionan del grupo consistente en ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos. En la realización más preferida, dicho ácido hidrosoluble es ácido acético.

Dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) de la etapa b) se dosifican preferiblemente en una cantidad total correspondiente a al menos $1,5 \times 10^{-4}$ mol de átomos de hidrógeno en el ácido/ m^2 del GNCC proporcionado en la etapa a), más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a entre 2×10^{-4} y 12×10^{-4} mol de átomos de hidrógeno en el ácido/ m^2 del GNCC proporcionado en la etapa a), y de la forma más preferente de 3×10^{-4} a 10×10^{-4} mol de átomos de hidrógeno en el ácido/ m^2 del GNCC proporcionado en la etapa a).

Si la sal hidrosoluble que se hace entrar en contacto con dicho GNCC comprende uno o más átomos de hidrógeno, el ácido hidrosoluble de la etapa b) puede dosificarse en una cantidad inferior teniendo en cuenta los moles equivalentes de átomos de hidrógeno de la sal, calculados suponiendo una total disociación del ión hidrógeno, independientemente del pK_a real asociado a los átomos de hidrógeno de la sal. En tal caso, el ácido hidrosoluble se dosificará en una cantidad tal que los moles equivalentes totales de átomos de hidrógeno, basándose en el ácido hidrosoluble y en la sal que contiene hidrógeno, se correspondan con al menos $1,5 \times 10^{-4}$ moles de átomos de hidrógeno en el ácido/ m^2 de GNCC proporcionado en la etapa a), más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a entre 2×10^{-4} y 12×10^{-4} moles de átomos de hidrógeno en el ácido/ m^2 de GNCC proporcionado en la etapa a), y de la forma más preferente de 3×10^{-4} a 10×10^{-4} moles de átomos de hidrógeno en el ácido/ m^2 de GNCC proporcionado en la etapa a).

De manera alternativa, dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) de la etapa b) se dosifican preferiblemente en una cantidad total correspondiente a entre 5 y 40 % en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso en seco de GNCC proporcionado en la etapa a), más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a entre 10 y 30 % en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso en seco de GNCC proporcionado en la etapa a), y de la forma más preferente en una cantidad total correspondiente a entre el 15 y el 25 % en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso en seco de GNCC proporcionado en la etapa a).

Dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) de la etapa b) se proporcionan preferiblemente en forma de una solución acuosa con una concentración de ácido, determinada como el peso de ácido puro equivalente sobre el peso de la solución total, correspondiente a entre un 25 y un 75 %, y más preferiblemente a entre un 40 y un 60 %.

Realizaciones preferidas en relación con la etapa c)

De acuerdo con la etapa c) del proceso de la presente invención, se proporciona CO_2 gaseoso.

El dióxido de carbono requerido puede formarse *in situ* a partir del carbonato como resultado de la entrada en contacto del ácido con GNCC. Como alternativa o de forma adicional, el dióxido de carbono se puede suministrar desde una fuente externa.

Preferiblemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión acuosa durante toda la reacción es, en términos de volumen, tal que la relación (volumen de suspensión):(volumen de CO_2 gaseoso) está entre 1:0,05 y 1:20, incluso más preferiblemente entre 1:0,05 y 1:5.

Realizaciones preferidas en relación con la etapa d)

La etapa d) del proceso de la presente invención se refiere a la entrada en contacto de dicho GNCC de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ de la etapa c).

5 Se prefiere que dicho(s) ácido(s) se adicionen, en una o más etapas, a dicho GNCC.

En caso de que dicho GNCC se adicione a dicho(s) ácido(s), es necesario proceder a adicionar una fracción de dicho GNCC a una fracción de dicho(s) ácido(s), y repetir este proceso adicional hasta que la totalidad de dicho GNCC haya contactado con la totalidad de dicho(s) ácido(s).

10

El tratamiento con ácido y el tratamiento con dióxido de carbono pueden llevarse a cabo de manera simultánea y tiene lugar automáticamente cuando se usa ácido. También es posible realizar en primer lugar un tratamiento con ácido de la invención, seguido por un tratamiento con dióxido de carbono suministrado desde una fuente externa.

15

La adición del ácido al GNCC puede realizarse por goteo o en un solo paso. En caso de una adición por goteo, esta adición tiene lugar preferiblemente en un periodo de tiempo de 10 minutos. Es más preferible adicionar dicho(s) ácido en un solo paso.

Realizaciones preferidas en relación con sal hidrosoluble

20

Después de hacer entrar en contacto dicho(s) ácido(s) de la etapa b) con dicho GNCC de la etapa a) durante la etapa d), se proporciona adicionalmente al menos una sal hidrosoluble, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un pK_a mayor que 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de la sal es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua.

25

El catión de dicha sal hidrosoluble se selecciona preferiblemente del grupo consistente en potasio, sodio, litio y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, dicho catión es sodio. Cabe destacar que, dependiendo de la carga del anión, más de uno de dichos cationes pueden estar presentes para proporcionar un compuesto iónico eléctricamente neutro.

30

El anión de dicha sal hidrosoluble se selecciona preferiblemente del grupo consistente en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, oxalato, silicato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. En una realización más preferida, dicho anión se selecciona del grupo consistente en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. En la realización más preferida, dicho anión se selecciona del grupo consistente en dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos.

35

Dicho anión de dicha(s) sal(es) hidrosoluble(s) se dosifica preferiblemente en una cantidad total correspondiente a al menos 5×10^{-5} mol de anión/m² de GNCC proporcionado en la etapa a). Más preferiblemente, dicho anión de dicha(s) sal(es) hidrosoluble(s) se dosifica en una cantidad total correspondiente a entre 5×10^{-5} y 50×10^{-5} moles de anión/m² de GNCC proporcionado en la etapa a), e incluso más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a entre 10×10^{-5} y 30×10^{-5} moles de anión/m² de GNCC proporcionado en la etapa a).

40

La adición de la sal hidrosoluble puede realizarse por goteo o en un solo paso. En caso de una adición por goteo, esta adición tiene lugar preferiblemente en un periodo de tiempo de 10 minutos. Es más preferible adicionar dicha sal en un solo paso.

45

Entorno de la reacción

La etapa d) y la adición de dicha sal hidrosoluble preferiblemente tienen lugar en un reactor agitado en condiciones de agitación tales que se desarrolla un flujo esencialmente laminar.

50

La etapa d) y la adición de dicha sal hidrosoluble preferiblemente tienen lugar en un entorno acuoso con una temperatura superior a 50 °C y preferiblemente superior a 60 °C.

55

Producto obtenido del proceso

Tras la adición de dicha por lo menos una sal hidrosoluble, el pH de la suspensión acuosa, medido a 20 °C, habitualmente puede alcanzar un valor superior a 6,0, preferiblemente superior a 6,5, más preferiblemente superior a 7,0, incluso más preferiblemente superior a 7,5. En otras palabras, se obtiene un carbonato cálcico con superficie sometida a reacción en forma de una suspensión acuosa con un pH superior a 6,0, preferiblemente superior a 6,5, más preferiblemente superior a 7,0, incluso más preferiblemente superior a 7,5. Si se permite que la suspensión acuosa alcance el equilibrio, el pH habitualmente es superior a 7. Se puede ajustar un pH superior a 6,0 sin adicionar una base cuando se continúa agitando la suspensión acuosa durante un periodo de tiempo suficiente, preferiblemente entre 1 y

60

10 horas, más preferiblemente entre 1 y 5 horas.

5 De forma alternativa, antes de alcanzar un estado de equilibrio, el cual se produce con un pH superior a 7, el pH de la suspensión acuosa se puede aumentar hasta un valor superior a 6 adicionando una base tras el tratamiento con dióxido de carbono. Se puede usar cualquier base convencional tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

10 La suspensión obtenida de carbonato cálcico con superficie sometida a reacción puede concentrarse, opcionalmente hasta el punto de obtener un producto de carbonato cálcico seco con superficie sometida a reacción. Si la suspensión acuosa anteriormente descrita se deshidrata, el carbonato cálcico obtenido con superficie sometida a reacción, sólido (es decir, que contenga suficientemente poca agua como para no presentarse en forma fluida, o incluso sin agua) puede presentarse en forma de una torta, gránulos o un polvo. Este producto sólido se puede tratar adicionalmente con ácidos grasos o con otros agentes hidrofobizantes/oleofilizantes. Este producto sólido se puede lavar con agua.

15 Así, se obtiene una suspensión de carbonato cálcico con superficie sometida a reacción, en la que dicho carbonato cálcico con superficie sometida a reacción comprende una sal de calcio insoluble, de forma preferente al menos parcialmente cristalina, de anión(es) de dicha por lo menos una sal hidrosoluble, que preferiblemente se extiende a partir de la superficie de al menos parte del carbonato cálcico; proporcionado en la etapa a).

20 Según un aspecto, el carbonato cálcico con superficie sometida a reacción obtenido mediante el proceso de la invención tiene un área superficial específica de más de 20 m²/g, por ejemplo 20 m²/g a 200 m²/g, más preferiblemente más de 30 m²/g, por ejemplo 30 m²/g a 150 m²/g e incluso más preferiblemente más de 80 m²/g, medida de acuerdo con el método de medición proporcionado en la sección Ejemplos posteriormente.

25 Según otro aspecto, el carbonato cálcico con superficie sometida a reacción tiene un área superficial BET específica en el intervalo de 20 a 150 m²/g o de 30 a 200 m²/g y una mediana del diámetro del grano en el intervalo de 0,1 a 50 µm.

30 Además, el carbonato cálcico con superficie sometida a reacción puede tener una mediana del diámetro del grano de 0,1 a 50 µm, preferiblemente de 1 a 25 µm, más preferiblemente de 3 a 15 µm, incluso más preferiblemente de 5 a 12 µm, medida de acuerdo con el método de medición proporcionado en la sección Ejemplos posterior.

35 El carbonato cálcico natural con superficie sometida a reacción puede tener una porosidad intrapartícula dentro del intervalo del 20 % en volumen al 40 % en volumen, medida mediante porosimetría de mercurio. La porosidad intrapartícula mediante porosimetría de mercurio se determina de acuerdo con el siguiente protocolo: se realizan tabletas a partir de suspensiones del carbonato de calcio natural con superficie sometida a reacción aplicando una presión constante a la suspensión durante varias horas, de tal manera que se libera agua mediante filtración a través de una membrana filtrante fina de 0,025 µm dando como resultado una tableta compactada del pigmento. Las tabletas se retiran del aparato y se secan en un horno a 80 °C durante 24 horas. Una vez que se han secado, porciones individuales de cada uno de los bloques de las tabletas se caracterizan mediante porosimetría de mercurio en relación con la porosidad y con la distribución del tamaño de los poros usando un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV. La presión aplicada máxima de mercurio es 414 MPa, equivalente a un diámetro de garganta según Laplace de 0,004 µm (es decir, ~ nm). Las mediciones de ~~órtula~~ mercurio se corrigen en relación con la compresión de mercurio, la expansión del penetrómetro y la compresibilidad de la fase sólida de la muestra. Los poros intrapartícula deben distinguirse de los poros entre partículas. Para ello, la estructura de la tableta debe confirmarse como discretamente separable en cuanto a la distribución del tamaño del poro, esto es, esencialmente sin tamaños solapados, de tal manera que los tamaños de los poros entre partículas e intrapartícula puedan distinguirse. En *Transport in Porous Media* (2006) 63: 239-259 se describen otros detalles del método de medición.

50 El carbonato cálcico con superficie sometida a reacción o una suspensión (*slurry*) de dicho carbonato cálcico con superficie sometida a reacción puede utilizarse en papel, papel tisú, plásticos, pinturas o como agente de tratamiento de aguas o de liberación controlada.

55 El carbonato cálcico con superficie sometida a reacción obtenido mediante el proceso de la presente invención se puede hacer entrar en contacto con agua a purificar, por ejemplo, aguas residuales industriales, agua potable, aguas residuales urbanas, aguas residuales de fábricas de cerveza, o agua de la industria papelera, a través de cualesquiera medios convencionales conocidos por los expertos.

60 El carbonato de calcio con superficie sometida a reacción se puede adicionar como una suspensión acuosa, por ejemplo, la suspensión descrita anteriormente. Alternativamente, se puede adicionar al agua a purificar en cualquier forma sólida apropiada, por ejemplo, en forma de gránulos o un polvo o en forma de una torta.

El agua puede contener impurezas orgánicas, por ejemplo, que resultan de residuos humanos, materiales orgánicos, el suelo, tensioactivos así como impurezas inorgánicas, en particular impurezas de metales pesados tales como compuestos que contienen hierro o manganeso. Componentes peligrosos que se pueden eliminar del agua con el proceso de purificación de la presente invención también incluyen microorganismos tales como bacterias, hongos,

arqueas o protistas.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención sin restringir su alcance.

5 Ejemplos

Métodos de medición

Se usan los siguientes métodos de medición para evaluar los parámetros dados en los ejemplos y reivindicaciones.

10

Área Superficial Específica (SSA) de un material

15

El área superficial específica se mide a través del método BET de acuerdo con la ISO 9277 usando nitrógeno, tras el acondicionamiento de la muestra mediante calentamiento a 250 °C durante un periodo de 30 minutos. Antes de dichas mediciones, la muestra se filtra, se enjuaga y se seca a entre 90 y 110 °C en un horno durante al menos 12 horas antes de descomponerse en un mortero con su mano correspondiente, y a continuación se sitúa en un balance de masas a 130°C hasta que se observa un peso constante.

20

Distribución de tamaño de las partículas (% másico de partículas con un diámetro < X) y mediana del diámetro de los granos en peso (d_{50}) de material en partículas de carbonato de calcio sin superficie sometida a reacción (es decir, GNCC)

25

La mediana del diámetro de los granos en peso y la distribución másica de los diámetros de los granos de un material en partículas, tal como el GNCC, se determinan a través del método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un Sedigraph™ 5120.

30

El método y el instrumento son conocidos para los expertos y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de sustancias de carga y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

Mediana del diámetro de los granos (d_{50}) de carbonato de calcio con superficie sometida a reacción

35

Se determina la mediana del diámetro de los granos de carbonato de calcio con superficie sometida a reacción usando un Sistema de Difracción Láser Malvern Mastersizer 2000.

pH de una suspensión (*slurry*) acuosa

El pH de la suspensión acuosa se mide usando un medidor de pH normalizado, a aproximadamente 25 °C.

40

Contenido de sólidos de una suspensión (*slurry*) acuosa

45

Se determina el contenido de sólidos (conocido también como "peso seco") de la suspensión (*slurry*) usando un Analizador de Humedad HR73 comercializado por Mettler-Toledo con la siguiente configuración: temperatura de 120 °C, apagado automático 3, secado estándar, de 5 a 20 g de suspensión (*slurry*).

Ejemplo 1

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la técnica anterior, e implica hacer entrar en contacto GNCC con ácido fosfórico.

50

Se prepara una suspensión de carbonato cálcico adicionando agua y **creta sin dispersar** (con una d_{50} de 1 μm , donde el 90 % de las partículas tienen un diámetro menor que 2 μm (Sedigraph)) a un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal forma que la suspensión acuosa obtenida tenga un contenido sólido correspondiente al 16 % en peso seco con respecto al peso total de la suspensión. A continuación, la temperatura de esta suspensión se lleva y mantiene a 70 °C.

55

Bajo agitación a aproximadamente 1.000 rpm de tal forma que se establece un flujo esencialmente laminar, se adiciona **ácido fosfórico** en forma de una solución al 10 % a la suspensión de carbonato cálcico a través de una bomba peristáltica durante un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al **10 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y aproximadamente 3×10^{-4} equivalentes molares** de hidrógeno/ m^2 de GNCC. Tras esta adición, se observó la formación de burbujas de gas CO_2 y su ascenso a través de la suspensión.

60

La suspensión se agita durante otros 5 minutos.

Se deja que la suspensión resultante se asiente durante la noche. El producto tiene una $\text{SSA} = 24,0 \text{ m}^2/\text{g}$ y una $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ (Malvern).

Ejemplo 2

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la técnica anterior e implica hacer entrar en contacto GNCC con ácido fosfórico.

Se prepara una suspensión de carbonato cálcico adicionando agua y **creta sin dispersar** (con una d_{50} de 3 μm , donde el 33 % de las partículas tienen un diámetro menor que 2 μm (Sedigraph)) a un reactor de acero inoxidable de 100 l, de tal forma que la suspensión acuosa obtenida tenga un contenido sólido correspondiente al 16 % en peso seco con respecto al peso total de la suspensión. A continuación, la temperatura de esta suspensión se lleva y mantiene a 70 °C.

Bajo agitación a aproximadamente 1.000 rpm, de tal forma que se establece un flujo esencialmente laminar, se adiciona **ácido fosfórico** en forma de una solución al 30 % a la suspensión de carbonato cálcico a través de una bomba peristáltica durante un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al **25 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y aproximadamente $2,6 \times 10^{-4}$ equivalentes molares** de hidrógeno/ m^2 de GNCC. Tras esta adición, se observó la formación de burbujas de gas CO_2 y su ascenso a través de la suspensión.

La suspensión se agita durante otros 5 minutos.

Se deja que la suspensión resultante se asiente durante la noche. El producto tiene una $\text{SSA} = 34,5 \text{ m}^2/\text{g}$ y una $d_{50} = 7,9 \mu\text{m}$ (Malvern).

Ejemplo 3

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la técnica anterior e implica hacer entrar en contacto GNCC con ácido fosfórico.

Se prepara una suspensión de carbonato cálcico adicionando agua y **mármol dispersado** (con una d_{50} de 0,7 μm , donde el 90 % de las partículas tienen un diámetro menor que 2 μm (Sedigraph)) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal forma que la suspensión acuosa obtenida tenga un contenido sólido correspondiente al 16 % en peso seco con respecto al peso total de la suspensión. A continuación, la temperatura de esta suspensión se lleva y mantiene a 70 °C.

Bajo agitación a aproximadamente 1000 rpm, de tal forma que se establece un flujo esencialmente laminar, se adiciona **ácido fosfórico** en forma de una solución al 10 % a la suspensión de carbonato cálcico a través de una bomba peristáltica durante un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al **30 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y aproximadamente 9×10^{-4} equivalentes molares** de hidrógeno/ m^2 de GNCC. Tras esta adición, se observó la formación de burbujas de gas CO_2 y su ascenso a través de la suspensión.

La suspensión se agita durante otros 5 minutos.

Se deja que la suspensión resultante se asiente durante la noche. El producto tiene una $\text{SSA} = 35,0 \text{ m}^2/\text{g}$ y una $d_{50} = 3,9 \mu\text{m}$ (Malvern).

Ejemplo 4

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención.

Se prepara una suspensión de carbonato cálcico adicionando agua y **creta sin dispersar** (con una d_{50} de 3 μm , donde el 33 % de las partículas tienen un diámetro menor que 2 μm (Sedigraph)) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal forma que la suspensión acuosa obtenida tenga un contenido sólido correspondiente al 16 % en peso seco con respecto al peso total de la suspensión. A continuación, la temperatura de esta suspensión se lleva y mantiene a 70 °C.

Bajo agitación a aproximadamente 1.000 rpm, de tal forma que se establece un flujo esencialmente laminar, se adiciona **ácido acético** en forma de una solución al 50 % a la suspensión de carbonato cálcico a través de un embudo de separación durante un periodo de 1 minuto en una cantidad correspondiente al **18,4 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y 3×10^{-4} equivalentes molares de hidrógeno/ m^2 de GNCC**. Tras esta adición, se observó la formación de burbujas de gas CO_2 y su ascenso a través de la suspensión.

Posteriormente se adiciona **$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** en forma de una solución al 30 % a través de una bomba peristáltica a la suspensión de carbonato cálcico durante un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al **47,8 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y 3×10^{-4} moles de anión $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{m}^2$ de GNCC**. Tras esta adición, La suspensión se agita durante otros 5 minutos.

Se deja que la suspensión resultante se asiente durante la noche. El producto tiene una $\text{SSA} = 72,4 \text{ m}^2/\text{g}$ y una $d_{50} = 7,1 \mu\text{m}$ (Malvern).

Ejemplo 5

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención.

- 5 Se prepara una suspensión de carbonato cálcico adicionando agua y **mármol dispersado** (con una d_{50} de $0,7 \mu\text{m}$, donde el 90 % de las partículas tienen un diámetro menor que $2 \mu\text{m}$) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal forma que la suspensión acuosa obtenida tenga un contenido sólido correspondiente al 16 % en peso seco con respecto al peso total de la suspensión. A continuación, la temperatura de esta suspensión se lleva y mantiene a 70°C .
- 10 Bajo agitación a aproximadamente 1000 rpm, de tal forma que se establece un flujo esencialmente laminar, se adiciona **ácido acético** en forma de una solución al 50 % a la suspensión de carbonato cálcico a través de un embudo de separación durante un periodo de 1 minuto en una cantidad correspondiente al **18,4 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y 3×10^{-4} equivalentes molares de hidrógeno/m² de GNCC**. Tras esta adición, se observó la formación de burbujas de gas CO_2 y su ascenso a través de la suspensión.
- 15 Posteriormente se adiciona **$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** en forma de una solución al 30 % a través de una bomba peristáltica a la suspensión (*slurry*) de carbonato cálcico durante un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al **47,8 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y 3×10^{-4} moles de anión $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{m}^2$ de GNCC**. Tras esta adición, la suspensión se agita durante otros 5 minutos.
- 20 Se deja que la suspensión resultante se asiente durante la noche. El producto tiene una $\text{SSA} = 81,6 \text{ m}^2/\text{g}$ y una $d_{50} = 6,8 \mu\text{m}$ (Malvern).

Ejemplo 6

- 25 El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención.

- Se prepara una suspensión de carbonato cálcico adicionando agua y **creta sin dispersar** (con una d_{50} de $3 \mu\text{m}$, donde el 33 % de las partículas tienen un diámetro menor que $2 \mu\text{m}$ (Sedigraph)) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal forma que la suspensión acuosa obtenida tenga un contenido sólido correspondiente al 16 % en peso seco con respecto al peso total de la suspensión. A continuación, la temperatura de esta suspensión se lleva y mantiene a 70°C .
- 30 Bajo agitación a aproximadamente 1.000 rpm, de tal forma que se establece un flujo esencialmente laminar, se adiciona **ácido acético** en forma de una solución al 50 % a la suspensión de carbonato cálcico a través de un embudo de separación durante un periodo de 1 minuto en una cantidad correspondiente al **36,8 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y 6×10^{-4} equivalentes molares de hidrógeno/m² de GNCC**. Tras esta adición, se observó la formación de burbujas de gas CO_2 y su ascenso a través de la suspensión.
- 35 Posteriormente se adiciona **Na_2HPO_4** en forma de una solución/suspensión (*slurry*) al 30 % a través de una bomba peristáltica a la suspensión de carbonato cálcico durante un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al **43,5 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico y 3×10^{-4} moles de anión HPO_4/m^2 de GNCC**. Tras esta adición, la suspensión se agita durante otros 5 minutos.
- 40 Se deja que la suspensión resultante se asiente durante la noche. El producto tiene una $\text{SSA} = 69,6 \text{ m}^2/\text{g}$ y una $d_{50} = 7,5 \mu\text{m}$ (Malvern).
- 45

Ejemplo 7

- El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención.

- 50 Se prepara una suspensión de carbonato cálcico adicionando agua y **creta sin dispersar** (con una d_{50} de $3 \mu\text{m}$, donde el 33 % de las partículas tienen un diámetro menor que $2 \mu\text{m}$ (Sedigraph)) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal forma que la suspensión acuosa obtenida tenga un contenido sólido correspondiente al 16 % en peso seco con respecto al peso total de la suspensión. A continuación, la temperatura de esta suspensión se lleva y mantiene a 70°C .
- 55 Bajo agitación a aproximadamente 1.000 rpm, de tal forma que se establece un flujo esencialmente laminar, se adiciona **ácido acético** en forma de una solución al 50 % a la suspensión de carbonato cálcico a través de un embudo de separación durante un periodo de 1 minuto en una cantidad correspondiente al **6,1 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico seco y 1×10^{-4} equivalentes molares de hidrógeno/m² de GNCC**. Tras esta adición, se observó la formación de burbujas de gas CO_2 y su ascenso a través de la suspensión.
- 60 Posteriormente se adiciona **$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** en forma de una solución al 30 % a través de una bomba peristáltica a la suspensión (*slurry*) de carbonato cálcico durante un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al **15,9 % en peso sobre el peso del carbonato cálcico y 1×10^{-4} moles de anión $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{m}^2$ de GNCC**. Tras esta adición, la

suspensión (*slurry*) se agita durante otros 5 minutos.

Se deja que la suspensión resultante se asiente durante la noche. El producto tiene una SSA = 33,5 m²/g y una d₅₀ = 6,0 µm (Malvern).

5

Tabla 1**

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Técnica anterior (Al) /invención (IN)	TA	TA	TA	IN	IN	IN	IN
Ácido	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH
TLV	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm
pKa	2,12	2,12	2,12	4,76	4,76	4,76	4,76
Cantidad de ácido adicionado	3 × 10 ⁻⁴ moles	2,6 × 10 ⁻⁴ moles	9 × 10 ⁻⁴ moles	3 × 10 ⁻⁴ moles	3 × 10 ⁻⁴ moles	6 × 10 ⁻⁴ moles	1 × 10 ⁻⁴ moles
Sal hidrosoluble	Ninguna	Ninguna	Ninguna	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	Na ₂ HPO ₄	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
Cantidad de sal adicionada	n/a	n/a	n/a	3 × 10 ⁻⁴ moles	3 × 10 ⁻⁴ moles	3 × 10 ⁻⁴ moles	1 × 10 ⁻⁴ moles
Equivalente total de átomos de H adicionados***	3 × 10 ⁻⁴ moles	7,7 × 10 ⁻⁴ moles	9 × 10 ⁻⁴ moles	9 × 10 ⁻⁴ moles	9 × 10 ⁻⁴ moles	9 × 10 ⁻⁴ moles	3 × 10 ⁻⁴ moles
SSA del producto final (m ² /g)	24,0	34,5	35,0	72,4	81,6	69,6	33,5

** todas las cantidades de ácido se indican en equivalentes molares de hidrógeno/m² de GNCC, y todas las cantidades de sal se indican en moles de anión correspondiente/m² de GNCC.

*** átomos de hidrógeno equivalentes en todos los ácidos y sal adicionados a GNCC en equivalentes molares de hidrógeno/m² de GNCC.

10

REIVINDICACIONES

- 5
1. Proceso para preparar un carbonato cálcico con superficie sometida a reacción en un entorno acuoso, que comprende las siguientes etapas:
- a) proporcionar al menos un carbonato cálcico natural molido (GNCC);
- b) proporcionar al menos un ácido hidrosoluble;
- 10 c) proporcionar CO₂ gaseoso;
- d) hacer entrar en contacto dicho GNCC de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO₂ de la etapa c);
- 15 caracterizado porque:
- (i) cada uno de dicho(s) ácido(s) de la etapa b) presenta un pKa mayor que 2,5 y menor que o igual a 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente formado por la pérdida de este primer hidrógeno disponible capaz de formar sales de calcio hidrosolubles;
- 20 (ii) después de hacer entrar en contacto dicho(s) ácido(s) con dicho GNCC, se proporciona adicionalmente al menos una sal hidrosoluble, que en el caso de una sal que contenga hidrógeno tiene un pKa mayor que 7, cuando se mide a 20 °C, asociado a la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de la sal es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua.
- 25
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho GNCC se selecciona del grupo consistente en mármol, creta, calcita, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos.
- 30 3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho GNCC de la etapa a) tiene una mediana del diámetro en peso de 0,01 a 10 µm, y más preferiblemente de 0,5 a 2 µm.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho GNCC se proporciona en forma de una suspensión acuosa de GNCC.
- 35 5. Proceso según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha suspensión tiene un pH inferior a 11, y más preferiblemente inferior a 10,5.
6. Proceso según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque dicha suspensión tiene un contenido de sólidos mayor que o igual a 10 % en peso, preferiblemente de entre 10 % en peso y 80 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 16 % en peso a 60 % en peso, e incluso más preferiblemente en el intervalo de 16 % en peso a 40 % en peso, basándose en el peso de la suspensión.
- 40 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque dicha suspensión se estabiliza mediante la adición de dispersantes.
- 45 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) de la etapa b) tiene(n) un pKa de entre 2,6 y 5.
- 50 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) se seleccionan del grupo consistente en ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico y mezclas de los mismos, más preferiblemente se seleccionan del grupo consistente en ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, y de la forma más preferible es ácido acético.
- 55 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) se dosifican preferiblemente en una cantidad total correspondiente a al menos $1,5 \times 10^{-4}$ moles de átomos de hidrógeno en el ácido/m² de GNCC proporcionado en la etapa a), más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a entre 2×10^{-4} y 12×10^{-4} moles de átomos de hidrógeno en el ácido/m² de GNCC proporcionado en la etapa a), y de la forma más preferible de 3×10^{-4} a 10×10^{-4} moles de átomos de hidrógeno en el ácido/m² de GNCC proporcionado en la etapa a).
- 60 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) de la etapa b) se dosifican en una cantidad total correspondiente a entre 5 y 40 % en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso en seco del GNCC proporcionado en la etapa a), más preferiblemente en una

cantidad total correspondiente a entre 10 y 30 % en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso en seco del GNCC proporcionado en la etapa a), y de la forma más preferible en una cantidad total correspondiente a entre el 15 y el 25 % en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso en seco del GNCC proporcionado en la etapa a).

- 5
12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho(s) ácido(s) hidrosoluble(s) de la etapa b) se proporcionan en forma de una solución acuosa con una concentración de ácido, determinada como el peso equivalente de ácido puro sobre el peso de la solución total, correspondiente a entre 25 y 75 %, y más preferiblemente a entre 40 y 60 %.
- 10
13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque durante la etapa d), dicho(s) ácido(s) de la etapa b) se adicionan, en uno o más pasos, preferiblemente en un paso, a dicho GNCC.
- 15
14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el catión de dicha sal hidrosoluble se selecciona del grupo consistente en potasio, sodio, litio y mezclas de los mismos, y más preferiblemente es sodio.
- 20
15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el anión de dicha sal hidrosoluble se selecciona del grupo consistente en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, oxalato, silicato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos, más preferiblemente del grupo consistente en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos, y de la forma más preferible del grupo consistente en dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos.
- 25
16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el anión de dicha(s) sal(es) hidrosoluble(s) se dosifica en una cantidad total correspondiente a al menos 5×10^{-5} moles de anión/m² de GNCC proporcionado en la etapa a), preferiblemente en una cantidad total correspondiente a entre 5×10^{-5} y 50×10^{-5} moles de anión/m² de GNCC proporcionado en la etapa a), y más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a entre 10×10^{-5} y 30×10^{-5} moles de anión/m² de GNCC proporcionado en la etapa a).
- 30
17. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicha(s) sal(es) hidrosoluble(s) se adicionan en un solo paso.
- 35
18. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la etapa d) y la adición de dicha sal hidrosoluble preferiblemente tienen lugar en un reactor agitado bajo condiciones de agitación tales que se desarrolla un flujo esencialmente laminar.
- 40
19. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la etapa d) y la adición de dicha sal hidrosoluble preferiblemente tienen lugar en un entorno acuoso que presenta una temperatura superior a 50 °C, y preferiblemente superior a 60 °C.
20. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la suspensión acuosa se concentra tras la etapa d).