

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 589**

51 Int. Cl.:
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 1/42 (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)
D21H 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10164211 .4**
96 Fecha de presentación: **28.05.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2390284**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2011**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de suspensiones de materiales minerales con alto contenido de sólidos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2012

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

72 Inventor/es:
Buri, Matthias y
Gane, Patrick A.C.

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 383 589 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

Procedimiento de fabricación de suspensiones de materiales minerales con alto contenido de sólidos

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de suspensiones de materiales minerales con alto contenido de sólidos, a la suspensión acuosa de materiales minerales con alto contenido de sólidos obtenida mediante este procedimiento, y al uso de tales suspensiones.
- 10 **[0002]** En el método de fabricación de una hoja de papel, cartón o producto análogo, un experto en la materia tiende cada vez más a sustituir parte de las costosas fibras de celulosa por material mineral más económico a fin de reducir el coste del papel, mejorando al mismo tiempo sus propiedades tales como la opacidad y/o el brillo.
- 15 **[0003]** Tales materiales minerales perfectamente conocidos comprenden por ejemplo a los miembros del grupo que consta de carbonato cálcico natural, carbonato cálcico sintético y diversas cargas análogas que contienen carbonatos cálcicos tales como dolomita o cargas basadas en carbonato mixto; materiales varios tales como talco o análogos; mica, arcilla, dióxido de titanio, etc.
- 20 **[0004]** Por razones de aplicabilidad, transporte, almacenamiento y coste del secado, es especialmente útil producir el material mineral en forma de suspensiones con alto contenido de sólidos, es decir, que contengan tan sólo poco agua, lo cual sin embargo en general es tan sólo posible añadiendo una alta cantidad de agentes dispersantes o adyuvantes abrasivos.
- 25 **[0005]** Así, durante mucho tiempo ha venido siendo común usar en un proceso de molienda en húmedo en calidad de agentes dispersantes polímeros hidrosolubles basados en ácidos poliacrílicos parcial o totalmente neutralizados o en sus derivados (EP 0 046 573, EP 0 100 947, EP 0 100 948, EP 0 129 329, EP 0 261 039, EP 0 516 656, EP 0 542 643, EP 0 542 644, EP 0 717 051) para así obtener suspensiones acuosas de minerales que satisfagan los deseados criterios de refinación y baja viscosidad. Estos agentes dispersantes, sin embargo, tienen que ser usados en grandes cantidades, lo cual es no tan sólo no deseable desde el punto de vista económico, sino también desventajoso con respecto a la capacidad del producto final de desarrollar dispersión de la luz visible como requiere el usuario final en las aplicaciones en papel.
- 30 **[0006]** En consecuencia, hay varios enfoques en la técnica anterior para proporcionar suspensiones de materiales minerales con alto contenido de sólidos, en donde se da una disminución de la cantidad de agentes dispersantes como los anteriormente indicados y se evitan o reducen los inconvenientes mencionados.
- 35 **[0007]** Por ejemplo los documentos WO 02/49766, EP 0 850 685, WO 2008/010055 y WO 2007/072168 dan a conocer procedimientos de fabricación de suspensiones acuosas de material mineral refinado con una concentración de materia seca que puede ser alta, presentando al mismo tiempo dichas suspensiones una baja viscosidad Brookfield^{MF} (MF = marca de fábrica) que se mantiene estable a lo largo del tiempo. A este respecto se mencionan el uso de dispersantes específicos tales como copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, de una particular tasa de neutralización, o bien el uso de compuestos inorgánicos de flúor a integrar en suspensiones acuosas de las partículas de mineral salidas del paso de concentración mecánica y/o térmica a continuación de un paso de molienda en húmedo a baja concentración de sólidos sin el uso de agentes dispersantes o de adyuvantes abrasivos.
- 40 **[0008]** Además, la solicitud de patente europea no publicada N° 08 172 465 da a conocer el uso de polímeros orgánicos hidrosolubles neutralizados con litio que actúan como potenciadores de la capacidad abrasiva y/o dispersante a fin de lograr suspensiones acuosas de material mineral con las propiedades requeridas, minimizando al mismo tiempo la demanda de agente dispersante y/o adyuvante abrasivo sin una disminución de las propiedades de los productos finales tales como las propiedades ópticas del papel.
- 45 **[0009]** Se menciona otro enfoque en la EP 0 614 948 o en la EP 0 857 763, que se refieren a un procedimiento para triturar en húmedo pigmentos de metales alcalinotérreos, y en particular, pero no exclusivamente, pigmentos de carbonato cálcico, preparando una suspensión acuosa de un compuesto de metal alcalinotérreo particulado, sometiendo a esta suspensión a molienda por atrición con un medio abrasivo particulado bajo condiciones tales que se produce un producto que tiene una distribución del tamaño de partículas que es tal que al menos las de un 90% en peso de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente de menos de 2 µm; y dejando que se evapore el agua de la suspensión en virtud de la acción de calor contenido en la suspensión hasta que el porcentaje en peso de compuesto de metal alcalinotérreo seco en la suspensión se ha incrementado hasta al menos un 70% en peso, para una concentración inicial de sólidos de un 40 a un 70% en peso. Se desprende de los Ejemplos que el uso de una suspensión que tenga un contenido inicial de sólidos de más de un 70% en peso no es adecuado para el procedimiento reivindicado que usa un 0,7% en peso. Así, la EP 0 614 948 describe un procedimiento para moler material mineral con un alto contenido de sólidos, indicando claramente que este procedimiento es tan sólo adecuado para una suspensión que tenga un contenido inicial de sólidos de no más de un 70% en peso.
- 50
55
60

[0010] Así, los procedimientos que son conocidos en la técnica anterior usan aún una relativamente alta cantidad de dispersante, o bien tan sólo son adecuados para suspensiones de materiales minerales que tengan un relativamente bajo contenido de sólidos, y por consiguiente no son muy eficientes.

5 **[0011]** En consecuencia, es un objeto de la presente invención aportar un procedimiento de fabricación de suspensiones acuosas de material mineral con alto contenido de sólidos usando una reducida cantidad de dispersante y teniendo una baja viscosidad Brookfield.

10 **[0012]** Este objeto es alcanzado por un procedimiento de fabricación de suspensiones acuosas de material(es) mineral(es) con alto contenido de sólidos que comprende los pasos de:

- a) prever al menos un material mineral,
- b) preparar una suspensión acuosa que comprenda al material mineral que es al menos uno del paso a),
- c) moler el material mineral de la suspensión acuosa resultante del paso b),
- d) concentrar la suspensión acuosa de material mineral molido del paso c) mediante enfriamiento instantáneo.

15 **[0013]** Los materiales minerales que son adecuados para ser usados en el procedimiento según la presente invención son preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de carbonato cálcico natural (GCC) tal como mármol, tiza y caliza; carbonato cálcico precipitado (PCC) tal como PCC aragonítico, PCC vaterítico y/o PCC calcítico, y especialmente PCC prismático, romboédrico o escalenoédrico; carbonato cálcico modificado en superficie; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos, y mezclas de los mismos.

20 **[0014]** Se prefiere que las de un 40 a un 85% en peso, preferiblemente las de un 45 a un 80% en peso, más preferiblemente las de un 50 a un 75% en peso, y con la máxima preferencia las de un 60 a un 70% en peso, tal como p. ej. las de un 65% en peso de las partículas de material mineral que es al menos uno que se prevén en el paso a) tengan un diámetro esférico equivalente $< 10 \mu\text{m}$, según medición efectuada por medio de un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, de EE.UU., en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso, en donde las muestras fueron dispersadas usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

25 **[0015]** Según el paso b) del procedimiento de la presente invención, se prepara una suspensión acuosa a partir del material mineral previsto en el paso a).

30 **[0016]** Esta suspensión acuosa, antes de ser sometida al paso d), preferiblemente tiene un contenido de sólidos de más de un 70 a un 80% en peso, especialmente de un 72 a un 79% en peso, más preferiblemente de un 74 a un 78% en peso, y con la máxima preferencia de un 76 a un 78% en peso, sobre la base del peso total de la suspensión.

35 **[0017]** A continuación, la suspensión acuosa de material(es) mineral(es) es sometida a un paso de molienda, que puede ser llevado a cabo en cualquiera de los conocidos equipos de molienda con los que están familiarizados los expertos en la materia para la molienda de materiales minerales.

40 **[0018]** Son adecuados a este respecto especialmente los molinos de atrición convencionales tales como los distribuidos por la empresa Dynomill, preferiblemente usando bolas de molienda hechas de vidrio, porcelana y/o metal; si bien con especial preferencia se usan bolas de molienda hechas p. ej. de silicato de circonio, dióxido de circonio y/o baddeleyita con un diámetro de 0,2 a 5 mm, preferiblemente de 0,2 a 2 mm, pero también de 0,5 a 5 mm, tal como p. ej. de 1 a 2 mm. Puede también usarse arena cuarzosa que tenga un diámetro esférico equivalente de 0,1 a 2 mm.

45 **[0019]** En una realización especial se añade a la suspensión acuosa del paso b) al menos un agente dispersante, que preferiblemente también actúa como agente de desfloculación, en donde el agente dispersante que es al menos uno puede ser añadido por completo antes del paso de molienda c), o bien por pasos antes del paso de molienda c) y durante el mismo, y opcionalmente también antes del paso de molienda c) y durante el mismo y/o después del mismo.

50 **[0020]** Las cantidades útiles de tales agentes dispersantes que se añaden a la suspensión acuosa durante el paso b), durante el paso b) y después del mismo, pero antes del paso c), son de un 0,01 a un 1,25% en peso, preferiblemente de un 0,01 a un 0,1% en peso, más preferiblemente de un 0,02 a un 0,07% en peso, y con la máxima preferencia de un 0,03 a un 0,05% en peso, sobre la base del peso en seco del material mineral.

55 **[0021]** Las cantidades preferidas de tales agentes de desfloculación que se añaden adicionalmente durante el paso c) son de un 0,05 a un 1% en peso, más preferiblemente de un 0,1 a un 0,7% en peso, y aun más preferiblemente de un 0,15 a un 0,55% en peso, tal como p. ej. de un 0,3% en peso, sobre la base del peso en seco del material mineral.

60 **[0022]** La cantidad total del agente dispersante que es al menos uno y que se añade antes del paso de molienda c), o antes del paso c) y durante el mismo, o antes del paso de molienda c) y durante el mismo y/o después del mismo, preferiblemente es de aproximadamente un 0,01 a un 1,25% en peso, más preferiblemente de un 0,05 a un 1% en peso,

aun más preferiblemente de un 0,1 a un 0,7% en peso, y con la máxima preferencia de un 0,3 a un 0,5% en peso, sobre la base del peso en seco del material mineral.

5 [0023] En otra realización preferida, el agente dispersante es añadido en una cantidad tal que, con respecto a la superficie específica, medida según el método de BET (BET = Brunauer, Emmett y Teller), del material molido tras el paso c), esté presente en una cantidad de menos de $0,15 \text{ mg/m}^2$, como p. ej. en una cantidad de $0,05$ a $0,08 \text{ mg/m}^2$, si es añadido antes del paso de molienda c), y en una cantidad de $0,05 \text{ mg/m}^2$ a $1,5 \text{ mg/m}^2$, tal como p. ej. de $0,5$ a $0,8 \text{ mg/m}^2$, si es añadido durante el paso de molienda c).

10 [0024] Pueden ser agentes dispersantes que pueden usarse con respecto al paso b) y al paso c) los seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos tales como ácidos acrílicos o metacrílicos o ácido maleico; y/o sus sales, tales como p. ej. sales de ácido parcial o completamente neutralizadas con sodio, litio, potasio, amonio, calcio, magnesio, estroncio y/o aluminio o mezclas de los mismos, y preferiblemente con sodio, calcio y magnesio; o derivados de tales ácidos tales como ésteres basados p. ej. en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, como p. ej. ésteres acrílicos o de acrilamida tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; fosfatos de alquilo, o mezclas de los mismos.

15 [0025] El peso molecular M_w de tales productos está preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde 1000 a 15000 g/mol , más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 3000 a 7000 g/mol , siendo p. ej. de 3500 g/mol , y con la máxima preferencia está situado dentro de la gama de valores que va desde 4000 hasta 6000 g/mol , siendo p. ej. de 5500 g/mol .

20 [0026] En una realización preferida, antes del paso c), durante el mismo o bien después del mismo, pero antes del paso d), se añade a la suspensión acuosa del paso b) al menos un óxido y/o hidróxido alcalinotérreo, tal como preferiblemente cal y/o dolomita quemada, en donde en el contexto de la presente invención el vocablo "cal" engloba al óxido de calcio y al hidróxido cálcico.

25 [0027] Basta con usar durante la molienda tan sólo pequeñas cantidades de óxido y/o hidróxido alcalinotérreo, tales como cantidades de aproximadamente un $0,001$ a un $0,1\%$ en peso, preferiblemente de un $0,005$ a un $0,07\%$ en peso, más preferiblemente de un $0,007$ a un $0,05\%$ en peso, y con la máxima preferencia de un $0,01$ a un $0,03\%$ en peso, tal como p. ej. de un $0,02\%$ en peso, sobre la base del peso en seco del material mineral.

30 [0028] El paso de molienda c) puede realizarse una o varias veces. Por ejemplo, puede molerse parcialmente la suspensión acuosa en un molino, la suspensión de material mineral parcialmente molido puede ser luego aportada a un segundo molino para su adicional molienda, etc., hasta que se obtenga el deseado tamaño de partículas. El deseado tamaño de partículas puede también ser obtenido en un paso ajustando el tiempo de permanencia en el molino.

35 [0029] Es posible moler el material mineral de forma tal que las de un 20 a un 70% en peso, preferiblemente las de un 36 a un 68% en peso, y más preferiblemente las de un 40 a un 60% en peso, tal como p. ej. las de un 50% en peso de las partículas del material mineral que es al menos uno tengan un tamaño de partículas $< 2 \mu\text{m}$ después del paso c).

40 [0030] En una realización aun más preferida, el material mineral puede ser molido de forma tal que las de un 10 a un 90% en peso, preferiblemente las de un 20 a un 80% en peso, más preferiblemente las de un 36 a un 75% en peso, especialmente las de un 40 a un 70% en peso, y con la máxima preferencia las de un 50 a un 65% en peso, tal como p. ej. las de un 55% en peso de las partículas del material mineral que es al menos uno tengan un tamaño de partículas $< 1 \mu\text{m}$ después del paso c).

45 [0031] Además, la suspensión acuosa de material mineral molido puede también ser sometida a un paso de separación tras la molienda, en donde se separa una fracción más fina de una fracción más gruesa, tal como se desee dentro de las anteriormente mencionadas gamas de diámetros esféricos equivalentes del material mineral.

50 [0032] La separación puede tener lugar por medio de técnicas perfectamente conocidas tales como las de tamizado, filtración o centrifugación, prefiriéndose para la mayoría de las aplicaciones la centrifugación, que se hará utilizando equipos que son del dominio público.

55 [0033] A este respecto es también posible que la fracción gruesa separada sea reenviada a cualquiera de los molinos del paso c), que son de uno a varios.

60 [0034] A continuación, en el paso d) se concentra mediante enfriamiento instantáneo la suspensión acuosa del material mineral molido y opcionalmente separado. El enfriamiento instantáneo en el contexto de la presente invención se realiza permitiendo que se evapore agua de la suspensión acuosa en virtud de la acción de calor contenido en la suspensión.

[0035] Esto puede tener lugar en virtud del calor que se ha generado en la suspensión como resultado directo de la molienda. Por ejemplo, durante el paso de molienda la temperatura de la suspensión puede subir hasta el punto de

5 ebullición de la fase acuosa de la suspensión, y la evaporación de agua se produce de manera natural en virtud de la acción del calor contenido en la suspensión. A este respecto, la temperatura generada por la molienda puede también ser inferior al punto de ebullición del agua contenida en la suspensión. El calor contenido en la suspensión como resultado de la energía disipada en la suspensión durante la molienda puede ser suficiente para incrementar el porcentaje en peso de compuesto de metal alcalinotérreo seco en la suspensión hasta un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 79 hasta un 85% en peso como se menciona a continuación.

10 **[0036]** Como alternativa o bien adicionalmente, la suspensión puede ser calentada por unos medios de calentamiento tales como un intercambiador de calor hasta una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde los 50°C hasta el punto de ebullición de la suspensión, preferiblemente hasta una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 60 hasta 90°C, más preferiblemente desde 70 hasta 85°C, y p. ej. desde 81 hasta 83°C.

15 **[0037]** Por ejemplo, puede aportarse calor a la suspensión pasando la suspensión por un lado de un intercambiador de calor sin contacto por cuyo otro lado se pasa un fluido caliente, preferiblemente a una temperatura situada dentro de la gama de valores que va desde 50 hasta 100°C.

20 **[0038]** Básicamente, los sistemas de enfriamiento instantáneo conocidos constan de una cámara (de vacío) a cuyo interior se aporta la suspensión. El agua de la suspensión se evaporará en dependencia de la temperatura y del vacío. La evaporación redundará en un incremento del contenido de sólidos. Simultáneamente tendrá lugar el enfriamiento.

[0039] A este respecto, la temperatura de la suspensión acuosa a la entrada del molino puede ser de 20 a 80°C, y preferiblemente de 20 - 50°C, y a la salida del molino, preferiblemente de 80 a 105°C.

25 **[0040]** Así, la temperatura de la suspensión acuosa a la entrada del enfriador instantáneo puede ser de 70 a 105°C, tal como p. ej. de 95°C, y a la salida del enfriador instantáneo puede ser de menos de 60 a 30°C, tal como p. ej. de 35°C.

30 **[0041]** Ventajosamente, la suspensión acuosa se expone a una presión reducida, y preferiblemente a una presión de 200 a 500 mbares, y más preferiblemente de 250 a 400 mbares, y con la máxima preferencia dicha suspensión acuosa es expuesta a una presión de 288 a 360 mbares, tal como p. ej. de 300 a 350 mbares.

35 **[0042]** El contenido final de sólidos de la suspensión acuosa obtenida tras el paso d) preferiblemente es de un 79 a un 85% en peso, especialmente de un 79,5 a un 84% en peso, y más preferiblemente de un 80 a un 83% en peso, tal como p. ej. de un 82% en peso.

40 **[0043]** Con respecto al contenido inicial de sólidos del paso b), se prefiere por consiguiente que el contenido final de sólidos de la suspensión acuosa tras el paso d) sea al menos un 1% en peso, preferiblemente al menos un 2% en peso, y más preferiblemente al menos un 3% en peso más alto que el contenido inicial de sólidos de la suspensión acuosa obtenida en el paso b).

45 **[0044]** En una realización especialmente preferida, el contenido inicial de sólidos de una suspensión acuosa de material mineral de un 76 a un 78% en peso es aumentado hasta un porcentaje de un 80 a un 81% en peso mediante el procedimiento de la presente invención, en donde el material mineral preferiblemente es triturado de forma tal que mientras que inicialmente las de un 66% en peso de las partículas de material mineral tienen un diámetro esférico equivalente $< 10 \mu\text{m}$, el de un 36 a un 65% en peso del material mineral final producido según el procedimiento de la presente invención tiene un diámetro esférico equivalente $< 2 \mu\text{m}$, y preferiblemente incluso $< 1 \mu\text{m}$.

50 **[0045]** Además, en una realización especialmente preferida la viscosidad Brookfield de la suspensión acuosa final tras el paso d) según medición efectuada a 23°C tras 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro Brookfield^{MF}, modelo RVT, a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm con el husillo apropiado, es de 50 a 1000 mPa·seg., preferiblemente de 100 a 750 mPa·seg., más preferiblemente de 150 a 600 mPa·seg., y con la máxima preferencia de 200 a 460 mPa·seg., tal como p. ej. de 300 mPa·seg.

55 **[0046]** Un segundo aspecto de la presente invención es la previsión de una suspensión acuosa de material(es) mineral(es) con alto contenido de sólidos obtenida mediante el procedimiento que se ha descrito anteriormente.

60 **[0047]** A este respecto, una suspensión acuosa de material mineral con alto contenido de sólidos obtenida mediante el procedimiento de la presente invención con especial preferencia tiene un contenido de sólidos de un 80 a un 81% en peso, en donde de un 36 a un 65% en peso del material mineral tiene un diámetro esférico equivalente $< 2 \mu\text{m}$, y preferiblemente incluso $< 1 \mu\text{m}$.

[0048] Además, un tercer aspecto de la presente invención es el uso de la suspensión acuosa de materiales minerales con alto contenido de sólidos obtenida mediante el procedimiento anteriormente descrito en papel, colores de recubrimiento de papel, pinturas y plásticos.

[0049] Los siguientes ejemplos y experimentos sirven para ilustrar la presente invención y no deberán limitarla en modo alguno.

5 **Ejemplos:**

Ejemplo 1:

10 **[0050]** Carbonato cálcico natural molido (caliza de Orgon, Francia) el 66% en peso del cual tenía un diámetro esférico equivalente $< 10 \mu\text{m}$ fue puesto en suspensión en agua junto con un 0,07% en peso, sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico, de un poliacrilato sódico de $M_w = 3500 \text{ g/mol}$ hasta ser alcanzado un contenido de sólidos de un 76% en peso sobre la base del peso total de la suspensión.

15 **[0051]** La suspensión acuosa resultante fue molida en un molino húmedo cilíndrico vertical de 7 m^3 de volumen, usando 15 toneladas de medio abrasivo de dióxido de circonio que tenía un diámetro medio de aproximadamente 1 - 2 mm, usando adicional dispersante (poliacrilato de $M_w = 5500 \text{ g/mol}$, en donde los de un 70% molar de los grupos carboxílicos están neutralizados con sodio, y los de un 30% molar lo están con calcio) en una cantidad de un 0,15% en peso, sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico, hasta que las de un 62% en peso de las partículas de carbonato cálcico tuvieron un diámetro esférico equivalente $< 2 \mu\text{m}$, y las de un 36% en peso lo tuvieron $< 1 \mu\text{m}$, respectivamente. La superficie específica del carbonato cálcico seco, según medición efectuada por el método de BET, era de $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

20 **[0052]** A continuación, la suspensión de carbonato cálcico molido fue centrifugada continuamente en una centrifuga continua convencional a una velocidad de 1200 rpm.

25 **[0053]** La suspensión acuosa centrifugada, que tenía un contenido de sólidos de un 76% en peso, fue aportada a un enfriador instantáneo de funcionamiento continuo. La velocidad de aportación fue ajustada para alcanzar aproximadamente un 80% en peso de sólidos de lechada a la salida, y se efectuó concentración en las condiciones siguientes:

- 30 - Presión en la parte superior del enfriador instantáneo: 288 mbares
 - Presión en la parte inferior del enfriador instantáneo: 350 mbares
 - Temperatura a la entrada del enfriador instantáneo: 83°C
 - Temperatura a la salida del enfriador instantáneo: 39°C

35 **[0054]** El contenido final de sólidos tras el paso de concentración se determinó que era de un 80% en peso secando 20 g de la suspensión en un horno a 110°C hasta la constancia de peso $\pm 0,1\%$ en peso.

40 **[0055]** La viscosidad Brookfield de la suspensión acuosa final medida tras 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro Brookfield^{MF} modelo RVT a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm con un husillo del N° 3 a la salida del enfriador instantáneo era de 150 mPa·seg.; de 153 mPa·seg. tras 24 horas, y de 162 mPa·seg. tras 3 días.

Ejemplo 2:

45 **[0056]** Carbonato cálcico natural molido (caliza de Orgon, Francia) el 66% en peso del cual tenía un diámetro esférico equivalente $< 10 \mu\text{m}$ fue puesto en suspensión en agua junto con un 0,07% en peso, sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico, de un poliacrilato sódico de $M_w = 3500 \text{ g/mol}$ hasta haber sido alcanzado un contenido de sólidos de un 78% en peso sobre la base del peso total de la suspensión.

50 **[0057]** La suspensión acuosa resultante fue molida en un molino húmedo cilíndrico vertical de 7 m^3 de volumen, usando 15 toneladas de medio abrasivo de dióxido de circonio que tenía un diámetro medio de aproximadamente 1-2 mm, usando dispersante (poliacrilato de $M_w = 5500 \text{ g/mol}$, en donde los de un 70% molar de los grupos carboxílicos están neutralizados con sodio, y los de un 30% molar lo están con calcio) en una cantidad de un 0,15% en peso, sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico. Luego se realizó una segunda pasada de molienda en un molino húmedo
 55 cilíndrico vertical de 7 m^3 de volumen, usando 15 toneladas de medio abrasivo de dióxido de circonio que tenía un diámetro medio de aproximadamente 0,7 - 1,5 mm, usando adicional dispersante (poliacrilato de $M_w = 5500 \text{ g/mol}$, en donde los de un 50% molar de los grupos carboxílicos están neutralizados con sodio, y los de un 50% molar lo están con magnesio) en una cantidad de un 0,55% en peso, sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico, y de un 0,02% en peso sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico de cal ($> 97\%$ en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), hasta que las
 60 de un 65% en peso de las partículas de carbonato cálcico tuvieron un diámetro esférico equivalente $< 1 \mu\text{m}$. La superficie específica del carbonato cálcico seco, según medición efectuada por el método de BET, era de $12,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0058] A continuación, la suspensión de carbonato cálcico molido fue centrifugada continuamente en una centrifuga continua convencional a una velocidad de 1300 rpm.

5 **[0059]** La suspensión acuosa centrifugada que tenía un contenido de sólidos de un 78% en peso fue aportada a un enfriador instantáneo de funcionamiento continuo. La velocidad de aportación fue ajustada para alcanzar aproximadamente un 80% en peso de sólidos de lechada a la salida, y se efectuó concentración en las condiciones siguientes:

- Presión en la parte superior del enfriador instantáneo: 300 mbares
- Presión en la parte inferior del enfriador instantáneo: 360 mbares
- Temperatura a la entrada del enfriador instantáneo: 81°C
- Temperatura a la salida del enfriador instantáneo: 36°C

10 **[0060]** El contenido final de sólidos tras el paso de concentración se determinó que era de un 80% en peso secando 20 g de la suspensión en un horno a 110°C hasta la constancia de peso $\pm 0,1\%$ en peso.

15 **[0061]** La viscosidad Brookfield de la suspensión acuosa final medida tras 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro Brookfield^{MF} modelo RVT a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm con un husillo del N° 3 a la salida del enfriador instantáneo era de 460 mPa·seg.; y de 575 mPa·seg. tras 6 días.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de suspensiones acuosas de material(es) mineral(es) con alto contenido de sólidos que comprende los pasos de:
- 5 a) prever al menos un material mineral,
 b) preparar una suspensión acuosa que comprenda al material mineral que es al menos uno del paso a),
 c) moler el material mineral de la suspensión acuosa resultante del paso b),
 d) concentrar la suspensión acuosa de material mineral molido del paso c) mediante enfriamiento instantáneo,
caracterizado por el hecho de que
- 10 - se añade a la suspensión acuosa del paso b) al menos un agente dispersante, en donde el agente dispersante que es al menos uno es añadido completamente antes del paso de molienda c), o bien por pasos antes del paso de molienda c) y durante el mismo, o bien antes del paso de molienda c) y durante el mismo y/o después del mismo, en donde el agente dispersante que es al menos uno es seleccionado independientemente de entre los miembros del grupo que consta de homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos tales como ácidos acrílicos o metacrílicos o ácido maleico; y/o sus sales, tales como p. ej. sales parcial o completamente neutralizadas con sodio, litio, potasio, amonio, calcio, magnesio, estroncio y/o aluminio o mezclas de los mismos, y preferiblemente con sodio, calcio y magnesio; o derivados de tales ácidos tales como ésteres basados en p. ej. ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, tales como p. ej. ésteres acrílicos o de acrilamida tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, o mezclas de los mismos, y en donde
- 15 - el contenido final de sólidos de la suspensión acuosa obtenida tras el paso d) es de un 80 a un 85% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el material mineral que es al menos uno es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de carbonato cálcico natural (GCC) tal como mármol, tiza, caliza; carbonato cálcico precipitado (PCC) tal como PCC aragonítico, PCC vaterítico y/o PCC calcítico, y especialmente PCC prismático, romboédrico o escalenoédrico; carbonato cálcico modificado en superficie; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos, y mezclas de los mismos.
- 25 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que** las de un 40 a un 85% en peso, preferiblemente las de un 45 a un 80% en peso, más preferiblemente las de un 50 a un 75% en peso, y con la máxima preferencia las de un 60 a un 70% en peso, tal como p. ej. las de un 65% en peso de las partículas de material mineral que es al menos uno en el paso a) tienen un diámetro esférico equivalente < 10 µm.
- 30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por el hecho de que** la suspensión acuosa, antes del paso d), tiene un contenido de sólidos que va de más de un 70 a un 80% en peso, preferiblemente de un 72 a un 79% en peso, más preferiblemente de un 74 a un 78% en peso, y con la máxima preferencia de un 76 a un 78% en peso, sobre la base del peso total de la suspensión.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por el hecho de que** la cantidad total del agente dispersante que es al menos uno que es añadida antes del paso de molienda c), o bien antes del paso c) y durante el mismo, o bien antes del paso molienda c) y durante el mismo y/o después del mismo, es de aproximadamente un 0,01 a un 1,25% en peso, preferiblemente de un 0,05 a un 1% en peso, más preferiblemente de un 0,1 a un 0,7% en peso, y con la máxima preferencia de un 0,3 a un 0,5% en peso, sobre la base del peso en seco del material mineral.
- 40 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** el peso molecular Mw del agente dispersante que es al menos uno está situado dentro de la gama de pesos moleculares que va desde 1000 hasta 15000 g/mol, preferiblemente está situado dentro de la gama de pesos moleculares que va desde 3000 hasta 7000 g/mol, siendo p. ej. de 3500 g/mol, y con la máxima preferencia está situado dentro de la gama de pesos moleculares que va desde 4000 hasta 6000 g/mol, siendo p. ej. de 5500 g/mol.
- 45 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** antes del paso c), durante el mismo o después del mismo, pero antes del paso d), se añade a la suspensión acuosa del paso b) al menos un óxido y/o hidróxido alcalinotérreo, y preferiblemente cal y/o dolomita quemada.
- 50 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por el hecho de que** el óxido y/o hidróxido alcalinotérreo es añadido en una cantidad que va desde aproximadamente un 0,001 hasta un 0,1% en peso, preferiblemente desde un 0,005 hasta un 0,07% en peso, más preferiblemente desde un 0,007 hasta un 0,05% en peso, y con la máxima preferencia desde un 0,01 hasta un 0,03% en peso, siendo p. ej. de un 0,02% en peso, sobre la base del peso en seco del material mineral.
- 55 60

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** el paso c) es realizado varias veces.
- 5 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** las de un 20 a un 70% en peso, preferiblemente las de un 36 a un 68% en peso, y más preferiblemente las de un 40 a un 60% en peso, tal como p. ej. las de un 50% en peso de las partículas del material mineral que es al menos uno tienen un tamaño de partículas < 2 µm tras del paso c).
- 10 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** las de un 10 a un 90% en peso, preferiblemente las de un 20 a un 80% en peso, más preferiblemente las de un 36 a un 75% en peso, especialmente las de un 40 a un 70% en peso, y con la máxima preferencia las de un 50 a un 65% en peso, tal como p. ej. las de un 55% en peso de las partículas del material mineral que es al menos uno tienen un tamaño de partículas < 1µm tras del paso c).
- 15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** tras el paso de molienda c) la suspensión acuosa de material mineral molido es sometida a un paso de separación, p. ej. por medio de tamizado, filtración o centrifugación.
- 20 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** en el paso d) es aportado calor que permite que se evapore agua de la suspensión acuosa, en donde este calor es generado por el anterior paso de molienda c) o bien es aportado externamente.
- 25 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por el hecho de que** la temperatura de la suspensión acuosa a la entrada del enfriador instantáneo es de 70 a 105°C, tal como p. ej. de 95°C, y a la salida del enfriador instantáneo es de menos de 60 a 30°C, tal como p. ej. de 35°C.
- 30 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** en el paso d) la suspensión acuosa es expuesta a presión reducida, y preferiblemente a una presión de 200 a 500 mbares, más preferiblemente de 250 a 400 mbares, y con la máxima preferencia a una presión de 288 a 360 mbares, tal como p. ej. a una presión de 300 a 350 mbares.
- 35 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** el contenido final de sólidos de la suspensión acuosa obtenida tras el paso d) es de un 82 a un 84% en peso, siendo p. ej. de un 83% en peso.
- 40 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** el contenido final de sólidos de la suspensión acuosa tras el paso d) es al menos un 1% en peso, preferiblemente al menos un 2% en peso, y más preferiblemente al menos un 3% en peso más alto que el contenido inicial de sólidos de la suspensión acuosa obtenida en el paso b).
- 45 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** la viscosidad Brookfield medida a 23°C tras 1 minuto de agitación a 100 rpm de la suspensión acuosa final tras el paso d) es de 50 a 1000 mPa·seg., preferiblemente de 100 a 750 mPa·seg., más preferiblemente de 150 a 600 mPa·seg., y con la máxima preferencia de 200 a 460 mPa·seg., siendo p. ej. de 300 mPa·seg.
- 50 19. Suspensión acuosa de material(es) mineral(es) con alto contenido de sólidos obtenida mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde el contenido final de sólidos de la suspensión acuosa obtenida tras el paso d) es un 83 a un 85% en peso.
20. Uso de la suspensión acuosa de materiales minerales con alto contenido de sólidos obtenida mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 en papel, colores de recubrimiento de papel, pinturas y plásticos, en donde el contenido final de sólidos de la suspensión acuosa obtenida tras el paso d) es de un 83 a un 85% en peso.