

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 867**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

**C09C 3/04** (2006.01)

**D21H 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2009 E 09799058 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2373746**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de materiales de carbonato de calcio que tienen una superficie de las partículas con propiedades mejoradas de adsorción**

30 Prioridad:

**04.12.2008 EP 08170747**

**16.01.2009 US 205206 P**

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

**04.11.2013**

73 Titular/es:

**OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)**

**Baslerstrasse 42**

**4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK A.C.;**

**BURI, MATTHIAS;**

**KARTH, BEAT y**

**PUDACK, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 427 867 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 materiales de carbonato de calcio que tienen una superficie de las partículas con propiedades mejoradas de adsorción.

5 La presente invención se refiere al sector técnico de las suspensiones de un material que contiene carbonato o de materiales minerales secos y a sus aplicaciones en los campos del papel, la pintura y los plásticos y más particularmente a sus aplicaciones en la industria del papel, tales como la fabricación o la producción y/o al recubrimiento de hojas de papel.

10 En el método de fabricación de una hoja de papel, cartón o producto análogo, el experto en la técnica tiende cada vez más a reemplazar parte de las fibras de celulosa costosas por material mineral más barato con el fin de reducir el coste del papel al mismo tiempo que se mejoran sus propiedades.

15 Este material que contiene carbonato de calcio, con el que el experto en la técnica está bien familiarizado, comprende, por ejemplo, carbonato de calcio natural (GCC) tal como mármol, calcita, piedra caliza y/o yeso, y/o carbonato de calcio sintético (PCC) tales como las formas cristalinas escalenoédricas y/o romboédricas y/o de calcita y/o vaterita y diversas cargas análogas que contienen carbonatos de calcio tales como dolomita o cargas basadas en carbonatos mixtos de diferentes metales tales como, en particular, calcio asociado con magnesio y análogos, diferentes materias tales como talco o análogos, y mezclas de estas cargas, tales como, por ejemplo mezclas de carbonato de calcio-talco o carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales tales como co-estructuras de carbonato de calcio-talco o talco-dióxido de titanio.

20 Durante mucho tiempo, ha sido bastante común usar en un procedimiento de molienda en húmedo, como agentes adyuvantes de molienda, polímeros solubles en agua basados en un poli(ácido acrílico) parcial o totalmente neutralizado o sus derivados (documento 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) para proporcionar suspensiones minerales acuosas, pero estos agentes adyuvantes de molienda no permiten obtener el refinamiento y los criterios de viscosidad mencionados  
25 anteriormente, requeridos, o no permiten obtener la estabilidad requerida del pH de las suspensiones minerales acuosas a lo largo del tiempo o no tienen una capacidad suficiente para desarrollar la dispersión de la luz visible requerida por el usuario final en la aplicación del papel.

30 El experto en la técnica conoce otro tipo de solución descrita en los documentos WO 02/49766, EP 0 850 685, WO 2008/010055, WO 2007/072168 para obtener las suspensiones acuosas de un material mineral refinado, con una concentración de materia seca que puede ser elevada, al mismo tiempo que tienen una viscosidad de Brookfield™ baja que permanece estable a lo largo del tiempo. Este tipo conocido de solución describe el uso de dispersantes específicos como copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico o como la tasa particular de neutralización o como el uso de un compuesto de fluoro inorgánico, usado para ponerlo en la suspensión acuosa de las partículas minerales que salen de la etapa de concentración mecánica y/o térmica, después de una etapa de molienda en  
35 húmedo a un contenido de sólidos bajo, sin el uso de un agente dispersante ni un adyuvante de molienda.

Adicionalmente, el experto en la técnica conoce el documento US 3.006.779, que describe una solución completamente diferente basada en un dispersante inorgánico que consiste en una mezcla homogénea de vidrio de fosfato de sodio, óxido de cinc y una sal o hidróxido de litio o potasio.

40 De la misma manera, el documento WO 2006/081501 enseña el uso de un dispersante inorgánico como silicato de litio.

Además, el experto en la técnica conoce el documento US 2006/162884, así como los documentos citados en el mismo. Este documento menciona el tratamiento del carbonato de calcio con una serie de silicatos, entre los cuales también menciona el silicato de litio. Sin embargo, este tratamiento se basa en el uso de ácidos que dan como resultado una modificación de la superficie del carbonato de calcio.

45 Finalmente, la disertación titulada "Influence of polyelectrolyte adsorption on rheology of concentrated calcite dispersion" (Robert Petzenhauser-1993) que estudia la influencia de diferentes poli(acrilatos) con respecto a la suspensión de calcita confirma que existen dificultades en términos de la estabilidad de la viscosidad de las suspensiones resultantes con la totalidad de los poli(acrilatos) estudiados, incluyendo los poli(acrilatos de litio).

50 Sin embargo, ninguna de las soluciones conocidas proporciona al experto en la técnica una solución al problema de lograr que el material que contiene carbonato de calcio esté en una forma seca o en la forma de una suspensión que tenga una concentración de materia seca que puede ser elevada, mientras que tiene una viscosidad de Brookfield™ baja que permanece estable a lo largo del tiempo, y una buena capacidad amortiguadora del pH, así como que permita trabajar con un contenido de dispersante o de agente adyuvante de la molienda reducido y/o un contenido de sólidos incrementado, en donde los materiales de carbonato de calcio tienen una superficie de las partículas con  
55 propiedades mejoradas de adsorción de dispersantes.

Así, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar materiales de carbonato de

calcio que tengan una superficie de las partículas con propiedades de adsorción de dispersantes mejoradas para suspensiones altamente estables.

Además, es altamente deseable que en dicho procedimiento, no se añada ningún compuesto, que pueda reaccionar de una manera incontrolable en el entorno en el que se usan.

- 5 Por ejemplo, existen compuestos iónicos que tienden a formar sales insolubles en agua, hidróxidos u óxidos o complejos con los compuestos adicionales en ciertos intervalos del pH.

Por lo tanto, es un objeto más de la presente invención proporcionar un procedimiento, que usa compuestos que no sufren ninguna reacción secundaria indeseable en el entorno de los materiales minerales, especialmente en el entorno acuoso de los mismos, es decir, que compuestos tales como aquellos en forma de una sal no sufran ninguna reacción secundaria, sino que permanezcan sin cambio con respecto a sus componentes iónicos, estén en la forma de sal o en forma disociada.

10

Enfrentados a los problemas mencionados anteriormente de obtener suspensiones acuosas de un material que contiene carbonato de calcio mineral con las propiedades requeridas mientras que se minimiza la demanda del agente dispersante y/o adyuvante de la molienda sin reducir las propiedades de los productos finales, como las propiedades ópticas del papel, los autores de la invención encontraron sorprendentemente que ciertos compuestos que contienen ion de litio actúan como un modificador de las propiedades de adsorción de la superficie de las partículas de carbonato de calcio, permitiendo obtener suspensiones acuosas del material que contienen carbonato de calcio, que tienen un pH estable a lo largo del tiempo, y que pueden tener un contenido elevado de sólidos secos y una viscosidad de Brookfield baja y estable.

15

Sin querer estar ligado por una teoría, los autores de la invención creen que el uso de ciertos compuestos que contienen ion de litio, modifican la superficie de las partículas del material que contiene carbonato de calcio y en consecuencia modifican las propiedades de adsorción de la superficie de las partículas de carbonato de calcio, cualquiera que sea la naturaleza del material que contiene carbonato de calcio.

20

Sin embargo, aunque la presencia de estos compuestos de litio modifica las propiedades de adsorción del carbonato de calcio a este nivel bajo de contenido de litio, la incorporación de este elemento, y especialmente de los compuestos de litio mencionados posteriormente, no tiene mayormente impacto visible en la forma cristalina del pigmento mediante imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) y/o la superficie específica o el patrón de XRD del pigmento.

25

Así, el objeto anterior se logra por un procedimiento para la fabricación de materiales de carbonato de calcio que tienen una superficie de las partículas con propiedades de adsorción de dispersantes mejoradas, que comprende las etapas de:

30

a. proporcionar al menos un carbonato de calcio que comprende el material en forma de una suspensión acuosa o en forma seca,

b. proporcionar al menos un compuesto que contiene ion de litio seleccionado del grupo que consiste en óxido de litio o sales de litio monoméricas orgánicas y/o inorgánicas seleccionadas del grupo que comprende sales de ácido mono- y/o polivalentes tales como carbonato de litio, sulfatos de litio, citrato de litio, hidrogenocarbonato de litio, acetato de litio, cloruro de litio, fosfatos de litio, en forma seca o en una solución acuosa, y mezclas de los mismos,

35

c. combinar el al menos un compuesto que contiene ion de litio de la etapa b) con al menos un material de carbonato de calcio de la etapa a).

40 Las sales de litio de ácidos monoméricos di- o tribásicos también pueden ser sales mixtas, por ejemplo de litio y sodio tales como de  $(\text{Na},\text{Li})_3\text{PO}_4$ , por ejemplo Olympite o Nalipoite.

El material de carbonato de calcio resultante puede estar en una forma seca o en forma de una suspensión. Se puede secar o volver a suspender después de haber sido secado, como puede tomarse de cualquiera de las siguientes realizaciones preferidas.

45 El al menos un material que comprende carbonato de calcio para usar en la presente invención preferiblemente se proporciona en forma de carbonato de calcio sintético (PCC) obtenido de al menos una fuente de ion de calcio y al menos una fuente de carbonato, hidrogenocarbonato y/o  $\text{CO}_2$ , o en forma de un material mineral que contiene carbonato natural (GCC).

50 El material que contiene carbonato de calcio especialmente adecuado se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio natural (GCC) tal como mármol, calcita, piedra caliza y/o tiza; carbonato de calcio precipitado (PCC) como vaterita y/o calcita; y minerales que contienen carbonato de calcio tales como la dolomita o cargas basadas en carbonato mixto tales como, en particular, calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, varios materiales tales como la arcilla o el talco o análogos o derivados, y mezclas de los mismos tales como, por ejemplo, mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con

hidróxido de aluminio, mica o fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales tales como co-estructuras del talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio.

- 5 Más preferiblemente, el al menos un material de carbonato de calcio es un carbonato de calcio natural (GCC) o un carbonato de calcio precipitado (PCC), o una mezcla de GCC y PCC, o una mezcla de GCC y PCC y arcilla, o una mezcla de GCC y PCC y talco, y lo más preferiblemente es un GCC elegido de mármol, yeso, calcita o piedra caliza, o un PCC elegido de PCC calcítico como PCC romboédrico o PCC escalenoédrico.

El procedimiento anterior se puede mejorar por una serie de etapas opcionales:

- 10 Así, por ejemplo, se puede optimizar el procedimiento de fabricación mediante métodos de molienda y/o dispersión con un contenido del dispersante reducido y/o a un contenido de sólidos incrementado, métodos de fabricación de suspensión acuosa de partículas de material que contienen carbonato de calcio que implementan dicho compuesto que contiene ion de litio seleccionado como modificador de las propiedades de adsorción de la superficie de las partículas de carbonato de calcio.

Una realización especialmente preferida incluye una etapa de molienda, en donde el al menos un material de carbonato de calcio se muele, opcionalmente en presencia de dispersantes y/o adyuvantes de la molienda (etapa d).

- 15 Los dispersantes o adyuvantes de la molienda usados según la presente invención pueden ser cualesquiera dispersantes orgánicos convencionales tales como homopolímeros y/o copolímeros de poli(acrilato de sodio) y polimaleinatos, etc. Están preferiblemente en forma no neutralizada y/o parcialmente neutralizada. Los dispersantes preferidos son, por ejemplo, poli(ácidos acrílicos) parcialmente neutralizados, totalmente neutralizados, y especialmente no neutralizados. "No neutralizado" significa que la totalidad de los grupos carboxílicos están presentes como los ácidos libres, mientras que parcialmente neutralizado significa que una parte de los grupos ácido carboxílico están transformados en una sal, y totalmente neutralizado significa que la totalidad de los grupos ácido carboxílico están neutralizados. Los grupos neutralizados pueden estar presentes en una forma disociada, parcialmente disociada o no disociada.
- 20

Se prefiere que, en la etapa d), el al menos un compuesto que contiene ion de litio esté presente.

- 25 Si se usa el GCC en la etapa d), puede ser preferible someter el carbonato de calcio natural molido en húmedo a una etapa de tratamiento en húmedo previa a la etapa d), permitiendo la eliminación de impurezas, tales como impurezas de silicato, por ejemplo por flotación por espuma.

Además, puede ser ventajoso que el material molido obtenido de la etapa d) sea tamizado y/o concentrado (etapa e).

- 30 El "cribado" en el contexto de la presente invención se implementa mediante dispositivos bien conocidos para el "cribado" como tamices, centrifugas con granos de arena, etc. Por "cribado", se tiene que entender un tratamiento para eliminar las partículas gruesas que tienen un tamaño de partículas de más de 45  $\mu\text{m}$ .

La "concentración superior" se lleva a cabo, por ejemplo por una concentración térmica o una concentración mecánica tal como por medio de una máquina centrífuga, filtro prensa, prensa de tubo o una mezcla de los mismos.

- 35 Si el material molido se criba y/o concentra de acuerdo con la etapa e), se puede preferir dispersar el material en un medio acuoso después del cribado y/o la concentración (etapa f), en donde es aún más preferido, si la dispersión se lleva a cabo en la presencia de al menos un compuesto que contiene ion de litio, que puede ser diferente o el mismo que el usado para la etapa d).

- 40 El material molido obtenido de cualquiera de las etapas d) o e) o f) se puede secar, si el material de carbonato de calcio de la etapa a) se proporciona en forma de una suspensión acuosa (etapa g).

Por otra parte, si el material de carbonato de calcio de la etapa a) se proporciona en forma seca, o cuando no se llevan a cabo las etapas e), f) y g), el material molido obtenido de la etapa d) se puede dispersar en un medio acuoso (etapa h).

En una realización preferida, la suspensión acuosa obtenida de la etapa h se puede moler (etapa i).

- 45 Además, el material seco de la etapa g), se puede redispersar en un medio acuoso (etapa j).

En realizaciones especialmente preferidas, la etapa i) y/o etapa j) se llevan a cabo en presencia de al menos un compuesto que contiene ion de litio.

En general, con respecto a la adición del al menos un compuesto que contiene ion de litio, existen varias realizaciones preferidas.

- 50 Por ejemplo, el al menos un compuesto que contiene ion de litio se puede añadir antes y/o durante y/o después de la etapa a), si el al menos un material de carbonato de calcio es PCC.

Así, el compuesto de litio también se puede añadir antes, durante o después de la precipitación del carbonato de calcio sintético. Por ejemplo, el compuesto de litio se puede añadir antes de la etapa de carbonización.

5 Por otra parte, si el al menos un material de carbonato de calcio es GCC, el al menos un compuesto que contiene ion de litio se añade preferiblemente antes y/o durante y/o después de la etapa de la molienda d), si las etapas e) y f) no se llevan a cabo.

Sin embargo, el al menos un compuesto que contiene ion de litio también se puede añadir después de la etapa de la molienda d) y antes y/o durante y/o después del cribado y/o la etapa de concentración e), si la etapa e) se lleva a cabo sola.

10 Además, se puede añadir el al menos un compuesto que contiene ion de litio antes y/o durante y/o después de la etapa de dispersión f).

Si el material de carbonato de calcio se proporciona en forma seca en la etapa a) seguido sucesivamente por las etapas d) y h), se prefiere que la adición del compuesto que contiene ion de litio se realice en una sola adición antes, durante o después de la etapa d) o se haga en adiciones múltiples, cada una de ellas antes, durante o después de la etapa h).

15 Si se lleva a cabo la etapa de dispersión f) y si la totalidad o una parte de la cantidad del compuesto que contiene ion de litio se añade antes de la etapa f), el compuesto que contiene ion de litio se añade preferiblemente antes y/o durante y/o después de la etapa d).

20 Como se mencionó anteriormente, las suspensiones acuosas de material que contiene carbonato de calcio, obtenidas por el procedimiento de fabricación de acuerdo con la presente invención, tienen una buena capacidad amortiguadora del pH, es decir un pH estable a lo largo del tiempo, un contenido de sólidos secos elevado, y una viscosidad de Brookfield™ baja que permanece estable a lo largo del tiempo.

25 “Un contenido de sólidos secos elevado” de acuerdo con la presente invención significa una suspensión o mezcla acuosa de material que contiene carbonato de calcio, que tiene un contenido de sólidos preferiblemente de 10% a 82% en peso, más preferiblemente de 50% en peso a 81% en peso y lo más preferiblemente de 65% en peso a 80% en peso, por ejemplo de 70% en peso a 78% en peso basado en el peso total de la suspensión o mezcla.

“pH estable a lo largo del tiempo” en el contexto de la presente invención significa que la suspensión mineral mantendrá el valor del pH en un intervalo estrecho preferiblemente de 8,5 a 10,5, más preferiblemente de 9 a 10, por ejemplo 9,5 preferiblemente durante al menos 6 días, más preferiblemente al menos 7 días, lo más preferiblemente al menos 8 días de almacenamiento.

30 Así, se prefiere especialmente que la etapa d) del procedimiento de la presente invención se lleve a cabo a un pH superior a 7, preferiblemente superior a 7,5, más preferiblemente entre 8,5 y 10,5, y lo más preferiblemente entre 9 y 10, por ejemplo 9,5.

35 En relación con esto, el experto en la técnica determinará fácilmente que el valor de pH tendrá valores adecuados en función de las propiedades que se desean lograr, sabiendo que le influye la adición de una base, preferiblemente de una base de un catión mono o divalente, lo más preferiblemente de sodio o calcio, por ejemplo la adición de una preparación alcalina de un biocida, o la liberación de hidróxido, tal como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , durante la molienda de un material, tal como durante la co-molienda de carbonato de calcio precipitado y carbonato de calcio natural.

En la totalidad de la presente solicitud el valor del pH se mide a temperatura ambiente ( $21^\circ\text{C} \pm 1$ ) con una exactitud de  $\pm 0,3$  unidades de pH.

40 La concentración del ion de litio con respecto al carbonato de calcio seco total preferiblemente es de 10 a 2000 ppm, más preferiblemente de 100 a 1000 ppm, lo más preferiblemente de 200 a 800 ppm.

45 A este respecto, el al menos un compuesto que contiene ion de litio, que se puede añadir antes, durante y/o después de la etapa d), está presente preferiblemente en una cantidad de 0,0035% en peso a 1% en peso, preferiblemente de 0,035% en peso a 0,5% en peso, y lo más preferiblemente de 0,02% en peso a 0,2% en peso, con respecto al carbonato de calcio seco total.

50 Dichos compuestos que contienen ion de litio se añaden para obtener una suspensión acuosa del material con una viscosidad de Brookfield™ baja estable a lo largo del tiempo, lo que significa que la viscosidad de Brookfield™ inicial de la suspensión acuosa del material de mineral que contiene carbonato de calcio después de 1 hora de producción preferiblemente es inferior a 4000 mPa.s, más preferiblemente inferior a 2000 mPa.s. lo más preferiblemente inferior a 500 mPa.s, medida después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro Brookfield™ modelo DV-III a temperatura ambiente ( $21^\circ\text{C} \pm 1$ ) y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con un husillo apropiado de un conjunto de husillos de RV, y que la viscosidad de Brookfield™ de la suspensión acuosa del material de carbonato de calcio después de 8 días de almacenamiento sin agitar es inferior a 4000 mPa.s, preferiblemente inferior a 2000 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 500 mPa.s medida después de 1 minuto

- mediante el uso de un viscosímetro Brookfield™ modelo DV-III a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y una velocidad de rotación de 100 rpm con el husillo apropiado de un conjunto de husillos de RV. Se prefiere especialmente que después de un almacenamiento sin agitar durante 8 días, la viscosidad sea inferior a 1000 mPa·s, muy preferiblemente inferior a 500 mPa·s, medida después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro Brookfield™ modelo DV-III a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y una velocidad de rotación de 100 rpm con el husillo apropiado de un conjunto de husillos de RV.
- 5
- En una realización preferida, el material de carbonato de calcio comprende GCC y PCC, en donde el PCC está presente en una cantidad de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 20 a 80% en peso, y lo más preferiblemente de 30 a 70% en peso, basado en el peso total de PCC y GCC.
- 10
- Cuando no haya etapa e), f) o g), toda la cantidad del al menos un compuesto que contiene ion de litio preferiblemente se usa antes de la etapa de la molienda d), una parte del al menos un compuesto que contiene ion de litio se usa antes de la etapa de la molienda d), mientras que la cantidad restante se añade durante la etapa d).
- También, se puede usar ventajosamente una combinación de diferentes compuestos que contienen ion de litio. Cuando se usa un agente dispersante, la cantidad del al menos un compuesto que contiene ion de litio usada está en el intervalo de 0,01% a 5%, preferiblemente de 0,05% a 2%, lo más preferiblemente de 0,1% a 1% en peso con respecto al peso seco del material de carbonato de calcio.
- 15
- La etapa de la molienda d) del procedimiento de acuerdo con la presente invención preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura superior a  $5^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente de  $20^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo de  $45^{\circ}\text{C}$  a  $105^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo de  $85^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ .
- 20
- Además, se prefiere que la concentración de sólidos del material en forma de una suspensión acuosa que se va a moler en la etapa de la molienda d) sea de 10 a 82% (por peso seco del material de carbonato de calcio), preferiblemente de 50 a 81%, lo más preferiblemente de 60 a 80%, y en especial preferiblemente entre 65% y 72%.
- En una realización preferida adicional de la invención, el material molido obtenido de la etapa d) comprende una fracción de partículas más finas que  $1\ \mu\text{m}$  de más de 20% en peso, preferiblemente de más de 60% en peso, aún más preferiblemente de más de 75% en peso, y lo más preferiblemente de más de 85% en peso, especialmente de más de 95% en peso, basado en el peso total del material molido, usado en un aparato Sedigraph 5100™.
- 25
- El  $d_{50}$  (valor del diámetro de 50% en peso de las partículas, o mediana del tamaño de partículas) del material molido preferiblemente es de aproximadamente  $0,2$  a  $5\ \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $0,2$  a  $1,5\ \mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de  $0,25$  a  $1\ \mu\text{m}$ , por ejemplo de  $0,45$  a  $0,7\ \mu\text{m}$ . Este valor de  $d_{50}$  se determina usando un aparato Sedigraph 5100™.
- 30
- En la etapa de la molienda d), el material que contiene carbonato de calcio preferiblemente se proporciona como una suspensión acuosa que comprende de 1 a 82% en peso, preferiblemente de 15% en peso a 81% en peso, y lo más preferiblemente de 40% en peso a 80% en peso de GCC y/o PCC seco, por ejemplo de 63% en peso a 72% en peso de GCC seco, o de 47 a 72% en peso de PCC seco. Dicha suspensión acuosa puede resultar de la dispersión del material en la forma de una torta de filtración.
- 35
- Se prefiere especialmente, que la etapa d) se lleve a cabo a un contenido de sólidos de 10% en peso a 35% en peso, basado en el peso total de la suspensión, en ausencia de cualesquiera dispersantes o adyuvantes de la molienda, y se lleve a cabo a un contenido de sólidos de 60% en peso a 82% en peso, basado en el peso total de la suspensión, en presencia de dispersantes y/o adyuvantes de la molienda.
- 40
- El contenido final de sólidos de la suspensión que contiene carbonato de calcio está en el intervalo entre 45% en peso y 82% en peso.
- Preferiblemente, los materiales de carbonato de calcio tienen un contenido final de sólidos elevado que está en el intervalo entre 45% en peso y 75% en peso, más preferiblemente entre 68% en peso y 73% en peso, si la etapa de la molienda d) se lleva a cabo sin ningún dispersante ni adyuvante de la molienda, y está en el intervalo entre 65% en peso y 82% en peso, preferiblemente entre 72% en peso y 78% en peso, si la etapa de la molienda d) se lleva a cabo en presencia de dispersantes o adyuvantes de la molienda.
- 45
- Otro objeto de la presente invención es la provisión de un material que contiene carbonato de calcio obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención.
- Preferiblemente dichos materiales que contienen carbonato de calcio no solamente tienen las propiedades anteriores tales como un pH estable a lo largo del tiempo, un contenido de sólidos secos elevado y una viscosidad de Brookfield baja y estable, sino que también tiene excelentes propiedades ópticas, por ejemplo una capacidad alta de dispersión de la luz visible.
- 50
- Una medida para la dispersión de la luz es el coeficiente de dispersión S. S debe ser mayor que  $110\ \text{m}^2/\text{kg}$  para un peso de recubrimiento de  $20\ \text{g}/\text{m}^2$  que refleja la capacidad de un recubrimiento para dispersar la luz visible. Se puede medir, por ejemplo, de acuerdo con el método descrito en el documento WO 02/49766 (pág. 8 a 10). En

consecuencia, la capacidad para dispersar la luz se expresa por el coeficiente de dispersión de la luz de Kubelka y Munk, determinada por el método, bien conocido por los expertos, descrita en las publicaciones de Kubelka y Munk (Zeitschrift für Technische Physik 12, 539, (1931)), de Kubelka (J. Optical. Soc. Am. 38(5), 448, (1948) y J. Optical Soc. Am. 44(4), 330, (1954)).

- 5 Se prefiere que el material de carbonato de calcio obtenido por el procedimiento de la presente invención tenga un coeficiente de dispersión  $S \geq 120 \text{ m}^2/\text{kg}$  para un peso de recubrimiento de  $20 \text{ g}/\text{m}^2$  y una viscosidad de Brookfield<sup>TM</sup>  $< 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , preferiblemente un coeficiente de dispersión  $S \geq 140 \text{ m}^2/\text{kg}$  para un peso de recubrimiento de  $20 \text{ g}/\text{m}^2$  y una viscosidad de Brookfield<sup>TM</sup>  $< 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

- 10 La concentración del ion de litio de dichos materiales que contienen carbonato de calcio con respecto al carbonato de calcio seco total preferiblemente es de 10 a 2000 ppm, preferiblemente 100 a 1000 ppm, lo más preferiblemente de 200 a 800 ppm.

- 15 Se prefiere especialmente que este material contenga al menos un compuesto que contiene ion de litio en una cantidad de 0,0035% en peso a 1% en peso, preferiblemente de 0,0035% en peso a 0,5% en peso, y lo más preferiblemente de 0,02% en peso a 0,2% en peso, en particular 0,05%, con respecto al carbonato de calcio seco total.

Además, el material que contiene carbonato de calcio final puede comprender una fracción de partículas más finas que  $1 \mu\text{m}$  mayor de 50% en peso, preferiblemente mayor de 80% en peso, más preferiblemente mayor de 85% en peso, aún más preferiblemente mayor de 90% en peso, y lo más preferiblemente mayor de 95% en peso, basado en el peso total del material molido.

- 20 En una realización preferida, el material que contiene carbonato de calcio final tiene un  $d_{50}$  de aproximadamente  $0,2$  a  $5 \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $0,2$  a  $1,5 \mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de  $0,25$  a  $1 \mu\text{m}$ , por ejemplo de  $0,45$  a  $0,7 \mu\text{m}$ . El valor de  $d_{50}$  se determina usando un aparato Sedigraph 5100<sup>TM</sup>.

- 25 El material molido en una forma seca después de la etapa g) preferiblemente comprende carbonato de calcio seleccionado del grupo que comprende carbonato de calcio natural (GCC) tal como mármol, tiza, piedra caliza o calcita o carbonato de calcio precipitado (PCC) como vaterita y/o calcita, y minerales que contienen carbonato de calcio tales como dolomita o cargas basadas en carbonato mixto, tal como, en particular, calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, diferentes materiales tales como arcilla o talco o análogos o derivados, y mezclas de estas cargas, tales como, por ejemplo mezclas de carbonato de calcio-talco o carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales tales como las co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio.

Preferiblemente, el material es un GCC, o un carbonato de calcio precipitado (PCC) o una mezcla de GCC y PCC, o una mezcla de GCC y PCC y arcilla, o una mezcla de GCC y PCC y talco.

Lo más preferiblemente, es un GCC elegido de mármol, yeso, calcita o piedra caliza o un PCC elegido de PCC calcítico como PCC romboédrico o PCC escalenoédrico.

- 35 El material molido en forma seca también pueden presentar un  $d_{50}$  de aproximadamente  $0,2$  a  $5 \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $0,2$  a  $1,5 \mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de  $0,25$  a  $1 \mu\text{m}$ , por ejemplo de  $0,45$  a  $0,7 \mu\text{m}$ .

También se prefiere que pueda tener una fracción de partículas más finas que  $1 \mu\text{m}$  mayor de 50% en peso, preferiblemente mayor de 80% en peso, más preferiblemente mayor de 85% en peso, aún más preferiblemente mayor de 90% en peso, y aún más preferiblemente mayor de 95% en peso usando un aparato Sedigraph<sup>TM</sup> 5100.

- 40 Finalmente, otro objeto de la presente invención es el uso de suspensiones acuosas de material que contiene carbonato de calcio y/o de material que contiene carbonato de calcio seco, de acuerdo con la invención, en cualquier sector que haga uso de material mineral, y en particular en el campo del papel, la pintura y los plásticos y cualquier otro campo que use dichas suspensiones y/o polvos, más particularmente que se usen como suspensiones en aplicaciones de papel tales como en la fabricación de papel y/o recubrimiento de papel y/o tratamiento de la superficie del papel, o tal como la carga durante la manufactura del papel, cartón, u hojas análogas. Los polvos secos se usan preferiblemente en el plástico y/o pinturas pero también se pueden ser re-suspender en agua para formar una suspensión nuevamente. El uso como carga puede ser directo como composición de carga durante la fabricación del papel, cartón u hojas análogas, o indirecto como material compuesto de reciclaje de los fragmentos de recubrimiento, si se usan materiales compuestos de reciclaje de los fragmentos de recubrimiento en el
- 50 procedimiento de fabricación del papel, cartón u hojas análogas.

Se prefiere especialmente el uso en el papel, pinturas y plásticos.

Los papeles, las pinturas y los plásticos de acuerdo con la invención se caracterizan por que los mismos contienen dichos materiales minerales molidos de acuerdo con la invención.

Finalmente, un aspecto adicional de la presente invención es el uso del al menos un compuesto que contiene ion de

litio en el procedimiento para la fabricación de materiales de carbonato de calcio que tienen una superficie de las partículas con propiedades de adsorción mejoradas de acuerdo con la presente invención.

Las figuras descritas posteriormente y los ejemplos y experimentos servirán para ilustrar la presente invención y no deben restringirlas de ninguna manera.

## 5 Breve Descripción de las Figuras

La figura 1 muestra los patrones de XRD del material de la técnica anterior de acuerdo con la prueba 8a.

La figura 2 muestra los patrones de XRD de un material de acuerdo con la prueba 8b comparativa.

### Ejemplos

Ejemplo 1

10 Este ejemplo se refiere a la preparación del material que va a ser procesado de acuerdo con la presente invención.

Todos los tamaños de partículas y la mediana de los diámetros se miden usando un aparato Sedigraph™ 5100, de Micromeritics.

15 Las viscosidades de Brookfield™ se midieron usando un viscosímetro Brookfield™ modelo DV-III a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y agitando a una velocidad de 100 rpm (velocidades por minuto) con el husillo apropiado de un conjunto de husillos de RV.

20 Todos los pesos moleculares medios ponderados ( $M_w$ ), pesos moleculares medios numéricos ( $M_n$ ) y la correspondiente polidispersidad y fracción de pesos inferior a 1500 daltons de los diferentes polímeros se miden como 100% en moles de la sal de sodio a pH 8 de acuerdo con un método de cromatografía de permeación de gel acuoso (GPC) calibrado con una serie de cinco patrones de poli(acrilato de sodio) suministrados por Polymer Standard Service con las referencias PSS-PAA 18K, PSS-PAA 8K, PSS-PAA 5K, PSS-PAA 4K y PSS-PAA 3K.

La superficie específica BET en  $\text{m}^2/\text{g}$  se mide de acuerdo con el estándar ISO 4652.

El patrón de difracción de rayos X (XRD) del PCC y GCC modificado se lleva a cabo de acuerdo con el siguiente método.

25 Las fases mineralógicas presentes en los carbonatos de calcio mencionados anteriormente se determinan por medio de la difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Bruker D8 Advanced, de acuerdo con el método de difracción de polvo. Este difractómetro consiste en un tubo de rayos X de 2,2 kW, un soporte de muestra de 9 posiciones, un goniómetro zeta-zeta ( $\theta$ - $\theta$ ), y un detector VANTEC-1. Se usa en todos los experimentos radiación de  $\text{CuK}\alpha$  filtrada con Ni. Los perfiles son gráficas registradas automáticamente usando un incremento de  $2\theta$  de  $0,01^{\circ}$  y una velocidad de barrido de 1 s/etapa de  $2\theta$  de 20 a  $50^{\circ}$ . Los patrones de difracción de polvo resultantes se clasifican por el contenido mineral usando la base de datos del archivo de difracción del polvo 2 (PDF) del International Center for Diffraction Data (ICDD). La comparación de los conjuntos de datos medidos con el patrón de referencia de ICDD se demuestra en la figura 1 y se resume en la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de la red cristalina del polvo de carbonato de calcio medidos comparado con su material de referencia de ICDD correspondiente.

ID de la muestra	a en Å	c en Å
ICDD n° 05-0586, calcita sintética	4,989	17,062
Prueba 8a, S-PCC, técnica anterior	5,0014	17,0477
Prueba 8b, S-PCC, comparativo	5,0023	17,0451
ICDD n° 47-1743, calcita natural	4,9896	17,0610
Prueba 7b, GCC, invención	4,9832	17,0338

35

Pruebas 1a y 1b

Esta prueba se refiere a la preparación de PCC romboédrico de  $d_{50}$  de  $0,3 \mu\text{m}$ .

40 En tal caso, se añaden 200 kg de óxido de calcio (Tagger Kalk, Golling A) a 1700 litros de agua del grifo a  $40^{\circ}\text{C}$  en un reactor agitado; el contenido del reactor se mezcla con agitación continua durante 30 minutos y la suspensión resultante de hidróxido de calcio ("lechada de cal") con 13,1% p/p de sólidos después se criba en un tamiz de  $100 \mu\text{m}$ .

La precipitación del carbonato de calcio se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable cilíndrico de 1800 litros equipado con un agitador y sondas para verificar el pH y la conductividad de la suspensión.

Se añaden 1700 litros de la suspensión de hidróxido de calcio obtenida en la etapa de apagado como se estableció anteriormente, al reactor de carbonatación y la temperatura de la mezcla de reacción se ajusta a la temperatura de inicio deseada de 16°C.

- 5 Después se burbujea un gas con 20-30% en volumen de CO<sub>2</sub> en aire hacia arriba a través de la suspensión a una velocidad de 200 m<sup>3</sup>/h con una agitación de la suspensión entre 200 y 300 rpm. La sobrepresión en la alimentación del gas es de 150-200 mbar, que corresponde a la presión hidrostática de la suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> en el reactor.

Durante la carbonatación, la temperatura de la suspensión no se controla y se deja que se eleve debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica. Después de que la conductividad alcanzara un mínimo, la gasificación se continúa durante otros 4 minutos y luego se detiene.

- 10 La suspensión acuosa al 16,7% p/p de sólidos del carbonato de calcio precipitado obtenida por esta etapa de carbonatación, se criba posteriormente en un tamiz de 45 µm y se alimenta a una máquina centrífuga para el drenaje mecánico. La torta de filtración descargada por la máquina centrífuga, se redispersa en agua y se lleva a una suspensión al 47,2% p/p. Durante la formación de la suspensión se añade a la mezcla 1,0% p/p (calculado como materia seca en el carbonato de calcio seco) de un adyuvante de dispersión aniónico basado en poli(acrilato de sodio) que tiene un Mw de 12500 y una polidispersidad de 2,8 .

Después la suspensión es forzada para que pase a través de un molino triturador vertical (Dynomill™ de 1,4 litros) que contiene perlas de ZrO de 0,6-1,2 mm como medio, para desaglomerar el carbonato de calcio precipitado principalmente agrupado en partículas discretas con el fin de obtener un tamaño de partículas medio d<sub>50</sub> de aproximadamente 0,3 µm (Micromeritics Sedigraph™ 5100) después de la molienda.

- 20 La suspensión resultante de carbonato de calcio precipitado ultrafino discreto después se concentra más de manera adicional en un evaporador al vacío para obtener los sólidos de la suspensión final con 66,7% p/p de sólidos.

Las propiedades físicas del producto final se dan en la tabla 2a a continuación.

Tabla 2a

Contenido de sólidos de la suspensión de PCC (%)	Viscosidad de la suspensión de PCC (mPa·s) (Brookfield DV II, 100 rpm, husillo 3)	Polimorfo PCC	d <sub>50</sub> (µm)	SSA BET (m <sup>2</sup> /g)
66,7	850	calcita romboédrica (R-PCC)	0,27	16,5

- 25 La suspensión mineral así obtenida después se seca por pulverización a un contenido de sólidos > 99,5% en peso (% p) y denomina mineral 1a de acuerdo con la técnica anterior.

Con el mismo procedimiento que se describió anteriormente, un equivalente de R-PCC, pero en presencia de 2000 ppm en peso de LiOH añadido antes de la etapa con respecto al procedimiento de carbonización para la cal apagada.

- 30 La suspensión resultante del carbonato de calcio precipitado ultrafino discreto después se concentra más adicionalmente, en un evaporador al vacío para obtener los sólidos de la suspensión final con 67,7% p/p de sólidos.

Las propiedades físicas del producto final se dan en la tabla 2b a continuación.

Tabla 2b:

Contenido de sólidos de la suspensión de PCC (%)	Viscosidad de la suspensión de PCC (mPa·S) (Brookfield DV II, 100 rpm, husillo 3)	Polimorfo PCC	d <sub>50</sub> (µm)	BET de SSA (m <sup>2</sup> /g)
67,7	230	calcita romboédrica (R-PCC)	0,29	15,8

- 35 La suspensión después se seca por pulverización a un contenido de sólidos de > 99,5% en peso y se denomina el mineral 1b comparativo.

#### Prueba 2

Esta prueba se refiere a la preparación de un carbonato de calcio molido natural de Noruega con un d<sub>50</sub> de 45 µm.

- 40 El mármol de Noruega de la región de Molde con un diámetro de 10-300 mm es molido de forma autógena en seco a una finura de un d<sub>50</sub> en el intervalo de 42-48 µm. El mineral así obtenido se denomina mineral 2.

Prueba 3

Esta prueba se refiere a la preparación de un carbonato de calcio molido natural de Noruega con un  $d_{50}$  de 0,8  $\mu\text{m}$ .

- 5 El mineral 2 se muele en húmedo al 20% en peso de sólidos en agua del grifo en un molino triturador vertical (Dynomill™) en un modo de recirculación sin añadir aditivos, tales como dispersantes y/o adyuvantes de la molienda, a una finura hasta que el 60% en peso de las partículas tiene un diámetro  $< 1 \mu\text{m}$ . Después de la molienda, el producto tiene una mediana de diámetro  $d_{50}$  de 0,8  $\mu\text{m}$ .

Después de la molienda, la suspensión se concentra mediante una prensa de tubo para formar disgregados de 80-83% en peso de sólidos.

El mineral así obtenido se denomina mineral 3.

10 Pruebas 4a y 4b

Estas pruebas se refieren a la preparación de dos carbonatos de calcio molidos naturales de Noruega con un  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$ .

- 15 El mineral 2 se muele en húmedo al 15-25% en peso de sólidos en agua del grifo en un molino triturador vertical (Dynomill™) en un modo de recirculación sin añadir aditivos, tales como dispersantes y/o adyuvantes de la molienda, a una finura hasta que el 75% en peso de las partículas tiene un diámetro  $< 1 \mu\text{m}$ . Después de la molienda, el producto tiene una mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$ . El mineral así obtenido se denomina mineral 4a.

Después de la molienda la suspensión se concentra por una prensa filtro para formar una torta de filtración de 69,5% en peso de sólidos.

- 20 El mineral así obtenido se denomina mineral 4b.

Prueba 5

Esta prueba se refiere a la preparación de un carbonato de calcio molido natural de Noruega con un  $d_{50}$  de 0,4  $\mu\text{m}$ .

- 25 El mineral 2 se muele en húmedo al 20% de sólidos en agua del grifo en un molino triturador vertical (Dynomill™) en un modo de recirculación sin añadir aditivos, tales como dispersantes y/o adyuvantes de la molienda, a una finura hasta que el 85% en peso de las partículas tiene un diámetro  $< 1 \mu\text{m}$ . Después de la molienda, el producto tiene una mediana del diámetro de 0,4  $\mu\text{m}$ .

Después de la molienda la suspensión se concentra por una prensa de tubo para formar una torta de filtración de 78 a 80% en peso de sólidos.

El mineral así obtenido se denomina mineral 5.

30 Prueba 6

Estas pruebas se refieren a la preparación de un carbonato de calcio molido natural de Noruega con un  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$ .

- 35 El mineral 2 se muele en húmedo al 35% en peso de sólidos en agua del grifo en un molino triturador vertical (Dynamill™) en un modo de recirculación, usando 0,25% en peso de poli(ácido acrílico) de Mw 6000 y una polidispersidad de 2,6 como adyuvante de la molienda a una finura hasta que el 75% en peso de las partículas tiene un diámetro  $< 1 \mu\text{m}$ . Después de la molienda el producto tiene una mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$ .

El mineral así obtenido se denomina mineral 6.

Pruebas 7a y 7b

Esta prueba se refiere a la preparación de un carbonato de calcio molido natural de Italia con una  $d_{50}$  de 1,5  $\mu\text{m}$ .

- 40 En primer lugar, el mármol de Tuscany de Carrara italiano con un diámetro de 10-300 mm se tritura en una trituradora de mandíbulas a un diámetro de 0,1-5 mm.

Después, para obtener un mineral molido con una mediana del diámetro igual a 1,5  $\mu\text{m}$ , el mármol resultante se alimenta a un molino de bolas Hosokawa™ S.O. 80/32 usando 100 kg de perlas de molienda con forma de barril, de hierro Cylpeb, con una mediana del diámetro de 0,25 mm.

- 45 La molienda en seco se lleva a cabo de una manera continua.

5 El flujo externo de la cámara de la molienda pasa a través de una abertura de 20 x 6 mm que llega a un clasificador Alpine Turboplex™ 100 ATP. El compresor clasificador se ajusta a 300 m<sup>3</sup>/h y la velocidad de rotación del clasificador y el flujo de aire a valores apropiados para extraer el material molido que presenta un diámetro menor que o igual a un valor dado (referido en lo sucesivo como el “material valioso”); todo el material molido restante de diámetro mayor que este valor dado es reciclado como alimentación al molino.

La molienda se lleva a cabo de modo que 15 kg del material están presentes en el sistema todo el tiempo. Como tal, la alimentación es suplementada continuamente con una cantidad en peso de material nuevo que corresponde al material valioso retirado del procedimiento con el fin de mantener 15 kg en el sistema.

10 Debe señalarse que después del inicio y previo al registro de los resultados dados posteriormente, el sistema de molienda se deja que funcione hasta que la cantidad de productos valiosos objetivo, y los valores de capacidad de molienda y de energía de molienda se observa que van a ser estables.

La prueba 7a corresponde a una introducción del aditivo para la molienda en seco, dentro del sistema de molienda de tal modo que la cantidad de carbonato de sodio se mantenga constante. El mineral así obtenido se denomina el mineral 7a.

15 La prueba 7b corresponde a una introducción del aditivo para la molienda en seco en el sistema de molienda de tal modo que la cantidad de carbonato de litio se mantenga constante. El mineral así obtenido se denomina el mineral 7b.

Los resultados aparecen en la siguiente tabla 3.

Tabla 3

Prueba	Tipo de aditivo	Cantidad del aditivo (ppm)	Aire para el clasificador en m <sup>3</sup> /hora	Velocidad de rotación del clasificador (rpm)	d <sub>50</sub> del producto molido (µm)	Capacidad de molienda (kg/h)
7a	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2500	150	10000	1,45	5,6
7b	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2500	150	10000	1,55	6,5

20

Pruebas 8a y 8b:

Esta prueba se refiere a la preparación de un PCC escalenoédrico de un d<sub>50</sub> de 2,3 µm.

25 En tal caso, se añaden 200 kg de óxido de calcio (Tagger Kalk, Golling A) a 1700 litros de agua del grifo a 40°C en un reactor agitado; el contenido del reactor se mezcla con agitación continua durante 30 minutos y la suspensión resultante de hidróxido de calcio (“lechada de piedra caliza”) al 13,3% p/p de sólidos después se criba con un tamiz de 100 µm.

La precipitación de carbonato de calcio se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable cilíndrico de 1800 litros equipado con un agitador y sondas para la verificación del pH y la conductividad de la suspensión.

30 Se añaden 1700 litros de la suspensión de hidróxido de calcio obtenida en la etapa de apagado como se estableció anteriormente al reactor de carbonatación y la temperatura de la mezcla de reacción se ajusta a la temperatura de inicio deseada de 50°C.

35 Después se burbujea un gas con 20-30% en volumen de CO<sub>2</sub> en aire hacia arriba a través de la suspensión a una velocidad de 200 m<sup>3</sup>/h con una agitación de la suspensión entre 200 y 300 rpm. La sobrepresión en el gas de alimentación es de 150-200 mbar, que corresponde a la presión hidrostática de la suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> en el reactor.

Durante la carbonatación, la temperatura de la suspensión no se controla y se deja que se eleve debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica.

Después que la conductividad alcanzara un mínimo, la gasificación se continúa durante otros 4 minutos y luego se detiene.

40 El producto obtenido por esta etapa de carbonatación posteriormente se criba por un tamiz de 45 µm y se recupera como una suspensión acuosa al 17,4% p/p de sólidos del carbonato de calcio precipitado.

Las propiedades físicas del producto de carbonato de calcio precipitado después de la carbonatación se dan en la tabla 4a a continuación.

Tabla 4a

Contenido de sólidos de la suspensión de PCC (%)	Viscosidad de la suspensión de PCC (mPa·S) (Brookfield DV II, 100 rpm, husillo 2)	Polimorfo PCC	d <sub>50</sub> (μm)	BET de SSA (m <sup>2</sup> /g)
17,4	15	calcita escalenoédrica (S-PCC)	2,3	6,3

La suspensión del mineral así obtenida después se seca por pulverización a un contenido de sólidos > 99,5% en peso (% p) y se denomina mineral 8a de acuerdo con la técnica anterior.

- 5 Con el mismo procedimiento como se describió anteriormente, un S-PCC equivalente pero en presencia de 2000 ppm en peso de LiOH añadido antes de realizar la etapa con respecto al procedimiento de carbonatación para la cal apagada. La suspensión después se seca por pulverización a > 99,5% en peso de sólidos y se denomina mineral 8b comparativo.

- 10 Las propiedades físicas del producto de carbonato de calcio precipitado después de la carbonatación se dan a continuación.

Tabla 4b

Contenido de sólidos de la suspensión de PCC (%)	Viscosidad de la suspensión de PCC (mPa·S) (Brookfield DV II, 100 rpm, husillo 2)	Polimorfo PCC	d <sub>50</sub> (μm)	BET de SSA (m <sup>2</sup> /g)
17,7	15	calcita escalenoédrica (S-PCC)	2,4	6,1

Como se puede observar en la tabla 4a frente a la tabla 4b, la presencia de LiOH durante la precipitación no tuvo influencia en las propiedades físicas medidas del S-PCC.

- 15 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto que contiene ion de litio como un modificador de las propiedades de adsorción, que permite lograr suspensiones acuosas de carbonato de calcio con una concentración de sólidos secos que puede ser elevada, mientras que tiene al mismo tiempo una viscosidad de Brookfield™ baja que permanece estable a lo largo del tiempo, y una buena capacidad amortiguadora del pH.

- 20 Más particularmente, este ejemplo ilustra la introducción del carbonato de litio después de la molienda en húmedo considerando la modificación de la adsorción sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio y en consecuencia la mejora de la dispersión del mármol molido en húmedo de mediana del diámetro d<sub>50</sub> de 0,6 μm.

- 25 El coeficiente de dispersión S mayor que 110 m<sup>2</sup>/kg para un peso del recubrimiento de 20 g/m<sup>2</sup> que refleja la capacidad de un recubrimiento para dispersar la luz visible se mide de acuerdo con el método descrito en el documento WO 02/49766 (pág. 8 a 10). En consecuencia, la capacidad para dispersar la luz es expresada por el coeficiente de dispersión de la luz de Kubelka-Munk, determinado por el método, bien conocido por los expertos, descrito en las publicaciones de Kubelka y Munk (*Zeitschrift für Technische Physik* 12, 539, (1931)), de Kubelka (*J. Optical Soc. Am.* 38(5), 448, (1948) y *J. Optical Soc. Am.* 44(4), 330, (1954)).

#### Prueba 9

- 30 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

- 35 Con el fin de llevarla a cabo, se pone 0,9% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) convencional neutralizado con 100% en moles de potasio de Mw = 6000, en la suspensión del mineral 6 al 35% de sólidos antes de ser concentradas más en el laboratorio en un circuito abierto. Se mide entonces la viscosidad de Brookfield inicial después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

#### Prueba 10:

Esta prueba ilustra la invención.

- 40 Con el fin de llevarla a cabo, se pone 0,15% en peso del mineral seco del mismo poli(acrilato de potasio) que en la prueba 9 y 0,33% en peso del mineral seco de carbonato de litio, en la suspensión de mineral 6 al 35% en peso de sólidos antes de ser concentrado más en el laboratorio en un circuito abierto a un contenido de sólidos de 69,1% en peso.

Se mide entonces la viscosidad de Brookfield inicial después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ), y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

- 5 La viscosidad de Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 11:

Esta prueba ilustra la invención.

- 10 Con el fin de llevarla a cabo, se pone 0,15% en peso del mineral seco del mismo poli(acrilato de potasio) que en la prueba 9 y 0,33% en peso del mineral seco de carbonato de litio, en la suspensión de mineral 6 al 35% en peso de sólidos antes de ser concentrados más en el laboratorio en un circuito abierto a un contenido de sólidos de 71,0% en peso.

- 15 La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

La viscosidad de Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 12:

- 20 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, se pone 0,15% en peso del mineral seco del mismo poli(acrilato de potasio) que en la prueba 9 y 0,33% en peso del mineral seco de carbonato de litio, en la suspensión de mineral 6 al 35% en peso de sólidos antes de ser concentrados más en el laboratorio en un circuito abierto a un contenido de sólidos de 72,5% en peso.

- 25 La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

- 30 La viscosidad de Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 13:

Esta prueba ilustra la invención.

- 35 Con el fin de llevarla a cabo, se pone 0,085% en peso del mineral seco del mismo poli(acrilato de potasio) que en la prueba 9 y 0,33% en peso del mineral seco de carbonato de litio (corr. a 625 ppm de  $\text{Li}^+$ ), en la suspensión de mineral 6 al 35% en peso de sólidos antes de ser concentrados más en el laboratorio en un circuito abierto a un contenido de sólidos de 73,7% en peso.

La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

- 40 La viscosidad de Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Los resultados aparecen en la siguiente tabla 5.

Tabla 5

	Número de prueba	Contenido de sólidos (% peso)	Aditivo en mineral seco (% peso)	Viscosidad de Brookfield inicial, 100 rpm, husillo 3	Viscosidad de Brookfield a los 8 días, 100 rpm, husillo 3	Dispersión m <sup>2</sup> /kg con 20 g/m <sup>2</sup> de nivel de recubrimiento
	Técnica anterior	66,8%	0,9%	~ 1000 mPa·s pero pegajoso	~ 1000 mPa·s pero pegajoso	115
5	Invencción	69,1%	0,85% + 0,33% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	210 mPa·s	280 mPa·s	167
	Invencción	71,0%	0,85% + 0,33% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300 mPa·s	410 mPa·s	160
	Invencción	72,5%	0,85% + 0,33% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	462 mPa·s	550 mPa·s	156
	Invencción	73,7%	0,85% + 0,33% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	695 mPa·s	830 mPa·s	148

El apoyo de la mejora de la adsorción y en consecuencia la mejora de la dispersión por el uso del compuesto que contiene ion de litio, en particular carbonato de litio, se muestra claramente por la tabla dada anteriormente aquí con un alto potencial de dispersión.

#### Ejemplo 3

Este ejemplo se refiere a la introducción de una sal de litio en combinación con un polímero convencional después de la etapa de aumento de concentración mecánica considerando la dispersión de la torta de filtración procedente de un mármol molido en húmedo de concentración aumentada de mediana de diámetro d<sub>50</sub> de 0,6 µm.

#### 10 Prueba 14

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 4b se dispersa a un contenido de sólidos de 67,8% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,54% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) convencional neutralizado con 100% en moles de potasio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7.

15

La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

#### Prueba 15

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

20 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 4b se dispersa a un contenido de sólidos de 67,8% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,68% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) convencional neutralizado con 100% en moles de potasio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7.

25 La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

#### Prueba 16

Esta prueba ilustra la invención.

30 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 4b se dispersa a un contenido de sólidos de 70,9% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,23% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de potasio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7 más 0,28% en peso de carbonato de litio.

35 La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

La viscosidad de Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente (21°C ± 1) sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un

viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Se miden 2 valores del pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a los 8 días, después de 8 días de almacenamiento.

Prueba 17

5 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 4b se dispersa a un contenido de sólidos de 70,9% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5-10 minutos) y 0,31% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico)s neutralizado con 100% en moles de potasio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7 más 0,28% en peso de carbonato de litio (corr. a 530 ppm de Li<sup>+</sup>).

10 La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

15 La viscosidad de Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente (21°C ± 1) sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Se miden 2 valores del pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a los 8 días, después de 8 días de almacenamiento.

Prueba 18

Esta prueba ilustra la invención.

20 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 4b se dispersa a un contenido de sólidos de 70,9% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5-10 minutos) y 0,39% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de potasio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7 más 0,28% en peso de carbonato de litio.

25 La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

La viscosidad de Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente (21°C ± 1) sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

30 Se miden 2 valores del pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a los 8 días, después de 8 días de almacenamiento.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 6.

Tabla 6

	Número de prueba	Contenido de sólidos (% peso)	Aditivo en mineral seco (% peso)	Viscosidad de Brookfield inicial, 100 rpm, husillo 3	Viscosidad de Brookfield a los 8 días, 100 rpm, husillo 3	pH 1 hora/ 8 días
Técnica anterior	14	67,8%	0,54%	> 4000 mPa·s	> 4000 mPa·s	9,4/9,3
Técnica anterior	15	67,8%	0,68%	> 4000 mPa·s	> 4000 mPa·s	9,7/9,5
Invención	16	70,9%	0,23% + 0,28%	585 mPa·s	620 mPa·s	9,6/9,4
Invención	17	70,9%	0,31%+ 0,28%	166 mPa·s	172 mPa·s	9,7/9,7
Invención	18	70,9%	0,39% + 0,28%	128 mPa·s	134 mPa·s	9,6/9,8

35 La tabla muestra claramente, por comparación entre un polímero convencional y un carbonato de litio combinado con el mismo polímero convencional, la eficiencia del procedimiento que usa carbonato de litio para dispersar una torta de filtración procedente de un mármol molido en húmedo de concentración aumentada de mediana del diámetro d<sub>50</sub> de 0,6 μm.

Ejemplo 4

40 Este ejemplo ilustra el uso de carbonato de litio en la molienda en seco y la preparación de una suspensión con alto contenido de sólidos del carbonato de calcio molido en seco.

Prueba 19

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

5 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 7a se dispersa a un contenido de sólidos de 68,5% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,23% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) convencional neutralizado con sodio al 100% en moles, de Mw = 3500 y de polidispersidad 2,9.

La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

10 Prueba 20

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

15 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 7b se dispersa a un contenido de sólidos de 68,5% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,23% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) convencional neutralizado con sodio al 100% en moles, de Mw = 3500 y de polidispersidad 2,9.

La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 7.

20 Tabla 7

	Número de prueba	Contenido de sólidos (% peso)	Dispersante en mineral seco (% peso)	Viscosidad de Brookfield inicial, 100 rpm, husillo 3	Viscosidad de Brookfield a los 8 días, 100 rpm, husillo 3	pH 1 hora/ 8 días
Técnica anterior	19	68,5%	0,23%	1384 mPa·s	2140 mPa·s	10,2/9,9
Invencción	20	68,5%	0,23%	609 mPa·s	720 mPa·s	10,1/9,9

El uso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  muestra la ventaja frente al uso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de la técnica anterior añadido durante la molienda en seco.

Ejemplo 5

25 Este ejemplo ilustra el uso de diferentes sales de litio para la preparación de una suspensión con alto contenido de sólidos de carbonato de calcio molido, natural.

Prueba 21

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

30 Con el fin de llevarla a cabo, 602 gramos del mineral 4b se dispersa a un contenido de sólidos de 66,5% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y usando cantidades diferentes de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 70% en moles de sodio y 30% en moles de calcio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,6.

35 La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 4.

Resultado:

Sólidos en suspensión	Contenido de dispersante	Viscosidad de Brookfield inicial
66,8% en peso	0,35% en peso (seco sobre seco)	3600 mPa·s
66,8% en peso	0,99% en peso (seco sobre seco)	3050 mPa·s
66,8% en peso	1,60% en peso (seco sobre seco)	3200 mPa·s

Prueba 22

Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, 602 gramos del mineral 4b se dispersan a un contenido de sólidos de 67,5% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) usando la siguiente "preparación de aditivo A":

- 5 Se mezclaron 76,14 g de una solución al 32% en peso de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 70% en moles de sodio y 30% en moles de calcio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,6, con 42,6 g de una solución de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 23,5% en peso para formar la solución transparente de la "preparación de aditivo A".

La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

- 10 "Preparación de aditivo A"

Sólidos en suspensión	Contenido	Viscosidad de Brookfield
67,5% en peso	0,39% en peso (seco en seco)	367 mPa·s
67,5% en peso	0,65% en peso (seco en seco)	81 mPa·s

#### Prueba 23

Esta prueba ilustra la invención.

- 15 Con el fin de llevarla a cabo, 602 gramos del mineral 4b se dispersan a un contenido de sólidos de 67,5% en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) usando la siguiente "preparación de aditivo B".

- 20 Se mezclan 134 g de una solución al 32% en peso de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 70% en moles de sodio y 30% en moles de calcio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,6, con 70 g de citrato de litio para formar la "preparación de aditivo B", que es una solución transparente que tiene una turbidez ligera después del almacenamiento.

La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente (21°C ± 1) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

#### "Preparación de aditivo B"

Sólidos en suspensión	Contenido	Viscosidad de Brookfield
67,5% en peso	0,44% en peso (seco sobre seco)	321 mPa·s
67,5% en peso	0,69% en peso (seco sobre seco)	82 mPa·s

- 25

#### Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el uso de poli(acrilato de alta polidispersidad en combinación con sales de litio para la preparación de una suspensión con alto contenido de sólidos de un carbonato de calcio molido, natural.

- 30 Para obtener un poli(acrilato de sodio) de alta polidispersidad, se mezclan los siguientes poli(acrilatos de sodio) para formar la "preparación de aditivo C":

100 g de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio, de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,6 y una fracción de 18 a 20% en peso < 1500 Daltons

y

- 35 100 g de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio, de Mw = 3500 y de polidispersidad 2,4 y una fracción de 28 a 30% en peso < 1500 Daltons

y

100 g de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio, de Mw = 1200 y de polidispersidad 2,8 y una fracción > 70% en peso < 1500 Daltons.

- 40 La "preparación de aditivo C" correspondiente tiene un Mw = 3600 y una polidispersidad de 2,8 y una fracción de 34 a 36% en peso < 1500 daltons.

#### Prueba 24

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 7a se dispersa a un contenido de sólidos de 66% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y se usó una cantidad diferente con respecto al % en peso de la materia seca, de la "preparación de aditivo C" para controlar la viscosidad de Brookfield. La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Resultado:

Sólidos en suspensión	Contenido de dispersante	Viscosidad de Brookfield inicial
66,8% en peso	0,35% en peso (seco sobre seco)	> 5000 mPa·s
66,8% en peso	1,0% en peso (seco sobre seco)	> 5000 mPa·s
66,8% en peso	1,60% en peso (seco sobre seco)	> 5000 mPa·s

Prueba 25

10 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 7a se dispersa a un contenido de sólidos de 66% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y se usó una cantidad diferente con respecto al % en peso de la materia seca de la "preparación de aditivo C" en combinación con carbonato de litio, para controlar la viscosidad de Brookfield. La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Resultado:

Sólidos en suspensión	"Preparación de aditivo C"	Sal de Li ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	Viscosidad de Brookfield
65,8% en peso	0,3% en peso	0,35% en peso	~2600 mPa·s
65,6% en peso	0,6% en peso	0,35% en peso	476 mPa·s
64,8% en peso	0,9% en peso	0,35% en peso	280 mPa·s

Prueba 26

20 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 4b se dispersa a un contenido de sólidos de 55% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y se usó 1,05% peso de la materia seca de poli(acrilato de sodio y magnesio) que tiene un Mw de 1500, y una fracción de 65% en peso > 1500, para controlar la viscosidad de Brookfield. La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Resultado:

Sólidos en suspensión	Contenido de dispersante	Viscosidad de Brookfield inicial
55,4% en peso	1,0% en peso (seco en seco)	1250 mPa·s
60,0% en peso	1,0% en peso (seco en seco)	> 5000 mPa·s

Prueba 27

30 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 4b se dispersa a un contenido de sólidos de 60% en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y se usó 0,45% en peso de la materia seca del poli(acrilato de sodio y magnesio) que tiene un Mw de 1500, y una fracción del 65% en peso de Mw > 1500, para controlar la viscosidad de Brookfield en combinación con 0,5% en peso con respecto a la materia seca del carbonato de calcio de carbonato de litio. La viscosidad de Brookfield inicial se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm usando un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Resultado:

Sólidos en suspensión	Contenido del dispersante	Viscosidad de Brookfield Inicial
61,6% en peso	0,40% en peso (seco en seco)	82 mPa·s

Ejemplo 7

- 5 Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto que contiene ion de litio como un modificador de las propiedades de adsorción, que permite lograr suspensiones de S-PCC acuosas con una concentración de sólidos secos que puede ser elevada, mientras que tienen al mismo tiempo una viscosidad de Brookfield™ baja que permanece estable a lo largo del tiempo, y una buena capacidad amortiguadora del pH.

Prueba 28

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

- 10 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 8a se dispersa a un contenido de sólidos de 50,0% en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,44% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio-magnesio (proporción de 1:1), de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7.

La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 29

- 15 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 8a se dispersa a un contenido de sólidos de 60,1% en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 1,50% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio-magnesio (proporción de 1:1) de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7.

- 20 La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 30

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

- 25 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 8a se dispersa a un contenido de sólidos de 50,0% en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,30% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio, de Mw = 3500.

La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 31

- 30 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 8a se dispersa a un contenido de sólidos de 55,6% en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,30% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio, de Mw = 3500.

- 35 La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Debe señalarse que ha sido imposible lograr un 60,0% en peso de sólidos debido a una viscosidad de Brookfield demasiado elevada.

Prueba 32

Esta prueba es comparativa.

- 40 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 8b se dispersa a un contenido de sólidos de 50,0% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,22% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) convencional neutralizado con 100% en moles de sodio-magnesio (proporción 1:1), de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7.

- 45 La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 33

Esta prueba es comparativa.

- 5 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 8b se dispersa a un contenido de sólidos de 59,5% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,46% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) convencional neutralizado con 100% en moles de sodio-magnesio (proporción 1:1), de Mw = 6000 y de polidispersidad 2,7.

La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 34

Esta prueba es comparativa.

- 10 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 8b se dispersa a un contenido de sólidos de 49,9% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,32% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio, de Mw = 3500.

La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

15 Prueba 35

Esta prueba es comparativa.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 8b se dispersa a un contenido de sólidos de 59,4% en peso usando un agitador de disco dentado de Pendraulik (velocidad de 3000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,53% en peso del mineral seco de un poli(ácido acrílico) neutralizado con 100% en moles de sodio, de Mw = 3500.

- 20 La viscosidad de Brookfield se mide entonces a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 8.

Tabla 8

	Número de prueba	Contenido de sólidos (% peso)	Aditivo en mineral seco (% peso)	Viscosidad de Brookfield inicial, 100 rpm, husillo 3	pH 1 hora/ 8 días
Técnica anterior	28	50,0%	0,44%	113 mPa·s	10,2/10,4
Técnica anterior	29	60,1%	1,50%	> 4000 mPa·s	10,3/10,4
Técnica anterior	30	50,0%	0,30%	95 mPa·s	9,9/10,2
Técnica anterior	31	55,6%	0,59%	103 mPa·s	10,1/10,2
Comparativo	32	50,0%	0,22%	53 mPa·s	10,2/10,2
Comparativo	33	59,5%	0,46%	94 mPa·s	9,9/10,2
Comparativo	34	49,9%	0,32%	39 mPa·s	10,2/10,4
Comparativo	35	59,4%	0,53%	104 mPa·s	10,1/10,4

- 25 La lectura de la tabla 8 demuestra claramente la eficacia de la modificación del S-PCC usando ion de litio.

Ejemplo 8

- 30 Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto que contiene ion de litio como un modificador de las propiedades de adsorción, que permite lograr suspensiones de carbonato de calcio acuosas con una concentración de sólidos secos que es elevada, mientras que se tiene al mismo tiempo una viscosidad de Brookfield<sup>TM</sup> baja que permanece estable a lo largo del tiempo, y una buena capacidad amortiguadora del pH.

Más particularmente, este ejemplo ilustra la introducción del carbonato de litio durante la molienda en húmedo a un contenido de sólidos elevado.

Prueba 36

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

- 35 Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 2 se dispersa al 76% en peso de sólidos usando 0,55% en peso seco en seco de un poli(acrilato de magnesio y sodio) común, Mw = 6000, polidispersidad (Mw/Mn) de 2,5 y molido en húmedo en un molino triturador de 1,5 litros intermedio (Dynomill) en recirculación a una mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,85  $\mu\text{m}$ , 91% en peso < 2  $\mu\text{m}$ , 63% en peso < 1  $\mu\text{m}$ , 21% en peso < 0,2  $\mu\text{m}$ .

La viscosidad de Brookfield inicial después de la molienda se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Prueba 37:

- 5 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 2 se dispersó al 78% en peso de sólidos usando 0,55% en peso seco en seco de un poli(acrilato de magnesio y sodio) común,  $M_w = 6000$ , polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,5 y 500 ppm de iones de Li como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , después se molió en húmedo en un molino triturador de 1,5 litros intermedio (Dynomill) en recirculación a una mediana del diámetro  $d_{50}$  de  $0,87 \mu\text{m}$ , 90% en peso  $< 2 \mu\text{m}$ , 62% en peso  $< 1 \mu\text{m}$ , 22% en peso  $< 0,2 \mu\text{m}$ .

La viscosidad de Brookfield inicial después de la molienda se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y después de almacenamiento a  $60^{\circ}\text{C}$  a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

Etapa 38:

- 15 Esta prueba es comparativa.

Con el fin de llevarla a cabo, el mineral 2 se dispersó al 76% en peso de sólidos usando 0,55% en peso en seco de un poli(acrilato de magnesio y sodio) común,  $M_w = 6000$ , polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,5 y 500 ppm de iones de Li como  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , después se molió en húmedo en un molino triturador de 1,5 litros intermedio (Dynomill) en recirculación a una mediana del diámetro  $d_{50}$  de  $0,81 \mu\text{m}$ , 93% en peso  $< 2 \mu\text{m}$ , 65% en peso  $< 1 \mu\text{m}$ , 23% en peso  $< 0,2 \mu\text{m}$ .

La viscosidad de Brookfield inicial después de la molienda se mide entonces después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) y después de almacenamiento a largo plazo a  $60^{\circ}\text{C}$  y medido a  $20^{\circ}\text{C}$  a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3.

- 25 Los resultados aparecen en la siguiente tabla 9.

Tabla 9

	Número de prueba	Contenido de sólidos (% peso)	Aditivo en mineral seco (% peso)	Viscosidad de Brookfield inicial, 100 rpm, husillo 3	Viscosidad de Brookfield a los 15 días, 100 rpm, husillo 3	Viscosidad de Brookfield a los 30 días, 100 rpm, husillo 3
Técnica anterior	36	76,8%	0,55%	240 mPa·s	300 mPa·s	420 mPa·s
Invención	37	79,2%	0,55% + 500 ppm de Li como $\text{Li}_2\text{CO}_3$	205 mPa·s	155 mPa·s	135 mPa·s
Comparativo	38	76,5%	0,55% + 500 ppm de Li como $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	225 mPa·s	220 mPa·s	225 mPa·s

#### Ejemplo 9

- 30 Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto que contiene ion de litio como un modificador de las propiedades de adsorción, que permite lograr suspensiones de carbonato de calcio acuosas con una concentración de sólidos secos que es elevada, al mismo tiempo que se tiene una viscosidad de Brookfield™ baja que permanece estable a lo largo del tiempo, y una buena capacidad amortiguadora del pH, así como un buen potencial de dispersión comparado con otras adiciones de carbonatos alcalinos.

- 35 Más particularmente, este ejemplo ilustra la introducción del carbonato de litio después de la molienda en húmedo con alto contenido de sólidos, usando 0,55% en peso seco en seco de un poli(acrilato de magnesio y sodio) común,  $M_w = 6000$ , polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,5, con el objeto de modificar la adsorción sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio y en consecuencia mejorar la dispersión del mármol molido en húmedo de mediana del diámetro  $d_{50}$  de  $0,8 \mu\text{m}$ , que corresponde al 91% en peso  $< 2 \mu\text{m}$ , 63% en peso  $< 1 \mu\text{m}$ , 21% en peso  $< 0,2 \mu\text{m}$ . Los sólidos de la suspensión durante la molienda eran 63% en peso. → suspensión mineral (A).

- 40 El coeficiente de dispersión S mayor que  $110 \text{ m}^2/\text{kg}$  para un peso de recubrimiento de  $20 \text{ g}/\text{m}^2$  que refleja la capacidad de un recubrimiento de dispersar la luz visible se mide de acuerdo con el método descrito en el

documento WO 02/49766 (pág. 8 a 10). En consecuencia, la capacidad para dispersar la luz se expresa por el coeficiente de dispersión de la luz de Kubelka y Munk, determinada por el método, bien conocido por los expertos, descrito en las publicaciones de Kubelka y Munk (*Zeitschrift fur Technische Physik* 12, 539, (1931)), de Kubelka (*J. Optical Soc. Am.* 38(5), 448, (1948) y *J. Optical Soc. Am.* 4(84), 330 (1954)).

5 Prueba 39

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

A esta suspensión mineral (A) se añadió 1,3% en peso de  $K_2CO_3$  como un polvo con agitación durante 5 minutos.

10 La viscosidad de Brookfield se mide entonces después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^\circ C \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3. Además se midieron la viscosidad y el potencial de dispersión después del almacenamiento.

Prueba 40:

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

A esta suspensión (A) se añadió 1,0% en peso de  $Na_2CO_3$  como polvo con agitación durante 5 minutos.

15 La viscosidad de Brookfield se mide entonces después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^\circ C \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3. Además se midieron la viscosidad y el potencial de dispersión después del almacenamiento.

Prueba 41

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

A esta suspensión mineral (A) se añadió 0,7% en peso de  $Li_2CO_3$  como polvo con agitación durante 5 minutos.

20 La viscosidad de Brookfield se mide entonces después de un minuto de agitación a temperatura ambiente ( $21^\circ C \pm 1$ ) y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield del tipo DV-III equipado con el husillo 3. Además se midieron la viscosidad y el potencial de dispersión después del almacenamiento.

Los resultados aparecen en la siguiente tabla 10.

Tabla 10

	Número de prueba	Contenido de sólidos (% peso)	Aditivo en mineral seco (% peso)	Dispersión $m^2/kg$ a 20 $g/m^2$ de nivel de recubrimiento	Viscosidad de Brookfield a los 15 días, 100 rpm, husillo 3	Viscosidad de Brookfield a los 30 días, 100 rpm, husillo 3
Referencia de la técnica anterior sin carbonato alcalino	suspensión mineral (A)	62,8%	Carbonato alcalino no añadido	107	38 mPa·s	37 mPa·s
Técnica anterior	39	62,8%	1,3% en peso de $K_2CO_3$	124	No medible, muy pegajoso	No medible, muy pegajoso
Técnica anterior	40	62,8%	1,0% en peso de $Na_2CO_3$	120	No medible, muy pegajoso	No medible, muy pegajoso
Invencción	41	62,8%	0,7% en peso de $Li_2CO_3$	126	455 mPa·s	547 mPa·s

25

Usando la sal de Li de la invención se puede mejorar el potencial de dispersión frente al producto estándar y la buena viscosidad a lo largo del tiempo.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la fabricación de materiales de carbonato de calcio que tienen una superficie de las partículas con propiedades mejoradas de adsorción de dispersantes, que comprende las etapas de:
- 5 a. proporcionar al menos un material que comprende carbonato de calcio en forma de una suspensión acuosa o en forma seca,
- b. proporcionar al menos un compuesto que contiene ion de litio seleccionado del grupo que consiste en óxido de litio o sales de litio monoméricas orgánicas y/o inorgánicas seleccionadas del grupo que comprende sales de ácidos mono y/o polivalentes tales como carbonato de litio, sulfatos de litio, citrato de litio, hidrogenocarbonato de litio, acetato de litio, cloruro de litio, fosfatos de litio, en forma seca o en una solución acuosa, y mezclas de los mismos,
- 10 c. combinar al menos un compuesto que contiene ion de litio de la etapa b) con al menos un material de carbonato de calcio de la etapa a).
- 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el al menos un material de carbonato de calcio se proporciona en forma de carbonato de calcio sintético (PCC) obtenido de al menos una fuente de ion de calcio y al menos una fuente de carbonato, hidrogenocarbonato y/o CO<sub>2</sub>, o en forma de un material mineral que contiene carbonato natural (GCC).
- 15 3.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** por que el al menos un material de carbonato de calcio se muele, opcionalmente en la presencia de dispersantes y/o adyuvantes de la molienda (etapa d), y preferiblemente en presencia de al menos un compuesto que contiene ion de litio.
- 20 4.- El procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por que el material molido se criba y/o concentra (etapa e).
- 5.- El procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** por que el material se dispersa en un medio acuoso posteriormente a la etapa de cribado y/o concentración e) (etapa f), preferiblemente en presencia del al menos un compuesto que contiene ion de litio.
- 25 6.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado** por que el material molido se seca (etapa g).
- 7.- El procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por que el material de carbonato de calcio molido de la etapa d) se dispersa en un medio acuoso, si se proporciona en forma seca en la etapa a) (etapa h).
- 30 8.- El procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por que la suspensión acuosa obtenida de la etapa h) se muele (etapa i), preferiblemente en presencia de al menos un compuesto que contiene ion de litio.
- 9.- El procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** por que el material seco de la etapa g) se redispersa en un medio acuoso (etapa j), preferiblemente en presencia de al menos un compuesto que contiene ion de litio.
- 35 10.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** por que el al menos un compuesto que contiene ion de litio se añade antes y/o durante y/o después de la etapa a), si el al menos un material de carbonato de calcio es PCC.
- 11.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 6 a 9, **caracterizado** por que el al menos un compuesto que contiene ion de litio se añade antes y/o durante y/o después de la etapa de molienda d), si el al menos un material de carbonato de calcio es el GCC.
- 40 12.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 6 a 9, **caracterizado** por que el al menos un compuesto que contiene ion de litio se añade después de la etapa de la molienda d) y antes y/o durante y/o después de la etapa de cribado y/o de concentración e).
- 13.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado** por que el al menos un compuesto que contiene ion de litio se añade antes y/o durante y/o después de la etapa de dispersión f).
- 45 14.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado** por que la adición del al menos un compuesto que contiene ion de litio se realiza en una sola adición antes, durante o después de la etapa de molienda d), o se hace en adiciones múltiples, cada una de ellas antes, durante o después de la etapa de dispersión h).
- 50 15.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14, **caracterizado** por que si la totalidad o parte de la cantidad del al menos un compuesto que contiene ion de litio se añade antes de la etapa de dispersión f), el al menos el compuesto que contiene ion de litio se añade antes y/o durante y/o después de la etapa de la

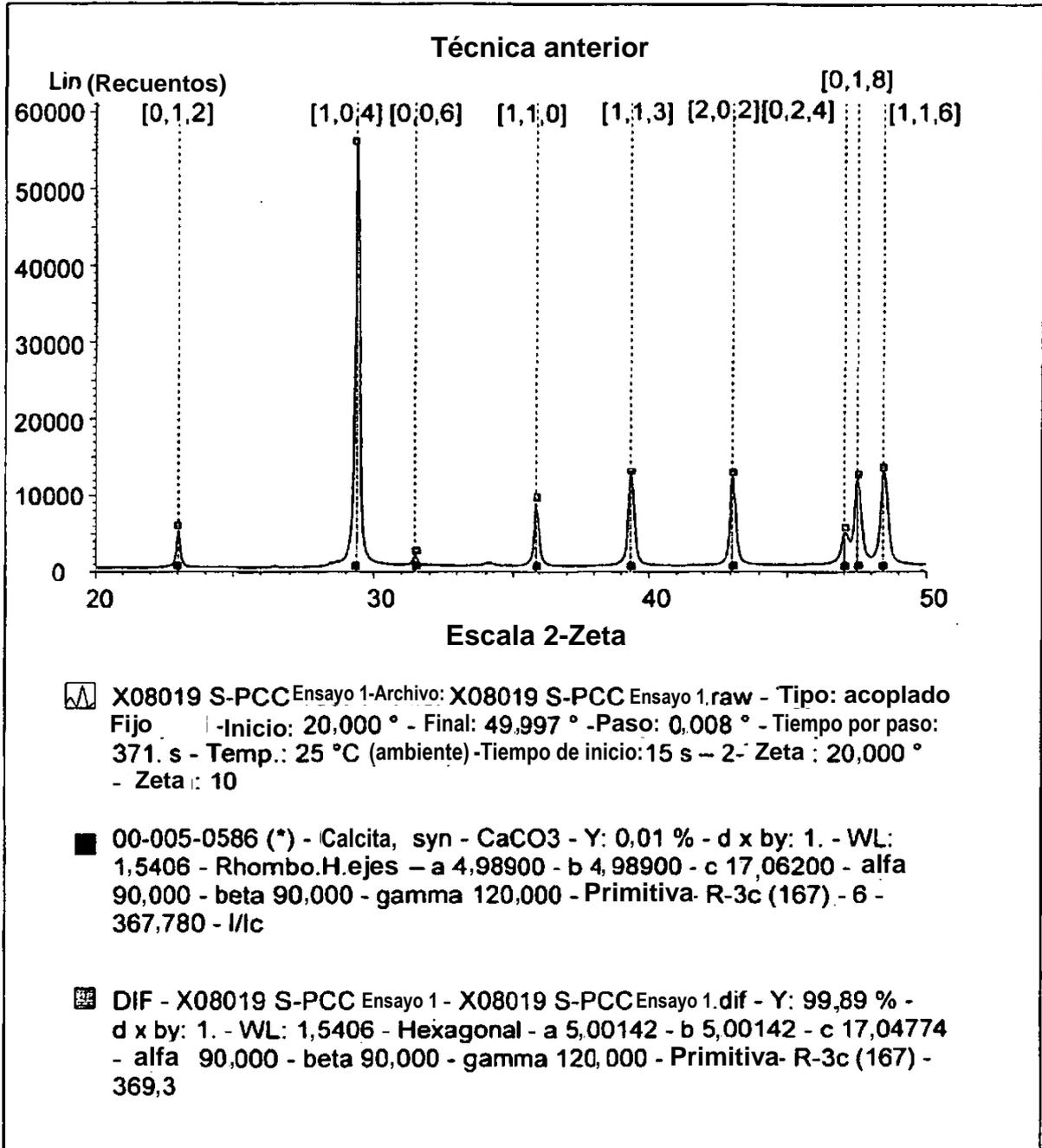
molienda d).

- 16.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** por que la concentración del ion de litio con respecto al carbonato de calcio seco total es de 10 a 2000 ppm, preferiblemente 100 a 1000 ppm, lo más preferiblemente 200 a 800 ppm.
- 5 17.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** por que el al menos un compuesto que contiene ion de litio está presente en una cantidad de 0,0035% en peso a 1% en peso, preferiblemente de 0,0035% en peso a 0,8% en peso, y lo más preferiblemente de 0,02% en peso a 0,4% en peso, con respecto al carbonato de calcio seco total.
- 10 18.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** por que el al menos un material de carbonato de calcio comprende GCC y PCC, en donde el PCC está presente en una cantidad de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 20 a 80% en peso, y lo más preferiblemente de 30 a 70% en peso, basado en el peso total de PCC y GCC.
- 15 19.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3, 7 a 8, 10 a 11, 14, ó 16 a 18, **caracterizado** por que cuando no hay etapa e), f) o g), toda la cantidad del al menos un compuesto que contiene ion de litio se usa antes de la etapa de la molienda d), o una parte del al menos un compuesto que contiene ion de litio se usa antes de la etapa de la molienda d), mientras que la cantidad restante se añade durante la etapa d).
- 20 20.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** por que cuando se usa un agente de dispersión, la cantidad del al menos un compuesto que contiene ion de litio usado está en el intervalo de 0,01% a 5%, preferiblemente de 0,05% a 2%, lo más preferiblemente de 0,1% a 1% en peso con respecto al peso seco del material de carbonato de calcio.
- 21.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 20, **caracterizado** por que la concentración de los sólidos del material en forma de una suspensión acuosa que se va a moler en la etapa de la molienda d), es de 10 a 82% (en peso seco del material de carbonato de calcio), preferiblemente de 50 a 81%, lo más preferiblemente de 60 a 80%, y en especial preferiblemente entre 65% y 72%.
- 25 22.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado** por que el al menos un material de carbonato de calcio se proporciona como una suspensión acuosa que comprende de 1% en peso a 82% en peso, preferiblemente de 15% en peso a 81% en peso, y lo más preferiblemente de 40% en peso a 80% en peso del GCC y/o PCC seco, y en particular de 63% en peso a 72% en peso del GCC seco, y/o de 47% en peso a 72% en peso del PCC seco.
- 30 23.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 22, **caracterizado** por que que la etapa de la molienda d) se realiza a un contenido de sólidos de 10% en peso a 35% en peso basado en el peso total de la suspensión, en ausencia de cualesquiera dispersantes o adyuvantes de la molienda, y se realiza a un contenido de sólidos de 60% en peso a 82% en peso, basado en el peso total de la suspensión, en presencia de dispersantes y/o adyuvantes de la molienda.
- 35 24.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizado** por que el contenido de sólidos de la suspensión del material de carbonato de calcio final generalmente está en el intervalo entre 45% en peso y 82% en peso, y preferiblemente está entre 45% en peso y 75% en peso, más preferiblemente entre 68% en peso y 73% en peso, si la etapa de la molienda d) se realiza sin ningún dispersante ni adyuvante de la molienda, y está en el intervalo entre 65% en peso y 82% en peso y más preferiblemente entre 72% en peso y 78% en peso, si la etapa de la molienda d) se realiza en presencia de dispersantes o adyuvantes de la molienda.
- 40 25.- Material de carbonato de calcio, **caracterizado** por que se obtiene por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.
- 26.- Material de carbonato de calcio según la reivindicación 25, **caracterizado** por que la concentración del ion de litio con respecto al carbonato de calcio seco total es de 10 a 2000 ppm, preferiblemente 100 a 1000 ppm, lo más preferiblemente de 200 a 800 ppm.
- 45 27.- Material de carbonato de calcio según una cualquiera de las reivindicaciones 25 ó 26, **caracterizado** por que contiene al menos un compuesto que contiene ion de litio en una cantidad de 0,0035% en peso a 1% en peso, preferiblemente de 0,0035% en peso a 0,5% en peso, y lo más preferiblemente de 0,02% en peso a 0,2% en peso, en particular 0,05%, con respecto al carbonato de calcio seco total.
- 50 28.- Material de carbonato de calcio según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, **caracterizado** por que tiene un  $d_{50}$  de aproximadamente 0,2 a 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 1,5  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 0,25 a 1  $\mu\text{m}$ , y en particular de 0,45 a 0,7  $\mu\text{m}$ , determinándose el valor de  $d_{50}$  usando un aparato Sedigraph 5100<sup>TM</sup>.
- 29.- Material de carbonato de calcio según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28, **caracterizado** por que comprende una fracción de partículas más finas que 1  $\mu\text{m}$  de más de 50% en peso, preferiblemente de más de

80% en peso, más preferiblemente de más de 85% en peso, aún más preferiblemente de más de 90% en peso, y lo más preferiblemente de más de 95% en peso, basado en el peso total del material molido.

- 5 30.- Material de carbonato de calcio según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 29, **caracterizado** por que tiene un coeficiente de dispersión  $S \geq 120 \text{ m}^2/\text{kg}$  para un peso de recubrimiento de  $20 \text{ g/m}^2$  y una viscosidad de Brookfield<sup>TM</sup>  $< 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , preferiblemente un coeficiente de dispersión  $S \geq 140 \text{ m}^2/\text{kg}$  para un peso de recubrimiento de  $20 \text{ g/m}^2$  y una viscosidad de Brookfield<sup>TM</sup> de  $< 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .
- 31.- Uso de los materiales de carbonato de calcio según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 30, en papel, pinturas y plásticos.
- 10 32.- Papel que contiene los materiales de carbonato de calcio según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 30.
- 33.- Plásticos que contienen los materiales de carbonato de calcio según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 30.
- 34.- Pinturas que contienen los materiales de carbonato de calcio según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 30.
- 15 35.- Uso de al menos un compuesto que contiene ion de litio en el procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.

**Fig. 1**



**Fig. 2**

