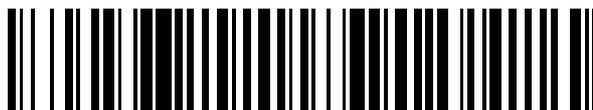


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 391**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

**C09C 3/04** (2006.01)

**D21H 17/00** (2006.01)

**C09C 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09796366 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 2379648**

54 Título: **Proceso para fabricar suspensiones acuosas de materiales minerales o materiales minerales secos, los productos obtenidos, además de los usos de los mismos**

30 Prioridad:

**19.12.2008 EP 08172465**

**08.10.2009 US 249771 P**

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

**07.11.2013**

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**

**RENTSCH, SAMUEL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 428 391 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para fabricar suspensiones acuosas de materiales minerales o materiales minerales secos, los productos obtenidos, además de los usos de los mismos

5 La presente invención se refiere al sector técnico de las suspensiones de materiales minerales o materiales minerales secos y sus aplicaciones en los campos del papel, de las pinturas y de los plásticos, y más particularmente sus aplicaciones en la industria del papel, como la fabricación o el revestimiento de hojas de papel.

En el método de fabricación de una hoja de papel, cartón o producto análogo, un experto en la técnica tiende cada vez más a reemplazar parte de las fibras caras de celulosa por materia mineral más barata con el fin de reducir el costo del papel, mientras se mejoran sus propiedades, tales como la opacidad y/o el brillo.

10 Este material mineral, con el que un experto en la técnica está bien familiarizado comprende, por ejemplo, carbonato de calcio natural tal como mármol, calcita, piedra caliza y/o creta, y/o carbonato de calcio sintético, tal como formas de cristales escalenoédricos y/o aragoníticos, y/o calcíticos y materiales de relleno análogos diversos que contienen carbonatos de calcio tales como dolomita o materiales de relleno basados en carbonatos mixtos de diversos metales  
15 tales como, en particular, calcio asociado con magnesio y análogos, materia diversa tal como talco o análogos, y mezclas de estos materiales de relleno, tales como, por ejemplo mezclas de talco-carbonato de calcio o mezclas de 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 talco-carbonato de calcio o co-estructuras de talco-dióxido de titanio.

20 Durante mucho tiempo, ha sido bastante común usar en un proceso de molienda en húmedo, como un agente de ayuda a la molienda, polímeros solubles en agua basados en ácido poliacrílico neutralizado parcial o totalmente o sus derivados (Documentos de Patente de número EP 0 046 573, EP 0 100 947, El documento EP 0 100 948, EP 0 129 329, EP 0 261 039, EP 0 516 656, EP 0 542 643, EP 0 542 644, EP 0 717 051) para proporcionar suspensiones acuosas de minerales que cumplen con el refinado y criterios de viscosidad anteriormente mencionados, pero estos agentes de ayuda a la molienda se usan en una cantidad demasiado alta para permitir que el producto final tenga  
25 suficiente capacidad de desarrollar la dispersión de la luz visible tal como se requiere por el usuario final en la aplicación de papel.

La enseñanza de estos documentos es que existe una necesidad de reducir la polidispersidad de los polímeros usados como agentes de dispersión y/o agentes de ayuda a la molienda, que es un inconveniente con respecto al alto costo y a la dificultad de producir los correspondientes polímeros.

30 En consecuencia, existe una necesidad de polímeros orgánicos solubles en agua independientemente de su polidispersidad.

Otro inconveniente del conocido proceso de molienda en húmedo llevado a cabo con los polímeros convencionales radica en el hecho de que no permiten obtener la estabilidad requerida del pH de las suspensiones acuosas minerales con el tiempo.

35 El experto conoce otro tipo de solución descrita en los Documentos de Patente de número WO 02/49766, EP 0 850 685, WO 2008/010055, WO 2007/072168 para obtener suspensiones acuosas de material mineral refinado, con una concentración de materia seca que puede ser elevada, mientras tiene una baja viscosidad Brookfield™ que se mantiene estable en el tiempo. Este tipo conocido de solución describía el uso de agentes específicos de dispersión como los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico o como una relación particular de neutralización o como el  
40 uso de un compuesto inorgánico de flúor usados para añadirlos a la suspensión acuosa de las partículas minerales que forman a partir de la etapa de aumento de la concentración térmica y/o mecánica que sigue a una etapa de molienda en húmedo a un bajo contenido en sólidos sin el uso del agente de dispersión o del agente de ayuda a la molienda.

45 Además, el experto en la técnica conoce el Documento de Patente de los EE.UU. de número US 3.006.779, que describe una disolución completamente diferente basada en un agente inorgánico de dispersión que consiste en una mezcla homogénea de vidrio de fosfato de sodio, óxido de zinc y una sal o hidróxido de potasio o de litio.

El experto en la técnica además conoce los Documentos de Patente de número FR 2 903 618 A, US 5 181 662 A, EP 0 412 027, además de la técnica anterior descrita en los mismos.

50 El Documento de Patente de número FR 2 903 618 describe la molienda de una disolución de carbonato de calcio en presencia de polímeros orgánicos que contienen al menos un monómero elegido del ácido acrílico, ácido metacrílico y de las mezclas de los mismos y al menos un monómero que es anhídrido maleico que es un componente obligatorio en una relación estrictamente definida. Los polímeros están parcialmente neutralizados con ciertas sales, en donde se menciona explícitamente que son especialmente preferidas las sales de calcio, sodio o potasio o el amoniaco.

El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 5 181 662 A describe un proceso de molienda, donde un carbonato de calcio se muele en presencia de un polímero soluble en agua que puede estar neutralizado, entre otros, con litio a una temperatura de molienda que está por debajo de 60 °C, lo que es decisivo en este proceso.

5 El Documento de Patente de número EP 0 412 027 se refiere a un agente de molienda para el uso en la molienda de suspensiones acuosas altamente concentradas de carbonato de calcio, que son capaces de eliminar el "efecto de choque" causado al añadir un electrolito concentrado, en donde el agente de molienda es un copolímero de un monómero etilénico con al menos un grupo carboxílico, un monómero etilénico con al menos un grupo fosfórico o fosfónico, y un monómero etilénico del tipo éster o sustituido.

10 Por último, la tesis titulada "Influence of polyelectrolyte adsorption on rheology of concentrated calcite dispersion" (Robert Petzenhauser - 1993), que estudia la influencia de diferentes poliacrilatos con respecto a la suspensión de calcita confirma que las dificultades son las existentes en términos de la estabilidad de la viscosidad de las suspensiones resultantes con todos los poliacrilatos estudiados, incluyendo a los poliacrilatos de litio.

15 En consecuencia, ninguna de las disoluciones conocidas proporciona al experto una solución al problema de lograr suspensiones acuosas de material mineral refinado que permitan el uso de polímeros orgánicos solubles en agua independientemente de su polidispersidad, con una concentración de materia seca que pueda ser elevada, mientras que a la vez tengan una baja viscosidad Brookfield™ que permanezca estable en el tiempo, un reducido contenido de agente de dispersión y/o de agente de ayuda a la molienda y/o un contenido en sólidos aumentado térmicamente y/o mecánicamente, además de una estabilidad del pH con el tiempo.

20 Ante el problema antes mencionado de lograr suspensiones acuosas de materiales minerales con las propiedades necesarias mientras se reduce al mínimo la demanda del agente de dispersión y/o del agente de ayuda a la molienda sin disminuir las propiedades de los productos finales, como las propiedades ópticas del papel, el Solicitante ha encontrado sorprendentemente que los polímeros orgánicos solubles en agua neutralizados con litio actúan como potenciadores de la capacidad de la molienda y/o de la capacidad de dispersión, lo que permite lograr suspensiones acuosas o "lechadas" de dicho material mineral refinado con una concentración de sólido seco que  
25 puede ser alta, mientras que a la vez tienen una baja viscosidad Brookfield™ que permanece estable en el tiempo, una cantidad reducida de agente de dispersión o de agente de ayuda a la molienda, además de una estabilidad del pH con el tiempo.

30 El Solicitante también ha descubierto sorprendentemente que la neutralización del polímero orgánico ácido soluble en agua mediante iones de litio permite usar, como potenciador de la capacidad de molienda y/o de dispersión, polímeros orgánicos solubles en agua con una mayor polidispersidad que la usada comúnmente.

35 En algunas condiciones difíciles de molienda o de dispersión, los polímeros orgánicos solubles en agua neutralizados con litio que actúan como potenciadores de la capacidad de molienda y/o de dispersión, permiten conseguir suspensiones acuosas o "lechadas" de dicho material mineral refinado, mientras que los poliacrilatos convencionales no permiten obtener suspensiones estables y/o fluidas debido a una demasiado alta viscosidad Brookfield.

40 De este modo, un aspecto de la presente invención es proporcionar un método de fabricación de la suspensión acuosa de partículas minerales con un contenido reducido de agente de dispersión y/o con un contenido en sólidos aumentado térmicamente y/o mecánicamente, con una baja viscosidad Brookfield™ que es estable en el tiempo, con un alto contenido en sólido seco, una cantidad reducida de agente de dispersión o de agente de ayuda a la molienda, que puede tener una mayor polidispersidad, en comparación con un agente de dispersión convencional, además de una estabilidad del pH con el tiempo.

45 Por baja viscosidad Brookfield™ que permanece estable en el tiempo se entiende que la viscosidad Brookfield™ inicial de la suspensión acuosa del material mineral después de 1 hora de la producción está por debajo de 4.000 mPa·s, preferiblemente por debajo de 2.000 mPa·s, más preferiblemente por debajo de 500 mPa·s medida después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro modelo RVT de Brookfield™ a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo apropiado, y que la viscosidad Brookfield™ de la suspensión acuosa del material mineral después de 8 días de almacenamiento sin agitación está por debajo de 4.000 mPa·s, preferiblemente por debajo de 2.000 mPa·s, más preferiblemente por debajo de 500 mPa·s medida después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro modelo RVT de Brookfield™ a  
50 temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm con el husillo apropiado.

55 Por contenido reducido de agente de dispersión, se quiere decir que la cantidad de agente de dispersión o de agente de ayuda a la molienda usada para lograr el material mineral en la forma de la suspensión acuosa a una cierta viscosidad Brookfield™ es más baja que la usada al usar el agente convencional de dispersión o el agente convencional de ayuda a la molienda para lograr la suspensión del material mineral al mismo valor de viscosidad Brookfield™ y al mismo valor de contenido en sólidos.

A este respecto, "polidispersidad superior" asimismo significa que según la invención, los agentes de dispersión o agentes de molienda usados para lograr el material mineral en la forma de la suspensión acuosa a una cierta

- 5 viscosidad Brookfield™ pueden tener una mayor polidispersidad que los agentes de dispersión o agentes de ayuda a la molienda usados comúnmente para lograr la suspensión del material mineral al mismo valor de viscosidad Brookfield™ y al mismo valor de contenido en sólidos. En otras palabras, los agentes de dispersión o agentes de ayuda a la molienda de la presente invención pueden proporcionar una viscosidad más baja que la de los agentes convencionales, incluso a alta polidispersidad.
- Los agentes de dispersión convencionales comprenden poliácridatos bien conocidos como los que se describen en los diferentes documentos o patentes citados como estado de la técnica más adelante en la presente solicitud.
- "pH estable en el tiempo" significa que la suspensión mineral mantendrá el mismo valor de pH en un pequeño intervalo de muy preferiblemente 9,5 a 10,5 durante al menos 8 días de almacenamiento.
- 10 "Un alto contenido en sólidos secos", según la presente invención significa un lechada o suspensión acuosa de material mineral o lechada con un contenido en sólidos de preferiblemente desde 10 % en peso a 82 % en peso, más preferiblemente de 50 % en peso a 81 % en peso y lo más preferiblemente de desde 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 lechada.
- 15 El objeto anterior se consigue mediante un proceso para fabricar materiales acuosos minerales que comprenden las etapas de:
- a. proporcionar al menos un material mineral en la forma de una suspensión acuosa o en forma seca,
  - b. proporcionar al menos un polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio, seleccionado del grupo de homopolímeros del ácido acrílico o metacrílico y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o más monómeros acrílicos, de vinilo o de alilo, en donde la relación molar de los grupos ácidos no neutralizados con litio está en el intervalo comprendido entre 0 % y 10 %.
  - c. combinar al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio de la etapa b) con al menos el único material mineral de la etapa a).
- 20 En este método, los polímeros solubles en agua neutralizados con litio actúan como potenciadores de la capacidad de molienda y/o de dispersión, en donde actúan como potenciadores de la capacidad de dispersión en los casos donde no se lleva cabo ninguna etapa de molienda como se menciona más abajo, mientras que también actúan como potenciadores de la capacidad de molienda si esta etapa se lleva a cabo.
- 25 El material mineral resultante puede estar en una forma seca o en la forma de una suspensión. Se pueden secar o resuspender después de haber sido secados, como se puede deducir a partir de cualquiera de cualquiera de las siguientes realizaciones preferidas.
- 30 Al menos el único material mineral para su uso en la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que comprende carbonato de calcio natural (GCC), tal como mármol, creta, piedra caliza o calcita o carbonato de calcio precipitado (PCC, del inglés precipitated calcium carbonate) como aragonito, vaterita y/o calcita; y minerales que contienen carbonato de calcio tales como dolomita o materiales de relleno basados en carbonatos mixtos tales como calcio asociado con magnesio tales como talco o con arcilla, y las mezclas de los mismos tales como mezclas de talco-carbonato de calcio o mezclas de 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 talco-carbonato de calcio o co-estructuras de talco-dióxido de titanio.
- 35 Preferiblemente, al menos el único material mineral 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 entre mármol, creta, calcita o piedra caliza o un PCC elegido entre PCC aragonítico o PCC calcítico como PCC romboédrico o PCC escalenoédrico.
- 40 El proceso anterior se puede mejorar mediante un número de etapas opcionales:
- Una realización especialmente preferida incluye una etapa de molienda (etapa d), en donde la etapa c) se puede llevar a cabo antes, durante o después de la etapa d).
- 45 Además, al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se puede añadir antes y/o durante y/o después de la etapa a), si al menos el único material mineral es PCC.
- De este modo, al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio también se puede añadir antes, durante o después de la precipitación del carbonato de calcio sintético. Por ejemplo, el polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se puede añadir antes de la etapa de carbonización.
- 50 Si se usa GCC en la etapa d), puede ser preferible someter al carbonato cálcico molido en húmedo a una etapa de beneficio en húmedo antes de la etapa d), lo que permite la eliminación de impurezas, tales como impurezas de silicato, por ejemplo mediante flotación por espuma.

- De este modo, por ejemplo, mediante los métodos de molienda y/o de dispersión a un reducido contenido de agente de dispersión y/o a un aumentado contenido en sólidos, se pueden optimizar los métodos de fabricación de la suspensión acuosa de las partículas del material mineral que implementen dicho polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio seleccionado como potenciador de la capacidad de la molienda y/o de la capacidad de dispersión.
- Además, puede ser ventajoso que el material combinado y, opcionalmente, molido obtenido de la etapa d) se tamice y/o concentre (etapa e).
- "Tamizado" en el contexto de la presente invención se implementa mediante los dispositivos bien conocidos para "tamizar" como tamices, centrifugadoras de áridos, etc. Por "tamizado", se tiene que entender un beneficio al eliminar partículas gruesas con un tamaño de partícula de más de 45  $\mu\text{m}$ . En el caso de que una suspensión se tamice de manera que al menos una parte del material sólido en la suspensión original se elimine mediante tamizado, esta etapa de tamizado representa una dilución.
- El "aumento de la concentración" se lleva a cabo, por ejemplo, mediante un aumento de la concentración térmica o aumento de la concentración mecánica tal como por medio de una centrífuga, filtro-prensa, tubo-prensa o una mezcla de los mismos.
- Si el material combinado y opcionalmente molido se tamiza y/o concentra según la etapa e), se puede preferir dispersar el material en un medio acuoso con posterioridad al tamizado y/o a la concentración (etapa f).
- El material combinado y, opcionalmente, molido obtenido a partir de una cualquiera de las etapas d) o e) o f) se puede secar, si el material mineral de la etapa a) se proporciona en la forma de una suspensión acuosa (etapa g).
- Por otro lado, si el material mineral de la etapa a) se proporciona en la forma seca, o cuando no se llevan a cabo las etapas e), f) y g), el material combinado y, opcionalmente, 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), preferiblemente en presencia del polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio.
- En general, con respecto a la adición del menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio, existen varias realizaciones preferidas.
- Por ejemplo, al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se añade preferiblemente antes y/o durante y/o después de la etapa de molienda d), si las etapas e) y f) no se llevan a cabo.
- Al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio, sin embargo, también se puede añadir después de la etapa de molienda d) y antes y/o durante y/o después de la etapa de tamizado y/o de concentración e), si la etapa e) se lleva a cabo sola.
- Además, es posible añadir al menos el único polímero orgánico soluble en agua antes parcial o totalmente neutralizado con litio antes, y/o durante y/o después de la etapa de dispersión f).
- Si el material mineral se proporciona en la forma seca en la etapa a), seguido sucesivamente por las etapas d) y h), se prefiere que la adición del polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se lleve a cabo en una adición antes, durante o después de la etapa h) o se realice en múltiples adiciones, cada una de ellas antes, durante o después de la etapa h).
- Si la etapa de dispersión f) se lleva a cabo y, si toda o parte de la cantidad del polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se añade antes de la etapa f), el polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se añade preferiblemente antes y/o durante y/o después de la etapa d).
- Sin embargo, si no existe la etapa e), f) o g), la totalidad de la cantidad del polímero orgánico soluble en agua neutralizado con iones de litio se puede usar antes de la etapa d), o una parte del polímero orgánico soluble en agua de iones de litio se puede usar antes de la etapa d), mientras que la cantidad restante se añade durante la etapa d).
- Si la etapa de dispersión f) sigue a la etapa e), la etapa f) se puede implementar en presencia del polímero orgánico soluble en agua neutralizado con iones de litio, que puede ser diferente o el mismo que el usado en la etapa d).
- Se prefiere especialmente que la etapa d) del proceso de la presente invención se lleve a cabo a un pH por encima de 7, preferiblemente por encima de 7,5, más preferiblemente entre 8,5 y 10,5, y lo más preferiblemente entre 9,5 y 10,5.
- A este respecto, el experto determinará fácilmente que el valor del pH tendrá valores adecuados en función de las propiedades que se desean lograr, sabiendo que está influenciado por la adición de una base, preferiblemente de una base de un catión mono o divalente, lo más preferiblemente de sodio o de calcio, por ejemplo, mediante la

adición de una preparación alcalina de un biocida, o mediante 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 toda la presente solicitud el valor del pH se mide a temperatura ambiente ( $21\text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ ) con una precisión de  $\pm 0,3$ .

- 5 Al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se selecciona preferiblemente del grupo que comprende homopolímeros del ácido acrílico o metacrílico y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o más de acrílico, tales como acrilamida, y/o monómeros de vinilo o alilo, total o parcialmente neutralizados mediante una base que contiene iones de litio y/o una sal del mismo, o mediante una combinación de una base que contiene iones de litio y/o una sal del mismo con uno o más de los agentes de neutralización con una función neutralizante monovalente o con una función neutralizante polivalente, tal como, para la función monovalente, los seleccionados de entre el grupo que consiste en los cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, amonio o las aminas cíclicas y/o alifáticas primarias, secundarias o terciarias tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, morfolina o, para la función polivalente, los seleccionados de entre el grupo que consiste en cationes divalentes alcalinotérreos, en particular magnesio y calcio, o zinc o estroncio, y de los cationes trivalentes, como en particular aluminio, o de ciertos cationes de valencia superior, y las mezclas de los mismos.

- 10 En el contexto de la presente invención que un polímero sea o no soluble en agua se determina mezclando este polímero, en una cantidad correspondiente a la concentración más alta a usar en el proceso de la invención, en un entorno acuoso a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  hasta que la turbidez, o falta de ella, sea visualmente constante, y luego se filtra con un filtro de membrana de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ . Si existe menos del  $0,1\%$  del material insoluble, con respecto al total del polímero añadido, remanente en el filtro, el polímero es soluble en agua.

Se ha de señalar que el polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio también se puede usar en combinación con el agente de dispersión de la técnica anterior como se describe anteriormente.

- 15 Parcialmente neutralizado con litio en este contexto significa que sólo una parte de los grupos ácidos del polímero están neutralizados por el ion de litio, mientras que el resto de los contra-iones de los grupos ácidos disociados son  $\text{H}_3\text{O}^+$ , o están neutralizados por otros iones tales como, entre otros, iones alcalinos o alcalinotérreos o de metales tales como Na, K, o tales como Mg, Ca, Sr o Al y/o por el hidróxido de amonio o aminas y/o alcanolaminas, tales como por ejemplo trietanolamina, trisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol o las mezclas de los mismos.

- 20 La base que contiene los iones de litio se elige preferiblemente entre componentes básicos como hidróxido de litio, o un óxido y/o sales de los mismos, en forma seca o en disolución, y se implementará en el monómero que contiene  $\text{H}_3\text{O}^+$  antes de la polimerización y/o en el polímero que contiene  $\text{H}_3\text{O}^+$  durante y/o después de la polimerización del monómero.

- 25 La relación molar de los grupos ácidos no neutralizados está preferiblemente en el intervalo comprendido entre  $0\%$  y  $75\%$ , más particularmente entre  $0\%$  y  $50\%$ .

- 30 Si los grupos ácidos no neutralizados con litio se neutralizan mediante iones de magnesio, se prefiere que la relación de neutralización de los sitios ácidos activos, incluyendo a los grupos terminales, por magnesio esté entre  $0\%$  y  $<40\%$ , preferiblemente entre  $0\%$  y  $30\%$ , más preferiblemente entre  $10\%$  y  $20\%$ . Sin embargo, también puede estar, entre  $>60\%$  y  $75\%$ , por ejemplo  $70\%$ , y, en algunos casos se prefiere que no estén presentes grupos ácidos neutralizados con magnesio.

El grado de neutralización al usar el catión divalente Mg es muy dependiente del Mw del polímero. Es especialmente interesante tener un alto grado de neutralización con Mg para un polímero de bajo Mw, y un bajo grado de neutralización con Mg para un polímero de alto Mw.

- 35 Al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio, que se puede añadir antes, durante y/o después de la etapa d), está presente preferiblemente en una cantidad de desde  $0,001\%$  en peso a  $5\%$  en peso, preferiblemente de  $0,01\%$  en peso a  $2\%$  en peso, y lo más preferiblemente de  $0,05\%$  en peso a  $1\%$  en peso, en relación al mineral seco total.

- 40 También, se usa una combinación de otro polímero convencional, tal como un poliacrilato convencional con el polímero orgánico soluble en agua neutralizado con iones de litio, o una combinación de diferentes polímeros orgánicos solubles en agua neutralizados con iones de litio.

- 45 El homopolímero del ácido acrílico o metacrílico, además del copolímero del ácido acrílico o del ácido metacrílico en combinación con uno o más de otros monómeros acrílicos, de vinilo o alílicos se preparan según los métodos bien conocidos de polimerización por radicales o métodos de copolimerización en disolución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos conocidos y de agentes de transferencia, o por medio de métodos de polimerización controlada por radicales tales como el método conocido como Transferencia de Fragmentación por Adición Reversible (RAFT, del inglés Reversible

Addition Fragmentation Transfer), el método conocido como Polimerización por Radicales controlada por Transferencia de Átomos (ATRP, del inglés Atom Transfer Radical Polymerization), el método conocido como Polimerización Mediada por Nitróxido (NMP, del inglés Nitroxide Mediated Polymerization), o también el método conocido como Polimerización por Radicales Libre Mediada por Cobaloxima.

5 También se puede preparar mediante otra variante, donde el homopolímero o copolímero obtenido a partir de la reacción de copolimerización puede, antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, tratarse y separarse en varias fases, según métodos estáticos o dinámicos conocidos para un experto en la técnica, mediante uno o más disolventes polares que pertenecen al grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o las mezclas de los mismos.

10 Se ha de señalar que la naturaleza de los monómeros y el peso molecular de los polímeros usados en combinación con la base que contiene los iones de litio se elegirá fácilmente por el experto en función de las propiedades que se desean lograr.

15 Tales polímeros orgánicos solubles en agua parcial o totalmente neutralizados con litio se añaden para obtener una suspensión acuosa de material con una baja viscosidad Brookfield™ estable en el tiempo, lo que significa una viscosidad Brookfield™ inicial después de 1 hora de la producción de menos de 4.000 mPa·s, más preferiblemente menos de 2.000 mPa·s, lo más preferiblemente menos de 500 mPa·s, en el intervalo de 50 a 500 mPa·s medida después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro modelo RVT de Brookfield™ a temperatura ambiente (21 °C ± 1) y a una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo apropiado, y una viscosidad Brookfield™ de la suspensión acuosa del material mineral después de 8 días de almacenamiento sin agitación de por debajo de 4.000 mPa·s, preferiblemente por debajo de 2.000 mPa·s, más preferiblemente por debajo de 500 mPa·s a 100 rpm medida después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro modelo RVT de Brookfield™ a temperatura ambiente (21 °C ± 1) y a una velocidad de rotación de 100 rpm con el husillo apropiado.

25 A este respecto, es de señalar que, contrariamente a los polímeros de uso común, tales viscosidades se pueden lograr con los polímeros orgánicos solubles en agua parcial o totalmente neutralizados con litio, incluso, si tienen altas polidispersidades, tales como más de 2, preferiblemente de 2,5 a 4, más preferiblemente de 2,7 a 3,5, incluso más preferiblemente de 2,8 a 3,3, por ejemplo 3, e incluso de hasta 6,25 y superiores.

30 En una realización preferida, el material mineral comprende GCC y PCC, en donde el PCC está presente en una cantidad de desde 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 del PCC y GCC.

La etapa de molienda d) del proceso según la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de por encima de 20 °C, más preferiblemente de desde 50 °C a 120 °C, especialmente por encima de 60 °C, por ejemplo de desde 80 °C a 105 °C.

35 Además, se prefiere que la concentración de los sólidos del material en la forma de una suspensión acuosa a moler en la etapa de molienda d) sea del 10 al 82 % (en peso seco del material mineral), preferiblemente del 40 al 81 %, lo más preferiblemente del 60 al 80 %, y en especial preferiblemente entre 65 % y 72 %.

Dicha suspensión acuosa puede ser resultado de la dispersión del material mineral en la forma de una torta húmeda.

40 En especial preferiblemente, la etapa d) se lleva a cabo a un contenido en sólidos de desde 10 % en peso a 35 % en peso, basado en el peso total de la suspensión, en la ausencia de cualesquiera agentes de dispersión o agentes de ayuda a la molienda, y se lleva a cabo a un contenido en sólidos de desde 60 % en peso a 82 % en peso, basado en el peso total de la suspensión, en presencia de agentes de dispersión y/o de agentes de ayuda a la molienda.

El contenido final de sólidos de la suspensión que contiene el material mineral varía entre 45 % en peso y 82 % en peso.

45 Preferiblemente, los materiales minerales tienen un alto contenido final de sólidos que varía entre 60 % en peso y 75 % en peso, más preferiblemente entre 68 % en peso y 73 % en peso, si la etapa de molienda d) se lleva a cabo sin ningún agente de dispersión ni agente de ayuda a la molienda, y varía entre 65 % en peso y 82 % en peso, preferiblemente entre 72 % en peso y 78 % en peso, si la etapa de molienda d) se lleva a cabo en presencia de agentes de dispersión o agentes de ayuda a la molienda.

50 Otro objeto de la presente invención es la provisión de un material mineral que se obtiene mediante el proceso según la invención.

Este material mineral está preferiblemente en la forma de una suspensión acuosa con un contenido en sólidos del 80 al 82 % en peso seco del material mineral, por ejemplo 80,5 % en peso seco del material mineral.

Se prefiere especialmente que este material contenga al menos un polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio en una cantidad de desde 0,001 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente de 0,01

% en peso a 2 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,05 % en peso a 1 % en peso, por ejemplo 0,5 % en peso, en relación al mineral seco total.

Además, el material mineral opcionalmente molido puede comprender una fracción de partículas más finas de 2  $\mu\text{m}$  de más del 50 % en peso, preferiblemente de más del 80 % en peso, más preferiblemente de más del 85 % en peso, incluso más preferiblemente de más del 98 % en peso, basada en el peso total del material opcionalmente molido, usando un Sedigraph™ 5100.

A este respecto, se prefiere especialmente, si el material mineral comprende una fracción de partículas más finas de 2  $\mu\text{m}$  de entre 57 y 63 % en peso, basada en el peso total del material, usando un Sedigraph™ 5100.

También puede comprender una fracción de partículas más finas de 1  $\mu\text{m}$  de más del 20 % en peso, preferiblemente 75 % en peso, más preferiblemente de más del 85 % en peso, más del 95 % en peso, basada en el peso total del material combinado y, opcionalmente, molido, usando un Sedigraph™ 5100.

En una realización preferida, el material mineral final tiene un  $d_{50}$  de desde aproximadamente 0,2 a 2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 0,8  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 0,25 a 0,45  $\mu\text{m}$ . El valor  $d_{50}$  se determina usando un Sedigraph 5100™.

Preferiblemente, el material mineral combinado y, opcionalmente, molido presenta un contenido de 0,02 a 0,2  $\text{mg}/\text{m}^2$  de polímero orgánico soluble en agua neutralizado con litio, tal como 0,036 a 0,038  $\text{mg}/\text{m}^2$  para GCC, 0,063  $\text{mg}/\text{m}^2$  para PCC romboédrico y 0,12  $\text{mg}/\text{m}^2$  para PCC escalenoédrico por unidad de área de superficie específica medida por medio del método BET según la norma ISO 4652.

En una realización especialmente preferida, la suspensión acuosa del material mineral combinado y, opcionalmente, molido obtenida mediante el proceso según la invención tiene una viscosidad Brookfield™, que es estable en el tiempo, en donde la viscosidad Brookfield™ inicial después de 1 hora de la producción está por debajo de 4.000 mPa·s, preferiblemente por debajo de 2.000 mPa·s, más preferiblemente por debajo de 500 mPa·s, por ejemplo, entre 50 y 500 mPa·s, medida después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro modelo RVT de Brookfield™ a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo apropiado, y la viscosidad Brookfield™ después de 8 días de almacenamiento sin agitación está por debajo de 4.000 mPa·s, preferiblemente por debajo de 2.000 mPa·s, más preferiblemente por debajo de 1.000 mPa·s, especialmente por debajo de 500 mPa·s, por ejemplo entre 50 y 500 mPa·s, medida después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro modelo RVT de Brookfield™ a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm con el husillo apropiado.

En vista de lo anterior, es un objeto adicional de la invención una suspensión acuosa del material mineral, especialmente como se ha definido anteriormente. Especialmente preferida es una suspensión acuosa del material mineral, que

- tiene un contenido en sólidos del 80 al 82 % en peso seco del material mineral, por ejemplo 80,5 % en peso seco del material mineral;

- tiene una viscosidad Brookfield de entre 50 y 500 mPa·s medida a 100 rpm; y

- comprende, preferiblemente 0,25 a 0,5 % en peso, más preferiblemente 0,3 a 0,4 % en peso, con respecto al peso seco del mineral, al menos un polímero orgánico soluble en agua, preferiblemente con un peso molecular promedio en peso entre 3.000 y 12.000 g/mol, y en el que al menos el 90 % de los grupos carboxílicos están neutralizados con iones de litio.

El material mineral preferido en tales suspensiones comprende carbonato de calcio seleccionado de mármol, creta, piedra caliza, o las mezclas de los mismos.

Generalmente, el material del mineral combinado y, opcionalmente, molido en una forma seca después de la etapa g) comprende preferiblemente mineral que contiene carbonato de calcio y se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio natural (GCC), tal como mármol, creta, piedra caliza o calcita o carbonato de calcio precipitado (PCC) como aragonito, vaterita y/o calcita, y minerales que contienen el carbonato de calcio tales como dolomita o materiales de relleno basados en carbonatos mixtos tales como, en particular, calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, materia diversa, tal como arcilla o talco o análogos o derivados, y mezclas de estos materiales de relleno, tales como, por ejemplo, mezclas de talco-carbonato de calcio o mezclas de 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 talco-calcio carbonato o co-estructuras de 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 entre mármol, creta, calcita o piedra caliza o un PCC elegido entre PCC aragonítico o PCC calcítico como PCC romboédrico o PCC escalenoédrico.

5 Por último, otro objeto de la presente invención es el uso de las suspensiones acuosas de material mineral y/o del material mineral seco según la invención, en cualquier sector que haga uso del material mineral, y en particular en el campo del papel, de las pinturas y de los plásticos y en cualquier otro campo que use dichas suspensiones y/o polvos, más particularmente en los que se usen como lechadas en las aplicaciones del papel, tales como en la fabricación del papel y/o en el revestimiento del papel y/o en el tratamiento superficial del papel o tal como la aplicación como material de relleno durante la fabricación del papel, cartón, u hojas análogas. Los polvos secos se usan preferiblemente en plástico y/o en pinturas, pero también se re-suspenden en agua para formar de nuevo una suspensión. El uso como material de relleno puede ser directo como composición de material de relleno durante la fabricación del papel, cartón, u hojas análogas, o indirecto como material compuesto de reciclaje de recortes de revestimientos, si los materiales compuestos de reciclado de recortes de revestimientos se usan en el proceso de fabricación del papel, cartón, u hojas análogas.

Especialmente preferido es el uso en papel, colores para el revestimiento del papel, pinturas y plásticos.

15 Los papeles, las pinturas, los colores para el revestimiento del papel, y los plásticos según la invención se caracterizan porque contienen dichos materiales minerales combinados y, opcionalmente, molidos o las suspensiones de los mismos según la invención.

20 Una realización especialmente preferida a este respecto es un color para revestimiento que contiene los materiales minerales según la invención o una suspensión acuosa de los mismos con un contenido en sólidos del 75 al 78 % en peso seco del material mineral, por ejemplo 77 % en peso seco del material mineral, y preferiblemente con una viscosidad Brookfield a 100 rpm de <2.000 mPa·s, y más preferiblemente de <1.000 mPa·s, por ejemplo 500 mPa·s.

Estos colores para revestimiento pueden comprender, además, un ligante sintético con partículas con un diámetro de entre 0,08 a 0,12  $\mu\text{m}$ .

25 El alcance y el interés de la invención se percibirán mejor gracias a los siguientes ejemplos que están destinados para ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitantes.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere a la preparación del material a ser procesado según la presente invención.

Todos los tamaños de las partículas y las medianas del diámetro se miden usando Sedigraph™ 5100, Micromeritics.

30 Todos los pesos moleculares en peso (Mw), los pesos moleculares en número (Mn) y la correspondiente polidispersidad de los diferentes polímeros se miden como sal de sodio 100 % en moles a pH 8 según un método de Cromatografía de Permeación de Gel acuosa (CPG) calibrado con una serie de cinco de patrones de poliacrilato de sodio suministrados por Polymer Standard Service con las referencias PSS-PAA 18 K, PSS-PAA 8K, PSS-PAA 5K, PSS-PAA 4K y PSS-PAA 3K.

35 El área de la superficie específica BET en  $\text{m}^2/\text{g}$  se mide según el método de la norma ISO 4652.

Pruebas 1a y 1b:

Esta prueba se refiere a la preparación de un PCC (-R) romboédrico de una  $d_{50}$  de 0,3  $\mu\text{m}$ .

40 En vista de lo expuesto, 200 kg de óxido de calcio (Tagger Kalk, Golling A) se añaden a 1.700 litros de agua de grifo a 40 °C en un reactor agitado; el contenido del reactor se mezcla bajo agitación continua durante 30 minutos y la lechada resultante de hidróxido de calcio ("lechada de cal") al 13,1 % peso en sólidos se tamiza después 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 1.800 litros equipado con un agitador y sondas para vigilar el pH y la conductividad de la suspensión.

45 Los 1.700 litros de la suspensión de hidróxido de calcio obtenidos en la etapa de apagado como se indica anteriormente se añaden al reactor de carbonatación y la temperatura de la mezcla de reacción se ajusta a la temperatura de inicio deseada de 16 °C.

Después se burbujeó un gas del 20-30 % en volumen de  $\text{CO}_2$  en aire, hacia arriba a través de la suspensión a una velocidad de 200  $\text{m}^3/\text{h}$  bajo una agitación de la suspensión entre 200 y 300 rpm. La sobrepresión en la alimentación del gas es 150-200 mbar, correspondiente a la presión hidrostática de la suspensión del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el reactor.

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

- 5 La lechada acuosa del 16,7 % en peso de sólidos del carbonato de calcio precipitado obtenida por esta etapa de carbonatación se tamiza posteriormente sobre un tamiz de 45  $\mu\text{m}$  y se alimenta a una centrífuga para su deshidratación mecánica. La torta del filtro descargada por la centrífuga se redispersa en agua y se transforma en un lechada del 47,2 % en peso. Durante la transformación de la lechada del PCC (-R) romboédrico producido, se añade a la mezcla 1,0 % en peso (calculado como materia seca sobre carbonato de calcio seco) de un agente de ayuda a la dispersión aniónico basado en poliacrilato de sodio con un Mw de 12.500 y una polidispersidad de 2,8.
- 10 Después se fuerza a la lechada a pasar a través de un molino de bolas vertical (1,4 litros de Dynomill™), que contiene perlas de ZrO de 0,6-1,2 mm como medio para desaglomerar el carbonato de calcio precipitado aglomerado principalmente en partículas discretas con el fin de obtener un tamaño del partículas promedio  $d_{50}$  de aproximadamente 0,3  $\mu\text{m}$  (Micromeritics Sedigraph™ 5100) después de la molienda.
- 15 La lechada resultante del carbonato de calcio precipitado de partículas discretas ultrafinas después se procede a aumentar su concentración de forma adicional en un evaporador a vacío para obtener unos sólidos finales para lechada del 66,7 % en peso en sólidos.

Las propiedades físicas del producto final se dan en la Tabla 1a de más abajo.

Tabla 1a:

Contenido en sólidos de la suspensión de PCC (%)	Viscosidad de la suspensión de PCC (mPa·s) (Brookfield DV II, 100 rpm, Husillo 3)	PCC polimorfo	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	SSA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
66,7	850	Calcita romboédrica (R-PCC)	0,27	16,5

(SSA, del inglés Specific Surface Area): Área de superficie específica

- 20 La lechada mineral así obtenida después se seca por pulverización hasta un contenido en sólidos > 99,5 % en peso y se denomina Mineral 1 según la técnica anterior.
- 25 Con el mismo proceso que se ha descrito anteriormente, se añadió un R-PCC equivalente, pero en presencia de 2.000 ppm en peso de LiOH, antes de la etapa con respecto al proceso de carbonatación de la cal apagada. Durante la transformación de la lechada del R-PCC producido se añade a la mezcla 1,0 % en peso (calculado como materia seca sobre carbonato de calcio seco) de una agente de ayuda a la dispersión aniónico basado en poliacrilato de litio con un Mw de 12.500 y una polidispersidad de 2,8.
- 30 Después se fuerza a la lechada a pasar a través de un molino de bolas vertical (1,4 litros de Dynomill™), que contiene perlas de ZrO de 0,6-1,2 mm como medio para desaglomerar el carbonato de calcio precipitado aglomerado principalmente en partículas discretas con el fin de obtener un tamaño de las partículas promedio  $d_{50}$  de aproximadamente 0,3  $\mu\text{m}$  (Micromeritics Sedigraph™ 5100) después de la molienda.
- La lechada resultante de carbonato de calcio precipitado de partículas discretas ultrafinas después se procede a aumentar su concentración de forma adicional en un evaporador a vacío para obtener unos sólidos finales para lechada del 67,7 % en peso de sólidos.

Las propiedades físicas del producto final se dan en la Tabla 1b de más abajo.

35 Tabla 1b:

Contenido en sólidos de la suspensión de PCC (%)	Viscosidad de la suspensión de PCC (mPa·s) (Brookfield DV II, 100 rpm, Husillo 3)	PCC polimorfo	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	SSA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
67,7	230	Calcita romboédrica (R-PCC)	0,29	15,8

## ES 2 428 391 T3

La lechada precipitada en presencia de iones  $\text{Li}^+$  tiene menor viscosidad a incluso mayores contenidos de sólidos en comparación con la suspensión de la técnica anterior usando  $0.063 \text{ mg/m}^2$  de agente de dispersión.

Después la lechada se seca por pulverización > 99,5 % en peso de sólidos y se denomina Mineral 1b según la invención.

### 5 Prueba 2

Esta prueba se refiere a la preparación de un carbonato de calcio natural y molido de origen noruego con una  $d_{50}$  de  $45 \mu\text{m}$ .

10 Rocas de mármol de Noruega de la región zona de Molde con un diámetro de 10-300 mm se muelen en seco de forma autógena a una finura de una  $d_{50}$  en el intervalo de 42 a  $48 \mu\text{m}$ . El mineral obtenido de este modo se denomina Mineral 2.

### Prueba 3

Esta prueba se refiere a la preparación de un carbonato cálcico natural y molido de origen noruego con una  $d_{50}$  de  $0,8 \mu\text{m}$ .

15 El Mineral 2 se muele en húmedo al 20 % en peso de sólidos en agua de grifo en un molino de bolas vertical (Dynomill) en un modo de recirculación sin la adición de aditivos, tales como agentes de dispersión y/o agentes de ayuda a la molienda a una finura de hasta 60 % en peso de la partícula con un diámetro de  $<1 \mu\text{m}$ . Después de la molienda el producto tiene una mediana del diámetro  $d_{50}$  de  $0,8 \mu\text{m}$  y una superficie específica de  $6,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Después de la molienda, la lechada se concentra mediante un tubo-prensa para formar pedazos del 80 – 83 % en peso de sólidos.

20 El mineral obtenido de este modo se denomina Mineral 3.

### Pruebas 4a y 4b

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

25 El Mineral 2 se muele un húmedo al 15 - 25 % en peso de sólidos en agua de grifo en un molino de bolas vertical (Dynomill) en un modo de recirculación sin la adición de aditivos, tales como agentes de dispersión y/o agentes de ayuda a la molienda a una finura de hasta 75 % en peso de la partícula con un diámetro  $<1 \mu\text{m}$ . Después de la molienda el producto tiene una mediana del diámetro  $d_{50}$  de  $0,6 \mu\text{m}$  y una superficie específica de  $9,8 \text{ m}^2/\text{g}$ . El mineral obtenido de este modo se denomina Mineral 4a.

30 Después de la molienda, la lechada se concentra mediante un filtro-prensa para formar una torta de filtro de 69,5 % en peso de sólidos.

El mineral obtenido de este modo se denomina Mineral 4b.

### Prueba 5

Esta prueba se refiere a la preparación de un carbonato cálcico natural y molido de origen noruego con una  $d_{50}$  de  $0,4 \mu\text{m}$ .

35 El Mineral 2 se muele en húmedo al 20 % en peso de sólidos en agua de grifo en un molino de bolas vertical (Dynomill) en un modo de recirculación sin añadir aditivos, tales como agentes de dispersión y/o agentes de ayuda a la molienda a una finura de hasta 85 % en peso de la partícula con un diámetro  $<1 \mu\text{m}$ . Después de la molienda el producto tiene una mediana del diámetro de  $0,4 \mu\text{m}$ .

40 Después de la molienda, la lechada se concentra mediante un tubo-prensa para formar una torta de filtro de 78 a 80 % en peso de sólidos.

El mineral obtenido de este modo se denomina Mineral 5.

### Prueba 6

Estas pruebas se refieren a la preparación de un carbonato de cálcico natural y molido de origen noruego con una  $d_{50}$  de  $0,6 \mu\text{m}$ .

45 El Mineral 2 se muele en húmedo al 78 % en peso de sólidos en agua de grifo en un molino de bolas vertical (Dynomill) en un modo de recirculación usando aditivos según la invención y según la técnica anterior a una finura de hasta 65 % en peso de las partículas con un diámetro  $<1 \mu\text{m}$ .

## ES 2 428 391 T3

El mineral obtenido de este modo se denomina Mineral 6.

Pruebas 7a y 7b:

Esta prueba se refiere a la preparación de un PCC escalenoédrico de una  $d_{50}$  de 2,3  $\mu\text{m}$ .

5 En vista de lo expuesto, 200 kg de óxido de calcio (Tagger Kalk, Golling A) se añaden a 1.700 litros de agua de grifo a 40 °C en un reactor agitado; el contenido del reactor se mezcla bajo agitación continua durante 30 minutos y la lechada resultante de hidróxido de calcio ("lechada de cal") al 13,1 % en sólidos peso se tamiza a continuación 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 1.800 litros equipado con un agitador y sondas para vigilar el pH y la conductividad de la suspensión.

10 Los 1.700 litros de la suspensión de hidróxido de calcio obtenidos en la etapa de apagado como se indica anteriormente se añaden al reactor de carbonatación y la temperatura de la mezcla de reacción se ajusta a la temperatura de inicio deseada de 50 °C.

15 Después se burbujea un gas del 20-30 % en volumen de  $\text{CO}_2$  en aire, hacia arriba a través de la suspensión a una velocidad de 200  $\text{m}^3/\text{h}$  bajo una agitación de la suspensión de entre 200 y 300 rpm. La sobrepresión en la alimentación del gas es 150-200 mbar, correspondiente a la presión hidrostática de la suspensión del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el reactor.

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

20 Después de que la conductividad alcanzó un mínimo, se continúa con la gasificación durante otros 4 minutos y luego se detiene.

El producto obtenido mediante esta etapa de carbonatación se tamiza posteriormente en un tamiz de 45  $\mu\text{m}$  y se recupera como una lechada acuosa al 17.4 % en peso de sólidos de carbonato de calcio precipitado.

Las propiedades físicas del producto de carbonato de calcio precipitado después de la carbonatación se dan en la Tabla 2a de más abajo.

25 Tabla 2a

Contenido en sólidos de la suspensión de PCC (%)	Viscosidad de la suspensión de PCC (mPa·s) (Brookfield DV II, 100 rpm, Husillo 2)	PCC polimorfo	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	SSA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
17,4	15	Calcita escalenoédrico (S-PCC)	2,3	6,3

La lechada mineral así obtenida después se seca por pulverización a un contenido en sólidos > 99,5 % en peso y se denomina Mineral 7a según la técnica anterior.

30 Con el mismo proceso que se ha descrito anteriormente, se añadió un S-PCC equivalente pero en presencia de 500 ppm en peso de LiOH, antes de la etapa con respecto al proceso de carbonatación de la cal apagada. La lechada suspensión después se seca por pulverización al >99,5 % en peso de sólidos y se denomina Mineral 7b según la invención.

Las propiedades físicas del producto de carbonato de calcio precipitado después de la carbonatación se dan en la Tabla 2b siguiente.

Tabla 2b

Contenido en sólidos de la suspensión de PCC (%)	Viscosidad de la suspensión de PCC (mPa-s) (Brookfield DV II, 100 rpm, Husillo 2)	PCC polimorfo	d <sub>50</sub> (µm)	SSA BET (m <sup>2</sup> /g)
17,7	15	Calcita escalenoédrico (S-PCC)	2,4	6,1

Como se puede ver en la Tabla 2a frente a la Tabla 2b, la presencia del LiOH durante la precipitación no tuvo influencia en las propiedades físicas medidas del S-PCC.

Prueba 8:

- 5 Esta prueba se refiere a la preparación de una mezcla de creta natural y molida de origen francés, y dolomita natural y molida de origen noruego.

10 1 kg de rocas de dolomita noruega de la región de Bergen se muelen en seco en un molino de bolas a una finura de una d<sub>50</sub> en el intervalo de 10,9 µm. El mineral obtenido se humedece con aproximadamente 188 g de agua, y después se tamiza en un tamiz de 63 µm. Se retienen 323 g del material en el tamiz, mientras que los restantes 672,5 g del material pasan a través del tamiz con agua para formar una suspensión con un peso en seco de 78,2 %.

En paralelo, 1 tonelada de creta natural y molida de origen francés con una d<sub>50</sub> de 2,5 µm y una humedad aproximada del 20 % se seca en un secador rotatorio a aproximadamente 0,2 % de humedad, alcanzando una d<sub>50</sub> de 1,95 µm, debido a la molienda autógena en el secador, a la salida del secador.

- 15 Después se añaden 134,5 g de la creta así seca se añade a la suspensión de dolomita descrita anteriormente, y se diluye con agua para formar una suspensión del 73,5 % en sólidos.

El mineral de esta suspensión final se denomina Mineral 8.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la introducción del poliacrilato en vista de que se dispersa el PCC secado por pulverización llamado Mineral 7a.

- 20 Prueba 9

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

25 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 7a se dispersa a un contenido en sólidos del 60,1 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 1,50 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio/magnesio (50 % en moles / 50 % en moles) de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 10

- 30 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 7a se dispersa a un contenido en sólidos del 59,7 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,74 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5.

- 35 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

40 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

	Número de prueba	Contenido en sólidos (% en peso)	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3	Viscosidad Brookfield a 8 días 100 rpm. Husillo 3
<b>Técnica anterior</b>	9	60,1 %	1,50 %	>4.000 mPa·s	>4.000 mPa·s
<b>Invencción</b>	10	59,7 %	0,74 %	117 mPa·s	<200 mPa·s

5 Los resultados demuestran claramente la eficacia del proceso usando poliacrilato neutralizado con litio con el fin de dispersar el PCC, y en particular, demuestran que es imposible obtener una lechada de PCC con un contenido en sólidos de aproximadamente 60,0 % en peso y una viscosidad Brookfield de menos de 150 mPa·s usando poliacrilato convencional.

Ejemplo 3

10 Este ejemplo se refiere a la introducción del poliacrilato neutralizado con litio después de la molienda en húmedo en vista de que se dispersa el mármol molido en húmedo de una mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$ .

Prueba 11

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

15 Con el fin de llevarla a cabo, un 0,48 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio/magnesio (50 % en moles / 50 % en moles) de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 se pone en el Mineral 4a al 20 % en peso de sólidos antes de aumentar la concentración en el laboratorio en un bucle abierto antes de desear que se aumente la concentración en el laboratorio a un contenido en sólidos del 68,5 % en peso. Sin embargo, el ensayo se para después ya que es demasiado viscoso debido al gran aumento de la viscosidad Brookfield por encima de 8.000 mPa·s.

Prueba 12

20 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, un 0,32 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 se pone en la suspensión del Mineral 4a al 20 % en peso de sólidos antes de aumentar la concentración en el laboratorio en un bucle abierto a un contenido en sólidos del 68,5 % en peso.

25 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

30 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 13

Esta prueba ilustra la invención.

35 Con el fin de llevarla a cabo, un 0,32 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 se pone en la suspensión del Mineral 4a al 20 % en peso de sólidos antes de aumentar la concentración en el laboratorio en un bucle abierto a un contenido en sólidos del 70,0 % en peso.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Test 14

5 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, 0,32 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 se pone en la suspensión del Mineral 4a al 20 % en peso de sólidos antes de aumentar la concentración en el laboratorio en un bucle abierto a un contenido en sólidos del 70,7 % en peso.

10 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

15 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 15

Esta prueba ilustra la invención.

20 Con el fin de llevarla a cabo, un 0,32 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 se pone en la suspensión del Mineral 4a al 20 % en peso de sólidos antes de aumentar la concentración en el laboratorio en un bucle abierto con un contenido en sólidos del 70,7 % en peso. Después se añade una cantidad adicional del 0,05 % del mismo ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles para continuar el aumento de la concentración hasta un contenido en sólidos del 72,0 %.

25 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

30 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 16

Esta prueba ilustra la invención.

35 Con el fin de llevarla a cabo, un 0,32 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 se ponen en la suspensión del Mineral 4a al 20 % en peso de sólidos antes de sobre-concentrarse en el laboratorio en un bucle abierto a un contenido en sólidos del 70,7 % en peso. Después se añade una cantidad adicional del 0,05 % del mismo ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles para continuar el aumento de la concentración hasta un contenido en sólidos del 72,6 %.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

40 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 17

Esta prueba ilustra la invención.

45 Con el fin de llevarla a cabo, un 0,32 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 se pone en la suspensión del Mineral en 4a al 20 % en peso de sólidos antes de aumentar la concentración en el laboratorio en un bucle abierto a un contenido en sólidos del 70,7 % en peso. Luego se añade una cantidad adicional del 0,05 % del mismo ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles para continuar el aumento de la concentración hasta un contenido en sólidos del 73,6 %.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

- 5 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 4

Tabla 4

	Número de prueba	Contenido en sólidos (% en peso)	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3	Viscosidad Brookfield a 8 días 100 rpm. Husillo 3
<b>Técnica anterior</b>	11	68,5 %	0,48 %	Muy viscoso para bombear >4.000 mPa·s	Muy viscoso para bombear >4.000 mPa·s
<b>Invencción</b>	12	68,5 %	0,32 %	75 mPa·s	<200 mPa·s
<b>Invencción</b>	13	70,0 %	0,32 %	81 mPa·s	<200 mPa·s
<b>Invencción</b>	14	70,7 %	0,32 %	98 mPa·s	<200 mPa·s
<b>Invencción</b>	15	72,0 %	0,37 %	101 mPa·s	<200 mPa·s
<b>Invencción</b>	16	72,6 %	0,37 %	104 mPa·s	<200 mPa·s
<b>Invencción</b>	17	73,6 %	0,37 %	117 mPa·s	<200 mPa·s

- 10 La tabla muestra claramente la eficacia del proceso usando poliacrilato neutralizado con litio con el fin de dispersar el mármol molido en húmedo de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$ .

Ejemplo 4

Este ejemplo se refiere a la introducción de un polímero neutralizado con litio después de la etapa del aumento de la concentración en vista de que se dispersa una torta de filtro formada a partir de un mármol molido húmedo sobre-

- 15 concentrado de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$ .

Prueba 18

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 55,4 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 1,05 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio/magnesio (50 % en moles / 50 % en moles) de  $M_w = 1.000$  y con una polidispersidad de 3,3.

- 20

La viscosidad Brookfield después se mide a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 19

- 25 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 67,8 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,88 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con potasio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

- 30 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 20

5 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 66,8 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,73 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

10 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

15 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 21

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

20 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 67,5 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,50 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio 100 % en moles de  $M_w = 10.000$  y con una polidispersidad de 3,4.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

25 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 22

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

30 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 67,5 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,89 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio 100 % en moles de  $M_w = 10.000$  y con una polidispersidad de 3,4.

35 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

40 Prueba 23

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

45 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 67,5 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 1,77 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio 100 % en moles de  $M_w = 10.000$  y con una polidispersidad de 3,4.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 24

5 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 67,2 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,49 % en peso sobre mineral seco de un copolímero de ácido acrílico-anhídrido maleico convencional neutralizado con sodio (50 % peso / 50 % en peso) de Mw = 12.000 y con una polidispersidad de 3,0.

10 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

15 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 25

Esta prueba ilustra la invención.

20 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 61,6 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,40 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de Mw = 1.000 y con una polidispersidad de 3,3.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

25 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de la producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

30 Prueba 26

Esta prueba ilustra la invención.

35 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 66,2 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,14 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

40 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de la producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

Prueba 27

45 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 66,2 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,16 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

- 5 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de la producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento

Prueba 28

- 10 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 66,2 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y 0,29 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

- 15 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

- 20 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

Prueba 29

Esta prueba ilustra la invención.

- 25 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 69,5 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,17 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

- 30 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

- 35 Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

Prueba 30

Esta prueba ilustra la invención.

- 40 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 64,0 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,23 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado parcialmente con litio (85 % en moles) de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

- 45 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

## ES 2 428 391 T3

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

### Prueba 31

Esta prueba ilustra la invención.

- 5 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 68,1 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,25 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio/potasio (50 % en moles / 50 % en moles) de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5.

- 10 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

- 15 Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

### Prueba 32

Esta prueba ilustra la invención.

- 20 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 63,2 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,21 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio/sodio (85 % en moles / 15 % en moles) de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5.

- 25 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

- 30 Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

### Prueba 33

Esta prueba ilustra la invención.

- 35 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 64,6 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,16 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio/sodio un (93 % en moles / 7 % en moles) de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

- 40 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

- 45 Prueba 34

Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 64,6 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,26 % en peso

sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 50.000$  y con una polidispersidad de 6,25.

5 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

10 Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

Prueba 35

Esta prueba ilustra la invención.

15 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 67,2 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,25 % en peso sobre mineral seco de un copolímero de ácido acrílico-anhídrido maleico (50 % en peso / 50 % en peso) neutralizado con litio/sodio (50 % en moles / 50 % en moles) de  $M_w = 12.000$  y con una polidispersidad de 3,0.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

20 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento. Los resultados se recogen en la siguiente tabla 5.

25 Tabla 5

	Número de prueba	Contenido en sólidos (% en peso)	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3	Viscosidad Brookfield a 8 días 100 rpm. Husillo 3	pH 1 hora / 8 días
Técnica anterior	18	55,4 %	1,05 %	1.130 mPa·s	>2.000 mPa·s	---
Técnica anterior	19	67,8 %	0,88 %	>4.000 mPa·s	>4.000 mPa·s	---
Técnica anterior	20	66,8 %	0,73 %	>4.000 mPa·s	>4.000 mPa·s	---
Técnica anterior	21	67,5 %	0,50 %	>4.000 mPa·s	>4.000 mPa·s	---
Técnica anterior	22	67,5 %	0,89 %	>4.000 mPa·s	>4.000 mPa·s	---
Técnica anterior	23	67,5 %	1,77 %	>4.000 mPa·s	>4.000 mPa·s	---
Técnica anterior	24	67,2 %	0,49 %	121 mPa·s	>500 mPa·s	9,9/9,6
Invención	25	61,6 %	0,40 %	64 mPa·s	<200 mPa·s	9,8/9,7
Invención	26	66,2 %	0,14 %	85 mPa·s	<200 mPa·s	10,1/10,1
Invención	27	66,2 %	0,16 %	56 mPa·s	<200 mPa·s	9,8/9,8
Invención	28	66,2 %	0,29 %	64 mPa·s	<200 mPa·s	9,8/9,8
Invención	29	69,5 %	0,17 %	69 mPa·s	<200 mPa·s	10,1/10,1
Invención	30	64,0 %	0,23 %	74 mPa·s	<200 mPa·s	10,0/10,0
Invención	31	68,1 %	0,25 %	71 mPa·s	<200 mPa·s	9,7/9,6

	Número de prueba	Contenido en sólidos (% en peso)	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3	Viscosidad Brookfield a 8 días 100 rpm. Husillo 3	pH 1 hora / 8 días
<b>Invencción</b>	32	63,2 %	0,21 %	52 mPa·s	<200 mPa·s	10,0/10,2
<b>Invencción</b>	33	64,6 %	0,16 %	60 mPa·s	<200 mPa·s	9,6/9,4
<b>Invencción</b>	34	64,6 %	0,26 %	84 mPa·s	<200 mPa·s	10,2/10,2
<b>Invencción</b>	35	67,2 %	0,25 %	70 mPa·s	<200 mPa·s	10,1/10,1

5 La tabla muestra claramente, por comparación de un polímero de neutralizado con litio con el mismo polímero neutralizado convencionalmente y el contenido en sólidos correspondiente de la lechada, la eficacia del proceso usando poliacrilato neutralizado con litio con el fin de dispersar una torta de filtro formada a partir de un mármol molido en húmedo sobre-concentrado de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$ .

Ejemplo 5

Este ejemplo se refiere a la introducción de un polímero neutralizado con litio después de la etapa de aumento de la concentración en vista de que se dispersan los trozos duros del filtro del > 75 % en peso en sólidos formados a partir de un mármol molido en húmedo de concentración elevada de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,8  $\mu\text{m}$ .

10 Prueba 36

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

15 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 3 se dispersa a un contenido en sólidos del 72,1 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 2,00 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

20 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 37

Esta prueba ilustra la invención.

25 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 3 se dispersa a un contenido en sólidos del 72,1 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,24 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

30 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

35 Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el día <pH después de 8 días de almacenamiento.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 6.

Tabla 6

	Número de prueba	Contenido en sólidos (% en peso)	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3	Viscosidad Brookfield a 8 días 100 rpm. Husillo 3	pH 1 hora / 8 días
<b>Técnica anterior</b>	36	72,1 %	2,00 %	>4.000 mPa·s	>4.000 mPa·s	---
<b>Invencción</b>	37	72,1 %	0,24 %	81 mPa·s	<200 mPa·s	10,1/9,9

La tabla muestra claramente la eficacia del proceso usando el poliacrilato neutralizado con litio con el fin de dispersar el mármol molido en húmedo de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,8  $\mu\text{m}$ .

#### 5 Ejemplo 6

Este ejemplo se refiere a la introducción del poliacrilato neutralizado con litio después de la molienda en húmedo en vista de que se dispersa una torta de filtro formada a partir de un mármol molido en húmedo sobre-concentrado de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,4  $\mu\text{m}$ .

#### Prueba 38

#### 10 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 5 se dispersa a un contenido en sólidos del 65,0 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 2,00 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico convencional neutralizado con sodio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

#### 15 Entonces, no es posible medir la viscosidad Brookfield porque la suspensión de carbonato de calcio es casi sólida.

#### Prueba 39

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

#### 20 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 5 se dispersa a un contenido en sólidos del 72,1 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,78 % en peso sobre mineral seco de un copolímero de ácido acrílico-anhídrido maleico neutralizado con sodio 100 % en moles (50 % peso / 50 % en peso) de $M_w = 12.000$ y con una polidispersidad de 3,0.

La viscosidad Brookfield después se mide a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

#### Prueba 40

#### 25 Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 5 se dispersa a un contenido en sólidos del 72,1 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.500 a 5.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,24 % en peso sobre mineral seco de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5.

#### 30 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

#### 35 La viscosidad Brookfield después de 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación se mide después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 8 días después de 8 días de almacenamiento.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 7.

Tabla 7

	Número de prueba	Contenido en sólidos (% en peso)	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3	Viscosidad Brookfield a 8 días 100 rpm. Husillo 3	pH 1 hora / 8 días
<b>Técnica anterior</b>	38	65,0 %	2,00 %	No bombeable, casi sólido	No bombeable	---
<b>Técnica anterior</b>	39	72,1 %	0,78 %	175 mPa·s	280 mPa·s	9,8 / 9,5
<b>Invencción</b>	40	72,1 %	0,24 %	81 mPa·s	<200 mPa·s	10,2/10,3

La tabla muestra claramente la eficacia del proceso usando poliacrilato neutralizado con litio con el fin de dispersar mármol molido en húmedo de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,4  $\mu\text{m}$ .

#### 5 Ejemplo 7

Este ejemplo se refiere a la adición de poliacrilato neutralizado con litio en dos etapas diferentes del proceso. La primera adición se lleva a cabo durante la molienda en húmedo del PCC y la segunda adición se lleva a cabo después de la etapa de molienda y durante la etapa de aumento de la concentración térmico del PCC molido en húmedo de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,3  $\mu\text{m}$ .

#### 10 Prueba 41

Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 1b se muele en húmedo a 62,5 % en peso de sólidos en agua de grifo en presencia de 0,67 % en peso de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$ , de polidispersidad de 2.5 y de un pH = 8,73, en un molino de bolas vertical (Dynomill) en modo de recirculación a una finura de hasta 50 % en peso de las partículas con diámetro < 0,3  $\mu\text{m}$ .

15

La viscosidad Brookfield medida después a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3 es igual a 78 mPa·s.

Después, la lechada se concentra de forma adicional térmicamente ajustando la viscosidad durante la concentración por la adición posterior del mismo ácido poliacrílico neutralizado con litio como se usa durante la molienda.

20 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

25 La viscosidad Brookfield después de 30 días de almacenamiento a 60 °C sin agitación se mide después de dos minutos de agitación a temperatura ambiente a 1.500 rpm usando un agitador de laboratorio convencional y la viscosidad Brookfield se mide según las mismas condiciones y aparato que las pruebas anteriores.

Se miden dos valores de pH: el pH inicial después de una hora de producción y el pH a 30 días después de 30 días de almacenamiento.

Los resultados obtenidos son como sigue en la tabla 8:

Tabla 8

Poliacrilato de litio añadido en la segunda etapa (% en peso)	Contenido en sólidos (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm, Husillo 3	Viscosidad Brookfield después de 30 días 100 rpm, Husillo 3	pH 1 hora / 30 días
0,80 %	66,0 %	128 mPa·s	<200 mPa·s	---
0,80 %	67,5 %	128 mPa·s	<200 mPa·s	---
0,80 %	68,6 %	160 mPa·s	<200 mPa·s	9,6 / 9,7

<b>Poliacrilato de litio añadido en la segunda etapa (% en peso)</b>	<b>Contenido en sólidos (% en peso)</b>	<b>Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm, Husillo 3</b>	<b>Viscosidad Brookfield después de 30 días 100 rpm, Husillo 3</b>	<b>pH 1 hora / 30 días</b>
0,89 %	70,6 %	317 mPa·s	410 mPa·s	---
0,89 %	72,1 %	607 mPa·s	820 mPa·s	9,8 / 9,8

Prueba 42

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

- 5 Para la comparación, se usa el mismo proceso que en la Prueba 41 para producir una lechada del mismo Mineral 1a con un poliacrilato neutralizado con sodio 100 % en moles de la técnica anterior del mismo lote del ácido poliacrílico con una polidispersidad de 2,5 como se indica anteriormente.

Los resultados obtenidos son como sigue en la tabla 9:

Tabla 9

<b>Poliacrilato de sodio añadido en la segunda etapa (% en peso)</b>	<b>Contenido en sólidos (% en peso)</b>	<b>Viscosidad Brookfield 100 rpm. Husillo 3</b>
0,80 %	55,0 %	2.000-3.000 mPa·s
0,80 %	62,5 %	Pasta: > 4.000 mPa·s

- 10 Es entonces imposible conseguir un contenido en sólidos del 67 % en peso usando 0,80 % en peso del poliacrilato de sodio debido a que la viscosidad aumenta por encima de 5.000 mPa·s.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra el uso de polímero neutralizado con litio en un proceso de molienda superior de sólido.

Prueba 43

- 15 Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 2 se muele en húmedo al 77 - 80 % en peso de sólidos en agua de grifo en presencia de un ácido poliacrílico neutralizado con sodio 100 % en moles de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 en un molino de bolas vertical (Dynomill) en modo de recirculación a una finura de hasta 50 % en peso de las partículas con un diámetro de  $<0,7 \mu\text{m}$ .

- 20 Prueba 44

Esta prueba ilustra la invención.

Para la comparación se usa el mismo proceso para producir una lechada con ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles del mismo lote del ácido poliacrílico con una polidispersidad de 2,5 como se indica anteriormente

Los resultados obtenidos son como sigue en la tabla 10:

- 25

Tabla 10

	Número de prueba	% en peso de sólidos de la lechada	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3 mPa·s	Viscosidad Brookfield a 8 días 100 rpm. Husillo 3 mPa·s	Distribución del tamaño Sedigraph 5100 % en peso	pH 1 hora / 8 días
<b>Técnica anterior</b>	43	78,0 %	0,7 %	Muy viscoso imposible bombear al molino	---	---	9,3 / 9,5
<b>Inventión</b>	44	78,1 %	0,58 %	149	<200 mPa·s	< 2 µm 92 < 1 µm 92 < 0,2 µm 92	9,6 / 9,4

La tabla muestra claramente la eficacia del proceso según la invención.

Ejemplo 9

- 5 Este ejemplo ilustra que la neutralización con litio permite usar el polímero con alta polidispersidad al comparar los resultados obtenidos por un lado al neutralizar el ácido poliacrílico con sodio según la técnica anterior y en el otro lado al neutralizar el ácido poliacrílico con litio según la invención.

Prueba 45

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

- 10 Con el fin de llevarla a cabo, el ácido poliacrílico neutralizado con sodio 100 % en moles se prepara mezclando tres ácidos poliacrílicos neutralizados con sodio 100 % en moles diferentes en una relación en peso de 1:1:1. Es evidente para un experto que dicha mezcla tiene que tener una polidispersidad mucho mayor frente a cada polímero individual en la mezcla.

- 15 El primer ácido poliacrílico neutralizado con sodio 100 % en moles tiene un Mw = 1.000 y una polidispersidad de 3,3, el segundo ácido poliacrílico neutralizado con sodio 100 % en moles tiene un Mw = 3.500 y una polidispersidad de 2,9, y el tercero tiene un Mw = 6.000 y una polidispersidad de 2,5. La mezcla correspondiente tenía un Mw de 3.300 y una polidispersidad > 3.

- 20 Después de haber preparado este ácido poliacrílico neutralizado con sodio 100 % en moles, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 66,9 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 2,60 % de peso sobre mineral seco del preparado ácido poliacrílico neutralizado con sodio 100 % en moles.

La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield™ equipado con el husillo 6.

- 25 El valor de la viscosidad Brookfield™ es 6.690 mPa·s y el pH es 9,3.

Prueba 46

Esta prueba ilustra la invención.

- 30 Con el fin de llevarla a cabo, el ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles se prepara mezclando tres ácidos poliacrílicos neutralizados con litio 100 % en moles diferentes en una relación en peso de 1:1:1. Es evidente para un experto que dicha mezcla tiene que tener una polidispersidad mucho mayor frente a cada polímero individual en la mezcla.

- 35 El primer ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles tiene un Mw = 1.000 y una polidispersidad de 3,3, el segundo ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles tiene un Mw = 3.500 y una polidispersidad de 2,9, y el tercero tiene un Mw = 6.000 y una polidispersidad de 2,5. La mezcla correspondiente tenía un Mw de 3.300 y una polidispersidad >3.

Después de haber preparado este ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles, el Mineral 4b se dispersa a un contenido en sólidos del 68,8 % en peso usando un agitador de disco dentado Pendraulik (velocidad de 3.000 rpm durante 5 a 10 minutos) y un 0,23 % en peso sobre mineral seco del preparado ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles.

- 5 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield™ con el husillo 6.

El valor de la viscosidad Brookfield™ es 70 mPa·s y el pH es 10,0.

- 10 La lectura de los dos resultados muestra claramente que el uso del ácido poliacrílico neutralizado con litio permite disminuir altamente la cantidad del polímero usado para obtener una suspensión de carbonato de calcio que fluya mejor a un mayor contenido en sólidos.

Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra el uso de la suspensión del mineral según la invención en el revestimiento de papel y plástico.

Prueba 47

- 15 Esta prueba ilustra la invención en la aplicación de revestimientos.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 4a se aumenta la concentración mediante evaporación en el laboratorio desde 20 % en peso a un contenido en sólidos de hasta 75 % en peso, usando una adición continua de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 100 % en moles de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5.

- 20 Entonces, se tomaron diferentes muestras durante el aumento de la concentración del Mineral 4a correspondientes a diferentes contenidos en sólidos desde 55,4 % en peso a 75,5 % en peso, además se tomaron a diferentes cantidades del polímero usadas desde 0,203 % en peso a 0,273 % en peso sobre mineral seco en vista de que se prepararon los correspondientes colores para revestimiento de papel preparados usando 12 partes (en base seca) de Acronal S 360 D, BASF, un aglutinante de revestimiento de papel y 88 partes (en base seca) y se revistieron sobre un soporte plástico (Synteape, Argo Wiggins) a diferentes pesos de revestimiento.

- 25 El coeficiente de dispersión S mayor que 100 m<sup>2</sup>/kg para un peso de revestimiento de 20 g/m<sup>2</sup> que refleja la capacidad de un revestimiento para dispersar la luz visible se mide según el método descrito en el Documento de Patente de número WO 02/49766 (pág. 8 a 10) . En consecuencia, la capacidad para dispersar la luz se expresa mediante 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 PhysikTechnische 12, 539, (1931)), de Kubelka (J. Optical Soc. Am. 38(5), 448, (1948) y J. Optical Soc. Am. 44(4), 330, (1954)). Los resultados se recogen en la siguiente tabla 11.

Tabla 11

	Número de prueba	% en peso de Poliacrilato de Li	Contenido en sólidos (% en peso) de lechada de pigmento	Contenido en sólidos (% en peso) de color para el revestimiento	Coficiente de dispersión (S) a 20 g/m <sup>2</sup> de peso de revestimiento (m <sup>2</sup> /kg)
Invención	47a	0,203	55,4	53,0	199,5
Invención	47b	0,234	65,2	60,0	194,5
Invención	47c	0,256	69,1	60,0	177,4
Invención	47d	0,264	71,0	60,0	151,8
Invención	47e	0,264	72,3	60,0	147,3
Invención	47f	0,264	73,8	60,0	140,5
Invención	47g	0,273	75,5	60,0	125,8

- 35 La tabla muestra claramente la eficacia del proceso usando poliacrilato neutralizado con litio con el fin de dispersar mármol molido en húmedo de mediana del diámetro d<sub>50</sub> de 0,6 µm en una aplicación de revestimiento.

Prueba 48

Esta prueba ilustra la invención.

5 Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 2 (que tiene un área de superficie específica BET de 1,4 m<sup>2</sup>/g) se molió en húmedo al 77 % en peso de sólidos en agua de grifo en presencia de un 0,33 % en peso, con respecto al peso seco de mineral, de un ácido poliacrílico neutralizado con sodio 7 % en moles / litio 93 % en moles de Mw = 6.000, de Mn = 2.400 g/mol y con una polidispersidad de 2,5, en un molino de perlas vertical de 1.500 litros que contiene perlas de molienda de silicato de circonio de 0,6-1 mm, que opera en modo continuo para alcanzar una finura tal que el 58 % en peso de las partículas tienen un diámetro de <2 µm.

10 A la entrada del molino, la lechada del Mineral 2 tenía un pH de 9,7. La temperatura máxima a la salida del molino alcanzada durante la molienda fue de 97 °C. El mineral obtenido era en la forma de lechada del 80,5 % en peso de sólidos y se denomina Mineral 9. Esta lechada tenía una viscosidad Brookfield a 25 °C de 175 mPa·s medida a 100 rpm.

A partir de entonces, la suspensión del Mineral 9 se formuló en un color para el revestimiento de papel que consistía, en partes por cien partes de Mineral 9 seco, en lo siguiente:

- 15 - 8 partes de ligante sintético de estireno carboxilado-butadieno con partículas con un diámetro de entre 0,08 a 0,12 µm;
- 0,1 partes de carboximetil celulosa;
- 0,5 partes de un modificador de reología acrilato.

20 El color para el revestimiento obtenido tiene un contenido en sólidos del 77 % en peso seco y una viscosidad Brookfield a 25 °C de 510 mPa·s medida a 100 rpm. La buena viscosidad, entre otras propiedades, se traduce en una buena capacidad de ejecución durante el posterior revestimiento del papel.

Ejemplo 11

Este ejemplo se refiere a la introducción de diferentes cantidades de poliacrilato neutralizado con litio después de la molienda en húmedo en vista de que se dispersa mármol molido en húmedo de mediana del diámetro d<sub>50</sub> de 0,6 µm.

25 Prueba 49

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, diferentes cantidades de un ácido poliacrílico neutralizado con 2-amino-2-metil-1-propamno (AMP) (100 % en moles) convencional de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5 se ponen en el Mineral 4b a 66,1 % en peso de sólidos.

30 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Prueba 50

Esta prueba ilustra la invención.

35 Con el fin de llevarla a cabo, diferentes cantidades de un ácido poliacrílico neutralizado con AMP/hidróxido de litio (50 % en moles / 50 % en moles) de Mw = 6.000 y con una polidispersidad de 2,5 se ponen en el Mineral 4b a 68,6 % en peso de sólidos.

40 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 12.

Tabla 12

	Número de prueba	Contenido en sólidos (% en peso)	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3
<b>Técnica anterior</b>	49a	66,1 %	0,50 %	>4.000 mPa·s
<b>Técnica anterior</b>	49b	66,1 %	1,05 %	3.000 mPa·s
<b>Técnica anterior</b>	49c	66,1 %	1,28 %	3.000 mPa·s
<b>Técnica anterior</b>	49d	66,1 %	1,48 %	3.000 mPa·s
<b>Técnica anterior</b>	49e	66,1 %	1,98 %	3.250 mPa·s
<b>Invencción</b>	50a	68,6 %	0,28 %	1.450 mPa·s
<b>Invencción</b>	50b	68,6 %	0,40 %	476 mPa·s
<b>Invencción</b>	50c	68,6 %	0,43 %	252 mPa·s
<b>Invencción</b>	50d	68,6 %	0,48 %	132 mPa·s
<b>Invencción</b>	50e	68,6 %	0,49 %	123 mPa·s
<b>Invencción</b>	50f	68,6 %	0,52 %	119 mPa·s

La tabla muestra claramente la eficacia del proceso usando poliacrilato neutralizado con litio con el fin de dispersar mármol molido en húmedo de mediana del diámetro  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$

#### 5 Prueba 51

Esta prueba ilustra la técnica anterior.

Con el fin de llevarla a cabo, un 0,73 % en peso sobre carbonato de calcio seco de un ácido poliacrílico neutralizado con sodio 100 % en moles convencional de  $M_w = 6.000$  y con una polidispersidad de 2,5 se pone en el Mineral 4b a 65,5 % en peso de sólidos.

- 10 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

#### Prueba 52

Esta prueba ilustra la invención.

- 15 Con el fin de llevarla a cabo, los grupos carboxílicos del poli(etileno-ácido acrílico) se neutralizaron usando hidróxido de litio. La relación molar de monómero del poli(etileno-ácido acrílico) fue de 80/20. Tal EAA neutralizado se pone en el Mineral 4b a 65,5 % en peso de sólidos.

- 20 La viscosidad Brookfield inicial luego se mide después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 13.

Tabla 13

	Número de prueba	Contenido en sólidos (% en peso)	Dispersante sobre mineral seco (% en peso)	Viscosidad Brookfield Inicial 100 rpm. Husillo 3
<b>Técnica anterior</b>	51	65,5 %	0,73 %	>3.000 mPa·s
<b>Invencción</b>	52 <sup>a</sup>	65,5 %	0,08 %	1.490 mPa·s
<b>Invencción</b>	52b	65,5 %	0,104 %	228 mPa·s
<b>Invencción</b>	52c	65,5 %	0,116 %	200 mPa·s
<b>Invencción</b>	52d	65,5 %	0,171 %	165 mPa·s
<b>Invencción</b>	52e	65,5 %	0,284 %	170 mPa·s

Una parte de la muestra de la prueba 52e después se almacena en reposo durante 1 día, 3 días y 6 días y luego se mide la viscosidad Brookfield después de un minuto de agitación a temperatura ambiente y a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro tipo RVT de Brookfield equipado con el husillo 3.

Los resultados son 216 mPa·s, 247 mPa·s y 308 mPa·s, respectivamente.

Otra parte de la muestra almacenada a temperatura ambiente con agitación durante 7 días da una viscosidad Brookfield de 274 mPa·s

Estos resultados, además del recogido en la tabla 13 también muestran la eficacia del polímero neutralizado con litio según la invención.

#### Ejemplo 12

Este ejemplo se refiere a dispersar una mezcla de dolomita natural, molida en seco y tamizada y creta natural y molida en seco mediante la introducción del poliacrilato neutralizado con litio.

#### Prueba 53

Esta prueba ilustra la invención.

1082 g de la suspensión del Mineral 8 obtenido en la Prueba 8 se dispersan por adición, bajo cizallamiento en un vaso de precipitados usando un agitador de disco dentado (de 4 cm de diámetro), de 0,035 %, basado en el peso seco de la suspensión, de poliacrilato en la forma de una disolución al 35 % en peso, en donde el 100 % de los grupos carboxilo están neutralizados con litio, y el poliacrilato tiene una polidispersidad de 2,5. La suspensión obtenida tiene una viscosidad Brookfield (medida a 100 rpm usando disco 3) de 160 mPa·s.

Es de destacar que bajo estas condiciones de agitación en presencia de dolomita, la fracción de creta del Mineral 8 se divide de forma adicional.

La dispersión resultante se tamiza después en un tamiz de 63  $\mu\text{m}$ , recuperando 12,2 g sobre el tamiz, mientras que el resto de 783 g de sólidos pasa a través del tamiz con agua para formar una suspensión diluida con un peso seco de 72,3 %.

#### Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra el uso de polímero neutralizado con litio en un proceso superior de molienda de sólidos en continuo en dos etapas a escala industrial (es decir, para la fabricación de los productos en toneladas).

#### Prueba 54

Esta prueba ilustra la invención.

Con el fin de llevarla a cabo, el Mineral 2 (que tiene un área de superficie específica BET de 1,4  $\text{m}^2/\text{g}$ ) se molió en húmedo al 76,5 % en peso de sólidos en agua de grifo en presencia de un 0,3 % en peso, con respecto al peso seco del mineral, de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 93 % en moles / sodio 7 % en moles de  $M_w = 6.000$ , de  $M_n = 2.400$  g/mol y con una polidispersidad de 2,5, en un molino de perlas vertical de 160 litros que contenía 300 kg de perlas de molienda de silicato de circonio de 0,6-1 mm, bajo una velocidad de alimentación del Mineral 2 de 245

- litros/hora, que opera en modo continuo para alcanzar una finura tal que el 60 % en peso de las partículas tengan un diámetro de  $<2 \mu\text{m}$ . A la entrada del molino, la lechada del Mineral 2 tenía un pH de 9,7. La temperatura máxima a la salida del molino alcanzada durante la molienda fue de  $73 \text{ }^\circ\text{C}$ . El mineral obtenido fue en la forma de una lechada al 80 % en peso de sólidos y se denomina Mineral 10. Esta lechada tenía una viscosidad Brookfield a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $185 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  medida a  $100 \text{ rpm}$ . El Mineral 10 tenía un área de superficie específica BET de  $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 5
- El Mineral 10 después se diluyó para llegar a un contenido en sólidos del 78 % en peso, y se molió de forma adicional en el mismo molino que el anterior bajo una velocidad de alimentación del Mineral 10 de  $235 \text{ litros/hora}$ , dosificando un 0,3 % en peso, con respecto al peso seco del mineral, de un ácido poliacrílico neutralizado con litio 93 % en moles / sodio 7 % en moles de  $M_w = 6.000$ , de  $M_n = 2.400 \text{ g/mol}$  y una polidispersidad de 2,5, a la entrada del molino, y dosificando un 0,1 % en peso, con relación al peso seco del mineral, de este mismo polímero a la salida del molino. La molienda se llevó a cabo de tal manera que las partículas que salían del molino se caracterizaban por la siguiente distribución del tamaño de partícula:
- 91 % en peso  $<2 \mu\text{m}$
- 62,4 % en peso  $<1 \mu\text{m}$
- 10
- 15 A la entrada del molino, la lechada del Mineral 10 tenía un pH de 10,1. La temperatura máxima a la salida del molino alcanzada durante la molienda fue de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . El mineral obtenido fue en la forma de una lechada al 80,3 % peso de sólidos y se denomina Mineral 10. Esta lechada tenía una viscosidad Brookfield a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $335 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  medida a  $100 \text{ rpm}$ , y un pH de 9,8. El Mineral 10 tenía un área de superficie específica BET de  $13,1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## REIVINDICACIONES

- 1.- Proceso para fabricar materiales acuosos minerales que comprende las etapas de:
- a. proporcionar al menos un material mineral en forma de una suspensión acuosa o en forma seca,
  - 5 b. proporcionar al menos un polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio, seleccionado del grupo de homopolímeros del ácido acrílico o metacrílico y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o más de monómeros acrílicos, de vinilo o de alilo, en donde la relación molar de los grupos ácidos no neutralizados con litio está en el intervalo comprendido ente 0 % y 10 %,
    - c. combinar al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio de la etapa b) con al menos el único material mineral de la etapa a).
  - 10 2.- El proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos el único material mineral está molido (etapa d), en donde la etapa c) se puede llevar a cabo antes, durante o después de la etapa d).
  - 15 3.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque al menos el único material mineral se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio natural (GCC) tal como mármol, creta, piedra caliza o calcita, o carbonato de calcio precipitado (PCC) como aragonito, vaterita y/o calcita, preferiblemente PCC romboédrico o PCC escalenoédrico; y minerales que contienen carbonato de calcio tales como dolomita o materiales de relleno basados en carbonatos mixtos tales como calcio asociado con magnesio tal como talco o con arcilla, y las mezclas de los mismos tales como una mezcla de GCC y PCC, o una mezcla de GCC y PCC y arcilla, o mezclas de talco-carbonato de calcio tales como una mezcla de GCC y PCC y talco, o mezclas de 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 talco-carbonato de calcio o co-estructuras de talco-dióxido de titanio,
    - 20 4.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque el GCC se somete a una etapa de beneficio en húmedo antes de la etapa d).
    - 25 5.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material combinado y, opcionalmente, molido se tamiza y/o concentra (etapa e), en donde el material se dispersa preferiblemente en un medio acuoso con posterioridad al tamizado y/o a la etapa de concentración e) (etapa f).
    - 30 6.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se seca el material combinado y, opcionalmente, molido (etapa g).
    - 35 7.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material mineral combinado y, opcionalmente, molido de la etapa d) se dispersa en un medio acuoso, si se proporciona en forma seca en la etapa a) (etapa h), en donde la suspensión acuosa obtenida de la etapa h) preferiblemente se muele (etapa i), preferiblemente en presencia del polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio.
    - 40 8.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se añade antes y/o durante y/o después de la etapa a), si al menos el único material mineral es PCC y/o se añade antes y/o durante y/o después de la etapa de molienda d), si al menos el único material mineral es GCC, o, si las etapas e) y f) no se llevan a cabo y/o se añade después de la etapa de molienda d) y antes y/o durante y/o después del tamizado y/o de la etapa de concentración e), si la etapa e) se lleva a cabo sola y/o se añade antes y/o durante y/o después la etapa de dispersión f), si se lleva a cabo la etapa f).
    - 45 9.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque la etapa a) es en la forma seca seguida sucesivamente por las etapas d) y h), en donde la adición del polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se lleva a cabo en una adición antes, durante o después de la etapa h) o se lleva a cabo en múltiples adiciones, cada una de ellas antes, durante o después de la etapa h).
    - 50 10.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque, si se lleva a cabo la etapa f), y si la totalidad o parte de la cantidad del al menos único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio se añade antes de la etapa de dispersión f), al menos el único polímero orgánico soluble en agua neutralizado parcial o totalmente con iones de litio se añade antes y/o durante y/o después de la etapa de molienda d).
    - 11.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado porque si no existe la etapa e), f) o g), la totalidad de la cantidad del polímero orgánico soluble en agua neutralizado con iones de litio se usa antes de la etapa d), o una parte del polímero orgánico soluble en agua neutralizado con iones de litio se usa antes de la etapa d), mientras que la cantidad restante se añade durante la etapa d).

- 12.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado porque si la etapa de dispersión f) sigue a la etapa e), la etapa f) se implementa en presencia del polímero orgánico soluble en agua neutralizado con iones de litio, que puede ser diferente o el mismo que el usado en la etapa d).
- 5 13.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado porque la etapa de molienda d) se produce a un pH de por encima de 7, preferiblemente por encima de 7,5, más preferiblemente de entre 8,5 y 10,5, y lo más preferiblemente entre 9 y 10, por ejemplo, 9,5.
- 10 14.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio está total o parcialmente neutralizado mediante una base que contiene iones de litio, que se elige preferiblemente entre componentes básicos como el hidróxido de litio, o un óxido del mismo, en forma seca o en disolución, y se implementará sobre el monómero que contiene los  $H_3O^+$  antes de la polimerización y/o sobre el polímero que contiene los  $H_3O^+$  después de la polimerización del monómero, en donde la relación molar de los grupos ácidos no neutralizados está en el intervalo comprendido ente 0 % y 75 %, más particularmente entre 0 % y 50 %; o mediante una combinación de una base que contienen iones de litio con uno o más de los agentes de neutralización con una función neutralizante monovalente o una función neutralizante polivalente tales como, para la función monovalente, los seleccionados de entre el grupo que consiste en los cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, amonio o las aminas cíclicas y/o alifáticas primarias, secundarias o terciarias tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, morfolina o, para la función polivalente, los seleccionados de entre el grupo que consiste en cationes divalentes alcalinotérreos, en particular magnesio y calcio, o zinc o estroncio, y de los cationes trivalentes, como en particular aluminio, o de ciertos cationes de valencia superior, y las mezclas de los mismos.
- 15 20 15.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque al menos el único polímero orgánico soluble en agua parcial o totalmente neutralizado con litio está presente en una cantidad de desde 0,001 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente de 0,01 % en peso a 2 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,05 % en peso a 1 % en peso, con relación al material mineral seco total.
- 25 16.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque al menos el único material mineral comprende GCC y PCC, en donde el PCC está presente en una cantidad de desde 10 al 90 % en peso, preferiblemente de 20 al 80 % en peso, y lo más preferiblemente del 30 al 70 % en peso, basado en el peso total de PCC y GCC.
- 30 17.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16, caracterizado porque la etapa de molienda d) se lleva a cabo a una temperatura de por encima de 20 °C, preferiblemente de desde 50 °C a 120 °C, especialmente de por encima de 60 °C, por ejemplo de desde 80 °C a 105 °C.
- 35 18.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 17, caracterizado porque la concentración de sólidos del material mineral en la forma de una suspensión acuosa a moler en la etapa de molienda d) es del 10 al 82 % (en peso seco del material mineral), preferiblemente del 40 al 81 %, lo más preferiblemente del 60 al 80 %, y en especial preferiblemente entre 65 % y 72 %, en donde la etapa de molienda d) se lleva a cabo preferiblemente a un contenido en sólidos de desde 10 % en peso al 35 % en peso basado en el peso total de la suspensión, en la ausencia de cualesquiera agentes de dispersión o agentes de ayuda a la molienda, y preferiblemente se lleva a cabo a un contenido en sólidos de desde 60 % en peso al 82 % en peso, basado en el peso total de la suspensión, en presencia de agentes de dispersión y/o agentes de ayuda a la molienda.
- 40 19.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, caracterizado porque el contenido en sólidos de la suspensión final del material mineral varía entre 45 % en peso y 82 % en peso, y preferiblemente está entre 60 % en peso y 75 % en peso, más preferiblemente entre 68 % en peso y 73 % en peso, si la etapa de molienda d) se lleva a cabo sin ningún agente de dispersión o agente de ayuda a la molienda, y varía entre 65 % en peso y 82 % en peso y más preferiblemente entre 72 % en peso y 78 % en peso, si la etapa de molienda d) se lleva a cabo en presencia de agentes de dispersión o agentes de ayuda a la molienda.
- 45 20.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque se usa una combinación de otro polímero convencional con el polímero orgánico soluble en agua neutralizado con iones de litio o porque se usa una combinación de diferentes polímeros orgánicos solubles en agua neutralizados con iones de litio.
- 50 21.- El material mineral obtenido mediante el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.
- 22.- El material mineral según la reivindicación 21, caracterizado porque está en la forma de una suspensión acuosa con un contenido en sólidos del 80 al 82 % en peso seco del material mineral, por ejemplo 80,5 % en peso seco del material mineral.
- 55 23.- El material mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, caracterizado porque contiene al menos un polímero orgánico neutralizado con iones de litio en una cantidad de desde 0,001 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente de 0,01 % en peso a 2 % en peso, y lo más preferiblemente de 0,05 % en peso a 1 % en peso con relación al mineral seco total.

- 24.- El material mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado porque tiene una  $d_{50}$  de desde aproximadamente 0,2 a 2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 0,8  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente de 0,25 a 0,45  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente comprende una fracción de partículas más finas de 2  $\mu\text{m}$  de entre 57 y 63 % en peso, basado en el peso total del material, y más preferiblemente comprende una fracción de partículas más finas de 2  $\mu\text{m}$  de más del 50 % en peso, preferiblemente de más del 80 % en peso, más preferiblemente de más del 85 % en peso, incluso más preferiblemente de más del 98 % en peso, y/o una fracción de partículas más finas de 1  $\mu\text{m}$  de más de 20 % en peso, preferiblemente 75 % en peso, más preferiblemente de más del 85 % en peso, más del 95 % en peso, basado en el peso total del material, el valor  $d_{50}$  además de los tamaños de las partículas se determinan usando un Sedigraph 5100™.
- 5
- 25.- El material mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, caracterizado porque el material mineral presenta un contenido de 0,02 a 0,2  $\text{mg}/\text{m}^2$  de polímero orgánico soluble en agua de neutralizado con litio, tal como 0,036 a 0,038  $\text{mg}/\text{m}^2$  para GCC, 0,063  $\text{mg}/\text{m}^2$  para PCC romboédrico y 0,12  $\text{mg}/\text{m}^2$  para PCC escalenoédrico por unidad de área de superficie específica medida por medio del método BET según la norma ISO 4652.
- 10
- 26.- El material mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, caracterizado porque la viscosidad Brookfield™ de la suspensión final del material mineral es estable en el tiempo, en donde la viscosidad Brookfield™ de la suspensión acuosa del material mineral después de 1 hora de la producción está por debajo de 4.000 mPa·s, preferiblemente por debajo de 2.000 mPa·s, más preferiblemente por debajo de 500 mPa·s, por ejemplo entre 50 y 500 mPa·s medida a 100 rpm, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión acuosa del material mineral después de 8 días de almacenamiento sin agitación está por debajo de 4.000 mPa·s, preferiblemente por debajo de 2.000 mPa·s, más preferiblemente por debajo de 1.000 mPa·s, especialmente por debajo de 500 mPa·s, por ejemplo entre 50 y 500 mPa·s medida a 100 rpm.
- 15
- 27.- Una suspensión acuosa del material mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, caracterizada porque
- 20
- tiene un contenido en sólidos del 80 al 82 % en peso seco del material mineral, por ejemplo 80,5 % en peso seco del material mineral;
- 25
- tiene una viscosidad Brookfield de entre 50 y 500 mPa·s medida a 100 rpm; y
- comprende, preferiblemente 0,25 a 0,5 % en peso, más preferiblemente 0,3 a 0,4 % en peso, con respecto al peso seco de mineral, al menos un polímero orgánico soluble en agua, preferiblemente con un peso molecular promedio en peso entre 3.000 y 12.000 g/mol, y en el que al menos el 90 % de los grupos carboxílicos están neutralizados con iones de litio.
- 30
- 28.- El uso de los materiales minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26 o de una suspensión acuosa de los mismos según la reivindicación 27 en papel, colores para el revestimiento de papel, pinturas y plásticos.
- 35
- 29.- El color para el revestimiento de papel que contiene los materiales minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26 o una suspensión acuosa de los mismos según la reivindicación 27.
- 30.- El color para el revestimiento de papel según la reivindicación 29, caracterizado porque tiene un contenido en sólidos del 75 al 78 % en peso seco del material mineral, por ejemplo 77 % en peso seco del material mineral, y preferiblemente tiene una viscosidad Brookfield a 100 rpm de <2.000 mPa·s, y más preferiblemente de <1.000 mPa·s, por ejemplo, 500 mPa·s.
- 40
- 31.- El color para el revestimiento de papel según una cualquiera de las reivindicaciones 29 ó 30, caracterizado porque comprende un ligante sintético con partículas con un diámetro de entre 0,08 a 0,12  $\mu\text{m}$ .
- 32.- El papel que contiene los materiales minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26 o una suspensión acuosa de los mismos según la reivindicación 27.
- 45
- 33.- Los plásticos que contienen los materiales minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26 o una suspensión acuosa de los mismos según la reivindicación 27.
- 34.- Las pinturas que contienen los materiales minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26 o una suspensión acuosa de los mismos según la reivindicación 27.