

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 441**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2010** **E 10160235 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013** **EP 2377900**

54 Título: **Procedimiento para preparar material mineral de superficie modificada, productos resultantes y usos del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2013

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

WIMMER, GUENTER;
SCHOELKOPF, JOACHIM y
WEITZEL, HANS-JOACHIM

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 433 441 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar material mineral de superficie modificada, productos resultantes y usos del mismo

La presente invención se refiere al campo de las tecnologías que se ponen en práctica para modificar la superficie de materiales minerales, particularmente con el fin de facilitar la eliminación de agua de los mismos y su aplicación tras la eliminación de agua.

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para modificar al menos parte de la superficie de al menos un material mineral, que comprende las siguientes etapas:

etapa a) proporcionar al menos un material mineral en forma de una suspensión o torta acuosa, teniendo dicha suspensión o torta un pH de entre 5 y 10;

etapa b) añadir al menos un agente a dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a);

etapa c) obtener una suspensión de dicho(s) material(es) mineral(es) que tiene un pH que es menor de 10 y que es mayor de 7 si el punto isoeléctrico de dicho material mineral de

La presente invención se refiere al campo de las tecnologías que se ponen en práctica para modificar la superficie de materiales minerales, particularmente con el fin de facilitar la eliminación de agua de los mismos y su aplicación tras la eliminación de agua.

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para modificar al menos parte de la superficie de al menos un material mineral, que comprende las siguientes etapas:

etapa a) proporcionar al menos un material mineral en forma de una suspensión o torta acuosa, teniendo dicha suspensión o torta un pH de entre 5 y 10;

etapa b) añadir al menos un agente a dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a);

etapa c) obtener una suspensión de dicho(s) material(es) mineral(es) que tiene un pH que es menor de 10 y que es mayor de 7 si el punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a) es mayor de 7 y que es mayor que el punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a) si dicho punto isoeléctrico es de 7 o inferior;

caracterizado porque:

- dicho agente:

o está en forma de una disolución acuosa o un coloide acuoso estable que tiene un pH de menos de 6;

o se forma mezclando, en un entorno acuoso, al menos un compuesto que comprende ácido fosfónico con uno o más cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal, en el que dicho metal se selecciona del grupo que consiste en: aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, y en el que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico y dichos cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal se dosifican de tal manera que la razón molar de grupos hidroxilo del fosfonato:cación metálico o compuesto catiónico que comprende metal es de desde 10:1 hasta 2:1; y

o se proporciona en la etapa b) en una cantidad que corresponde a desde el 0,1 hasta el 5% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral,

en el que dicho material mineral es un material mineral que comprende calcio y/o magnesio.

Un segundo objeto de la presente invención es un producto obtenido mediante el procedimiento de la invención.

Un tercer objeto de la presente invención es un procedimiento en el que se elimina agua del producto obtenido mediante el procedimiento de la invención, en forma de una suspensión, para formar una torta de filtro o de centrifuga de bajo volumen.

Un cuarto objeto de la presente invención se refiere al uso, como aditivo en una suspensión acuosa de materiales minerales que tiene un pH de entre 5 y 10, de al menos un agente

o en forma de una disolución acuosa o un coloide acuoso estable que tiene un pH de menos de 6;

o formado mezclando, en un entorno acuoso, al menos un compuesto que comprende ácido fosfónico con uno o más cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal, en el que dicho metal se selecciona del grupo que consiste en: aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, y en el que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico y dichos cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal se dosifican de tal manera que la razón molar de grupos hidroxilo del fosfonato:cación metálico o compuesto catiónico que comprende metal es de desde 10:1 hasta 2:1; y

o en una cantidad que corresponde a desde el 0,1 hasta el 5% en peso seco en relación con el peso seco de mineral,

- 10 caracterizado porque este aditivo conduce a la formación de una torta de sedimentación o de centrifuga o de filtro de bajo volumen, de alto contenido en sólidos al eliminar agua de la suspensión

Para el fin de la presente invención, el punto isoelectrico de un material mineral es el pH al cual la superficie de material mineral no porta carga y se evalúa mediante el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento.

- 15 Para el fin de la presente solicitud, los ácidos fosfónicos comprenden al menos un grupo $-PO(OH)_2$, estando unido(s) este/estos grupo(s) a la molécula restante por medio de un enlace P-C covalente. El ácido fosfónico puede ser no polimérico, o pueden aparecer grupos ácido fosfónico colgantes a lo largo de cadenas de polímero, por ejemplo introducidos en éstas por medio de monómeros que comprenden grupos ácido fosfónico.

- 20 Para el fin de la presente solicitud, el pH en equilibrio de un material mineral se mide a 25°C según el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento. Todos los demás valores de pH también se miden a 25°C según el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento.

- 25 Para ajustar el contenido en sólidos de una suspensión acuosa que comprende material mineral o, más comúnmente, para limitar los costes de transporte relacionados con el volumen o el peso, a menudo se elimina parcial o completamente el agua de las suspensiones acuosas que comprenden material mineral mediante un procedimiento de filtración, centrifugación o evaporación.

- 30 Los procedimientos de filtración sirven para separar el líquido de los componentes sólidos interponiendo un medio a través del cual sólo puede pasar el líquido. El paso del líquido a través del medio puede asistirse por la aplicación de presión sobre la suspensión en la dirección del medio de filtración, o mediante la creación de vacío aguas abajo del filtro.

- 35 Incluso cuando la filtración se realiza hasta un grado en el que no pasa más líquido a través del medio de filtración, el material sólido retenido en el filtro todavía puede comprender una fracción de líquido. La reducción del contenido en humedad de un material mineral filtrado y el aumento de la compacidad de la torta puede ser deseable por muchas razones, que incluyen: recuperación mejorada desde la cámara del filtro, reducción en los costes de transporte y manipulación y reducción del coste energético de secado térmico posterior.

Por otro lado, después de la recuperación de material mineral en forma de una torta tras una etapa de filtración, este material debe presentar determinadas características. Si va a volver a introducirse en un entorno acuoso, el material mineral debe poder humectarse rápidamente. Si tiene que tener lugar cualquier reacción en la superficie del material mineral, este entorno de superficie debe estar adaptado para soportar estas reacciones.

- 40 El solicitante ha identificado que el material mineral recuperado en un filtro tras la filtración de una suspensión acuosa de este material mineral retiene agua según los siguientes mecanismos.

En primer lugar, si las partículas de material mineral muestran cualquier poro, puede retenerse agua en el volumen de poro de este material. El agua de este tipo se denomina "agua de poro intraparticular".

- 45 En segundo lugar, se conoce bien que los materiales minerales, tales como carbonato de calcio, desarrollan o mantienen una capa de hidratación superficial en presencia de humedad suficiente. El agua en esta capa de hidratación puede retenerse en la superficie mediante fuerzas de atracción localizadas, al orientarse las propias moléculas de agua para compensar las cargas positivas o negativas puntuales a lo largo de la superficie del material mineral, disminuyendo de este modo la energía superficial efectiva del material mineral. Se hace referencia a este respecto a la tesis doctoral titulada "Observation and Modelling of Fluid Transport into Porous Paper Coating Structures" del Dr. Joachim Schölkopf (University of Plymouth, 2002). El agua de este tipo se denomina "agua de la capa de hidratación".
- 50

En tercer lugar, debido a la fuerza capilar y a otras fuerzas, el agua en una matriz de partículas densas se retendrá en los poros físicamente formados por los espacios que existen entre las partículas. El agua de este tipo de denomina "agua de poro interparticular".

- 5 El solicitante se ha dado cuenta de que con el fin de realizar una filtración eficaz mientras se obtiene un material mineral que es adecuado para determinadas aplicaciones posteriores, puede ser ventajoso favorecer la máxima eliminación de agua de poros interparticular en una torta densa, mientras se mantiene la capa de hidratación.

10 De hecho, según recientes publicaciones científicas, tales como "Change in Surface Properties of Heavy Calcium Carbonate with Surface Hydration" de FUJI MASAYOSHI *et al.* (Inorganic Materials, volumen 6; n°. 282; páginas 348-353 (1999)) y "Calcite (101 4) surface in humid environments" de J. Baltrusaitis *et al.* (Surface Science (05 de julio de 2009)), se ha mostrado que a menudo se necesita una capa de hidratación superficial para soportar la adsorción de aditivos en la superficie de un material mineral tal como carbonato de calcio. Adicionalmente, el agua de la capa de hidratación puede necesitarse para catalizar o posibilitar determinadas reacciones superficiales. Además, una partícula de material mineral que ya incluya una capa de hidratación superficial se introduce mucho más fácilmente en un entorno acuoso que una partícula totalmente seca.

- 15 El solicitante ha descubierto sorprendentemente que puede eliminarse agua de una suspensión acuosa de material mineral, que puede prepararse mediante el procedimiento de la invención que implementa un aditivo basado en ácido fosfónico seleccionado, para formar una torta de filtro o de centrifuga pequeña en lo que respecta al volumen que tiene un alto contenido en sólidos mientras se mantiene una capa de hidratación superficial eficaz sobre las partículas.

20 La técnica anterior que se refiere a la eliminación de agua de suspensiones acuosas de materiales minerales incluye el documento US 4.207.186, que se refiere a la eliminación de agua de concentrados de mineral usando una mezcla sinérgica de un alcohol hidrófobo que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, y un tensioactivo no iónico que es, especialmente un etoxilado de alcohol, para disminuir significativamente el contenido de agua residual de la torta de filtro obtenida.

- 25 El documento WO 85/03065 también se refiere a la separación de partículas de mineral de una fase acuosa usando determinados tensioactivos no iónicos basados en copolímeros de bloque de peso molecular relativamente bajo de óxido de etileno y óxido de butileno.

30 El documento US 6.123.855 también menciona tensioactivos no iónicos como adyuvantes de eliminación de agua de suspensión espesa de carbonato de calcio, siendo tales tensioactivos especialmente un éter de polialquilenglicol, un alcoxilato de alcohol o un alquilfenolhidroxipolioxietileno.

35 El documento US 2002/0096271 describe un procedimiento que implementa un aditivo de alquilenamina para potenciar la eliminación de agua de lodos de cal que comprenden carbonato de sodio. El documento WO 2009/056942 A1 se refiere al uso de un carbonato de calcio natural que se ha sometido a reacción en superficie como carga en productos de papel tisú, a un procedimiento para preparar productos de papel tisú, y a un producto de papel tisú que presenta una suavidad mejorada, en el que dicho carbonato de calcio natural que se ha sometido a reacción en superficie es el producto de reacción de un carbonato de calcio natural con un ácido y dióxido de carbono, que se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra externamente. El documento WO2004/066731 A1 se refiere a una composición para tratar suspensiones espesas inorgánicas y a un método de tratamiento de suspensiones espesas inorgánicas con la composición mencionada anteriormente para mantener las suspensiones espesas en una fase sustancialmente homogénea. La composición comprende una sal de THP⁺ y un dispersante seleccionado del grupo que consiste en: (i) un compuesto fosfonado que contiene al menos un átomo de nitrógeno terciario; (ii) oligómeros fosfonados de ácidos insaturados; (iii) homopolímeros de ácidos insaturados; y (iv) polifosfatos. La sal de THP⁺ es preferiblemente THPS.

45 Obsérvese que los agentes de eliminación de agua tal como se prevén en la presente invención no deben confundirse con agentes clarificantes, floculantes o coagulantes, que actúan según un mecanismo diferente conduciendo a un resultado diferente. Tales productos químicos clarificantes, floculantes o coagulantes coagulan o floculan sólidos suspendidos para dar partículas aglomeradas grandes, que entonces se depositan por gravedad o de otra manera para formar una torta. Tales tortas tienden a no ser densas puesto que el empaquetado de flóculos grandes es generalmente escaso, lo que implica un volumen de poro inter-flóculos grande.

50 La adición del agente particular de la presente invención no da como resultado la clarificación de la suspensión, y la formación espontánea de una torta debido al depósito gravitacional de los flóculos formados. Pueden observarse ventajas de la presente invención cuando, tras la adición del sistema de fosfonato seleccionado según el procedimiento de la invención, la suspensión se filtra para formar una torta de filtro de alto contenido en sólidos, bajo volumen en la que las partículas mantienen una capa de hidratación superficial.

Sin embargo, no debe entenderse que la invención requiera que tenga lugar la etapa de filtración. El solicitante considera que el material que resulta del procedimiento de la invención tiene en sí mismo un interés más amplio, siendo la mejora de eliminación de agua sólo una entre las muchas características ventajosas posibles del producto resultante.

- 5 Los ácidos fosfónicos, y sus sales, son quelantes de metales conocidos, que cuando se dosifican en la cantidad apropiada, también en forma de ésteres, pueden servir como inhibidores de incrustación en sistemas acuosos inhibiendo la precipitación de sales de calcio, según, por ejemplo, el documento US 4.802.990, en el que se usa ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) en combinación con un segundo ácido para este fin en un entorno acuoso, o el documento US 2005/0096233, en el que se inhibe el depósito de carbonato de calcio y sulfato de bario en pozos de petróleo mediante la implementación de un polímero que presenta grupos fosfonato colgantes. El documento US 4.802.990 menciona su uso para disolver sales minerales. Su aplicación como inhibidores de corrosión también es común. Pueden encontrarse como componentes de fertilizantes. Los organofosfonatos se conocen adicionalmente como agentes de flotación minerales, según, por ejemplo, el documento WO 02/089991. Determinados fosfonatos o ácidos fosfonocarboxílicos pueden influir en la forma del carbonato de calcio precipitado cuando se dosifican a mitad del procedimiento de precipitación, según el documento EP 1 151 966. Tales compuestos pueden emplearse adicionalmente en sistemas de fluidización; tal como se describe en los documentos FR 2 393 037, DE 44 04 219, FR 2 393 037 y FR 2 765 495.

Entre los documentos que se refieren a este último problema técnico, el documento FR 7816616 se refiere a la mezcla de pigmentos con del 0,01 al 5% en peso de ácido fosfonocarboxílico, o sus sales, como dispersante en un entorno acuoso para obtener una suspensión que tiene un contenido en sólidos de desde el 30 hasta el 80% en peso. En el ejemplo 1 de esta solicitud de patente, se trata el dióxido de titanio con óxido de aluminio y entonces se tritura y se mezcla con varios aditivos, entre los que está el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, para formar una suspensión con alto contenido en sólidos que es estable a lo largo del tiempo. El solicitante menciona en primer lugar que las metodologías actuales usadas para tratar en superficie dióxido de titanio con óxido de aluminio requieren generalmente la implementación de un ácido fuerte en combinación con una sal de aluminio tal como aluminato de sodio; un tratamiento de este tipo no es una opción para materiales sensibles a ácido tales como carbonato de calcio. Además, el óxido de aluminio no es soluble en agua, incluso en condiciones ácidas, y por tanto cualquier óxido de aluminio sobre la superficie de dióxido de titanio del documento FR 78 16616 no puede usarse como aducto para formar el complejo de quelato soluble en agua según la presente invención.

- 30 Como tal, ninguno de los documentos anteriores da a conocer o ni siquiera sugiere el procedimiento y el producto específico y ventajoso de la presente invención.

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para modificar al menos parte de la superficie de al menos un material mineral, que comprende las siguientes etapas:

- 35 etapa a) proporcionar al menos un material mineral en forma de una suspensión o torta acuosa, teniendo dicha suspensión o torta un pH de entre 5 y 10;

etapa b) añadir al menos un agente a dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a);

etapa c) obtener una suspensión de dicho(s) material(es) mineral(es) que tiene un pH que es menor de 10 y que es mayor de 7 si el punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a) es mayor de 7 y que es mayor que el punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a) si dicho punto isoeléctrico es de 7 o inferior;

- 40 caracterizado porque:

- dicho agente:

o está en forma de una disolución acuosa o un coloide acuoso estable que tiene un pH de menos de 6;

- 45 o se forma mezclando, en un entorno acuoso, al menos un compuesto que comprende ácido fosfónico con uno o más cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal, en el que dicho metal se selecciona del grupo que consiste en: aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, y en el que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico y dichos cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal se dosifican de tal manera que la razón molar de grupos hidroxilo del fosfonato:cación metálico o compuesto catiónico que comprende metal es de desde 10:1 hasta 2:1; y

- 50 o se proporciona en la etapa b) en una cantidad que corresponde a desde el 0,1 hasta el 5% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral,

en el que dicho material mineral es un material mineral que comprende calcio y/o magnesio.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, el solicitante cree que el agente empleado en la presente invención forma un depósito de una manera ventajosa sobre la superficie del material mineral, pasando por la formación intermedia de un complejo de quelato al entrar en contacto con el entorno del material mineral que tiene un pH de más de 5. Para el fin de la presente solicitud, debe entenderse que un "complejo de quelato" representa un complejo en el que se coordina un quelante por medio de al menos dos grupos de ligando a un ión metálico o un compuesto catiónico que contiene metal, de modo que hay un anillo de átomos que incluye el catión metálico o el metal en forma de un compuesto catiónico. Un compuesto que comprende ácido fosfónico, o sal o éster del mismo, es un quelante si es un compuesto que comprende un grupo ácido bis o multifosfónico, o si además de un grupo ácido fosfónico están presentes uno o más ligandos adicionales (tales como un grupo carboxilo) que forman una asociación metal-ligando.

Etapas a)

La etapa a) de la presente invención se refiere a proporcionar al menos un material mineral en forma de una suspensión o torta acuosa, teniendo dicha suspensión o torta un pH de entre 5 y 10.

Dicha suspensión puede formarse suspendiendo dicho material mineral proporcionado en forma de polvo.

Se entiende que una torta se refiere a una torta formada en un medio de filtro tras la filtración, tras la centrifugación, o tras la sedimentación y decantación de una suspensión acuosa de al menos un material mineral.

En una realización preferida, dicha suspensión o torta tiene un pH de entre 7 y 10. Incluso más preferiblemente, este pH se encuentra entre 8 y 9.

Dicho material mineral es un material mineral que comprende calcio y/o magnesio.

Dicho material mineral es preferiblemente un carbonato y/o yeso y/o dolomita. Incluso más preferiblemente, dicho material mineral es un carbonato.

En particular, dicho material mineral se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dolomita, carbonato de calcio, filosilicatos que comprenden elementos del grupo IIA y/o IIIA tales como montmorillonita y talco, magnesita, clorita que comprende magnesio, arcilla de caolín y mezclas de los mismos.

Dicho material mineral es, lo más preferiblemente, un carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser un carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio que se ha sometido a reacción en superficie o una mezcla de los mismos.

"Carbonato de calcio natural triturado" (GNCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como caliza, mármol o creta, y procesado mediante un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como trituración, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador.

"Carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o mediante precipitación de una fuente de ión carbonato y calcio en agua. PCC puede ser vaterita metaestable, calcita estable o aragonita.

Dichos GNCC o PCC pueden hacerse reaccionar en superficie para formar un carbonato de calcio que se ha sometido a reacción en superficie, que son materiales que comprenden GNCC y/o PCC y una sal de calcio distinta de carbonato, insoluble, al menos parcialmente cristalina, que se extiende desde la superficie de al menos parte del carbonato de calcio. Tales productos que se han sometido a reacción en superficie pueden prepararse, por ejemplo, según los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2006/121257, WO 2009/074492, la solicitud de patente europea no publicada con número de presentación 09162727.3 y la solicitud de patente europea no publicada con número de presentación 09162738.0.

Dicha torta o suspensión acuosa de la etapa a) preferiblemente comprende menos del 0,1% en peso, basándose en el peso de material mineral seco, de un dispersante basado en poliácrilato.

Dicho material mineral tiene preferiblemente un área superficial específica BET, medido según el método de medición descrito en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento, de entre 5 y 150 m²/g, preferiblemente de entre 6 y 60 m²/g, y más preferiblemente de entre 10 y 50 m²/g.

Dicho material mineral tiene preferiblemente una mediana ponderada del diámetro (d₅₀), medida según el método de medición descrito en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento, de entre 0,2 y 5 µm, y

preferiblemente de entre 0,5 y 2 μm .

En el caso de una suspensión acuosa, el contenido en sólidos, tal como se midió según el método proporcionado en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento, puede oscilar entre el 1 y el 85% en peso, pero preferiblemente se encuentra entre el 10 y el 80% en peso, basándose en el peso de la suspensión.

- 5 En el caso de una torta, el contenido en sólidos es generalmente de entre el 20 y el 80% en peso, es preferiblemente de entre el 40 y el 75% en peso, es incluso más preferiblemente de entre el 50 y el 70% en peso.

Etapas b)

La etapa b) se refiere a añadir al menos un agente a dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a), dicho agente:

- o está en forma de una disolución acuosa o un coloide acuoso estable que tiene un pH de menos de 6;
- 10 o se forma mezclando, en un entorno acuoso, al menos un compuesto que comprende ácido fosfónico con uno o más cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal, en el que dicho metal se selecciona del grupo que consiste en: aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, y en el que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico y dichos cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal se dosifican de tal manera que la
- 15 razón molar de grupos hidroxilo del fosfonato:cación metálico o compuesto catiónico que comprende metal es de desde 10:1 hasta 2:1; y
- o se proporciona en la etapa b) en una cantidad que corresponde a desde el 0,1 hasta el 5% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral.

- 20 Para el fin de la presente invención, un coloide acuoso estable es un sistema de múltiples fases en el que al menos una fase está distribuida finamente pero no disuelta molecularmente en la otra fase de una manera que el sistema es estructuralmente estable, es decir sin sedimentación, aglomeración, agregación, flotación. Normalmente los coloides acuosos dispersan la luz.

Preferiblemente, dicho agente se dosifica en una cantidad que corresponde a desde 0,1 hasta 0,75 mg en peso seco de agente por m^2 de la superficie total del material mineral.

- 25 En otra realización, dicho agente se dosifica preferiblemente en una cantidad que corresponde a preferiblemente desde el 0,15 hasta el 0,75%, e incluso más preferiblemente desde el 0,15 hasta el 0,5% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral.

Preferiblemente, dicho agente se proporciona en forma de una disolución acuosa que tiene un pH de entre 0 y 5, y más preferiblemente de entre 0,5 y 4,5.

- 30 Los cationes metálicos de dicho agente pueden ser parte de un compuesto.

Para determinados cationes metálicos seleccionados de aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, el experto reconocerá que pueden emplearse ventajosamente hidróxidos recién sintetizados. También pueden observarse ventajas usando cationes metálicos que se han tamponado con ácido nítrico, sulfúrico, oxálico u otros sistemas de tampón apropiados. En el caso del titanio, éste se proporciona ventajosamente en forma de sulfato de titanilo.

- 35 Dicho compuesto que comprende ácido fosfónico es preferiblemente un ácido alquildifosfónico, siendo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) un ácido alquildifosfónico particularmente preferido.

- 40 Otros ácidos difosfónicos que pueden emplearse en la presente invención incluyen ácido metilendifosfónico (MDP), ácido hidroximetilendifosfónico (HMDP), ácido hidroxiciclotmetilendifosfónico (HCMDP) y ácido 1-hidrox-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD).

Dicho compuesto que comprende ácido fosfónico puede ser un ácido trifosfónico, tal como ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), o uno o más compuestos que incluyen un mayor número de grupos ácido fosfónico, tales como ácido dietilentriaminapenta(metilenfosfónico) (DTPMP).

- 45 También es posible que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico incluya grupos adicionales, tales como grupos ácido carboxílico. Un ejemplo de un compuesto que comprende ácido fosfónico de este tipo es ácido fosfonosuccínico (PSA),

En una realización preferida, el metal de dicho catión metálico o compuesto catiónico que comprende metal se selecciona del grupo que consiste en: aluminio y zirconio.

En una realización más preferida, dicho agente se forma mezclando cationes aluminio y/o zirconio, preferiblemente proporcionados en forma de hidróxidos, con HEDP (formando Al-HEDP y Zr-HEDP, respectivamente).

- 5 En una realización preferida, dicho agente se proporciona en forma de una disolución acuosa o suspensión coloidal que tiene un peso seco de desde el 5 hasta el 70%.

Al-HEDP y Zr-HEDP pueden formarse, por ejemplo, añadiendo el hidróxido de aluminio o zirconio correspondiente (opcionalmente en forma de polvo) en una disolución acuosa que comprende HEDP. En una realización, esta disolución comprende del 5 al 20% en peso seco, en relación con el peso de la disolución, de HEDP. En tal caso, el hidróxido de aluminio o zirconio se añade en una cantidad tal como para formar una disolución final de agente que tiene de 1 a 25 partes en peso de equivalente de aluminio o zirconio con respecto al peso de disolución total.

En una realización preferida, Al-HEDP se forma dosificando $\text{Al}(\text{OH})_3$:HEDP en una razón en peso de 1:5 a 1:8.

- 15 Debe entenderse que pueden estar presentes aditivos adicionales que tienen carácter básico, tales como una sal de álcali-HEDP (tal como Na-HEDP o K-HEDP) además de dicho agente, siempre que dicho agente esté en un entorno acuoso que tiene un pH de menos de 6 cuando se introduce en el procedimiento.

La etapa b) puede implementar la adición adicional de agua con el fin de cumplir con una razón de agua:material mineral preferida de 95:5 a 10:90 en la etapa c). Si se añade agua, puede añadirse en combinación con dicho agente, y de hecho incluso pueden representar un disolvente acuoso de dicho agente.

La etapa b) se realiza preferiblemente con mezclado.

- 20 En una realización alternativa, dicho agente puede formarse *in situ* en la suspensión de material mineral. Sin embargo, se prefiere más formar dicho agente antes de su adición a la suspensión de material mineral.

Base B

- 25 Debido a que dicho agente implementado en la etapa b) es ácido, puede ser necesario, con el fin de encontrarse dentro del intervalo de pH de la suspensión final de la etapa c), que es mayor de 7 y en cualquier caso debe ser mayor del punto isoelectrico de dicho material mineral de la etapa a), y es menor de 10, añadir una base (a continuación en el presente documento "base B"), antes y/o durante y/o después de la adición de productos químicos coagulantes que coagulan o floculan los sólidos suspendidos para dar partículas aglomeradas grandes, que entonces se depositan por gravedad o de otra manera para formar una torta. Tales tortas tienden a no ser densas puesto que el empaquetado de flóculos grandes es generalmente escaso, lo que implica un volumen de poro inter-flóculos grande.

- 30 La adición del agente particular de la presente invención no da como resultado la clarificación de la suspensión, y la formación espontánea de una torta debido al depósito gravitacional de los flóculos formados. Pueden observarse ventajas de la presente invención cuando, tras la adición del sistema de fosfonato seleccionado según el procedimiento de la invención, la suspensión se filtra para formar una torta de filtro de alto contenido en sólidos, bajo volumen en la que las partículas mantienen una capa de hidratación superficial.

Sin embargo, no debe entenderse que la invención requiera que tenga lugar la etapa de filtración. El solicitante considera que el material que resulta del procedimiento de la invención tiene en sí mismo un interés más amplio, siendo la mejora de eliminación de agua sólo una entre las muchas características ventajosas posibles del producto resultante.

- 40 Los ácidos fosfónicos, y sus sales, son quelantes de metales conocidos, que cuando se dosifican en la cantidad apropiada, también en forma de ésteres, pueden servir como inhibidores de incrustación en sistemas acuosos inhibiendo la precipitación de sales de calcio, según, por ejemplo, el documento US 4.802.990, en el que se usa ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) en combinación con un segundo ácido para este fin en un entorno acuoso, o el documento US 2005/0096233, en el que se inhibe el depósito de carbonato de calcio y sulfato de bario en pozos de petróleo mediante la implementación de un polímero que presenta grupos fosfonato colgantes. El documento US 4.802.990 menciona su uso para disolver sales minerales. Su aplicación como inhibidores de corrosión también es común. Pueden encontrarse como componentes de fertilizantes. Los organofosfonatos se conocen adicionalmente como agentes de flotación minerales, según, por ejemplo, el documento WO 02/089991. Determinados fosfonatos o ácidos fosfonocarboxílicos pueden influir en la forma del carbonato de calcio precipitado cuando se dosifican a mitad del procedimiento de precipitación, según el documento EP 1 151 966. Tales compuestos pueden emplearse adicionalmente en sistemas de fluidización; tal como se describe en los documentos

FR 2 393 037, DE 44 04 219, FR 2 393 037 y FR 2 765 495.

Entre los documentos que se refieren a este último problema técnico, el documento FR 7816616 se refiere a la mezcla de pigmentos con del 0,01 al 5% en peso de ácido fosfonocarboxílico, o sus sales, como dispersante en un entorno acuoso para obtener una suspensión que tiene un contenido en sólidos de desde el 30 hasta el 80% en peso. En el ejemplo 1 de esta solicitud de patente, se trata el dióxido de titanio con óxido de aluminio y entonces se tritura y se mezcla con varios aditivos, entre los que está el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, para formar una suspensión con alto contenido en sólidos que es estable a lo largo del tiempo. El solicitante menciona en primer lugar que las metodologías actuales usadas para tratar en superficie dióxido de titanio con óxido de aluminio requieren generalmente la implementación de un ácido fuerte en combinación con una sal de aluminio tal como aluminato de sodio; un tratamiento de este tipo no es una opción para materiales sensibles a ácido tales como carbonato de calcio. Además, el óxido de aluminio no es soluble en agua, incluso en condiciones ácidas, y por tanto cualquier óxido de aluminio sobre la superficie de dióxido de titanio del documento FR 78 16616 no puede usarse como aducto para formar el complejo de quelato soluble en agua según la presente invención.

Como tal, ninguno de los documentos anteriores da a conocer o ni siquiera sugiere el procedimiento y el producto específico y ventajoso de la presente invención.

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para modificar al menos parte de la superficie de al menos un material mineral, que comprende las siguientes etapas:

etapa a) proporcionar al menos un material mineral en forma de una suspensión o torta acuosa, teniendo dicha suspensión o torta un pH de entre 5 y 10;

etapa b) añadir al menos un agente a dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a);

etapa c) obtener una suspensión de dicho(s) material(es) mineral(es) que tiene un pH que es menor de 10 y que es mayor de 7 si el punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a) es mayor de 7 y que es mayor que el punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a) si dicho punto isoeléctrico es de 7 o inferior;

caracterizado porque:

- dicho agente:

- o está en forma de una disolución acuosa o un coloide acuoso estable que tiene un pH de menos de 6;
- o se forma mezclando, en un entorno acuoso, al menos un compuesto que comprende ácido fosfónico con uno o más cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal, en el que dicho metal se selecciona del grupo que consiste en: aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, y en el que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico y dichos cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal se dosifican de tal manera que la razón molar de grupos hidroxilo del fosfonato:cación metálico o compuesto catiónico que comprende metal es de desde 10:1 hasta 2:1; y
- o se proporciona en la etapa b) en una cantidad que corresponde a desde 0,04 hasta 1 mg en peso seco de agente por m² de la superficie total del material mineral.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, el solicitante cree que el agente empleado en la presente invención forma un depósito de una manera ventajosa sobre la superficie del material mineral, pasando por la formación intermedia de un complejo de quelato al entrar en contacto con el entorno del material mineral que tiene un pH de más de 5. Para el fin de la presente solicitud, debe entenderse que un "complejo de quelato" representa un complejo en el que se coordina un quelante por medio de al menos dos grupos de ligando a un ión metálico o un compuesto catiónico que contiene metal, de modo que hay un anillo de átomos que incluye el catión metálico o el metal en forma de un compuesto catiónico. Un compuesto que comprende ácido fosfónico, o sal o éster del mismo, es un quelante si es un compuesto que comprende un grupo ácido bis o multifosfónico, o si además de un grupo ácido fosfónico están presentes uno o más ligandos adicionales (tales como un grupo carboxilo) que forman una asociación metal-ligando.

Etapas a)

La etapa a) de la presente invención se refiere a proporcionar al menos un material mineral en forma de una suspensión o torta acuosa, teniendo dicha suspensión o torta un pH de entre 5 y 10.

Dicha suspensión puede formarse suspendiendo dicho material mineral proporcionado en forma de polvo.

Se entiende que una torta se refiere a una torta formada en un medio de filtro tras la filtración, tras la centrifugación, o tras la sedimentación y decantación de una suspensión acuosa de al menos un material mineral.

En una realización preferida, dicha suspensión o torta tiene un pH de entre 7 y 10. Incluso más preferiblemente, este pH se encuentra entre 8 y 9.

5 Dicho material mineral es preferiblemente un material mineral que comprende calcio y/o magnesio.

Dicho material mineral es preferiblemente un carbonato y/o yeso y/o dolomita. Incluso más preferiblemente, dicho material mineral es un carbonato.

10 En particular, dicho material mineral se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dolomita, carbonato de calcio, filosilicatos que comprenden elementos del grupo IIA y/o IIIA tales como montmorillonita y talco, magnesita, clorita que comprende magnesio, arcilla de caolín y mezclas de los mismos.

Dicho material mineral es, lo más preferiblemente, un carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser un carbonato de calcio natural triturado, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio que se ha sometido a reacción en superficie, o una mezcla de los mismos.

15 "Carbonato de calcio natural triturado" (GNCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como caliza, mármol o creta, y procesado mediante un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como trituración, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador.

20 "Carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o mediante precipitación de una fuente de ión carbonato y calcio en agua. PCC puede ser vaterita metaestable, calcita estable o aragonita.

25 Dichos GNCC o PCC pueden hacerse reaccionar en superficie para formar un carbonato de calcio que se ha sometido a reacción en superficie, que son materiales que comprenden GNCC y/o PCC y una sal de calcio distinta de carbonato, insoluble, al menos parcialmente cristalina, que se extiende desde la superficie de al menos parte del carbonato de calcio. Tales productos que se han sometido a reacción en superficie pueden prepararse, por ejemplo, según los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492, la solicitud de patente europea no publicada con número de presentación 09162727.3 y la solicitud de patente europea no publicada con número de presentación 09162738.0.

30 Dicha torta o suspensión acuosa de la etapa a) preferiblemente comprende menos del 0,1% en peso, basándose en el peso de material mineral seco, de un dispersante basado en poliácrilato.

Dicho material mineral tiene preferiblemente un área superficial específica BET, medido según el método de medición descrito en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento, de entre 5 y 150 m²/g, preferiblemente de entre 5 y 60 m²/g, y más preferiblemente de entre 10 y 50 m²/g.

35 Dicho material mineral tiene preferiblemente una mediana ponderada del diámetro (d₅₀), medida según el método de medición descrito en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento, de entre 0,2 y 5 µm, y preferiblemente de entre 0,5 y 2 µm.

En el caso de una suspensión acuosa, el contenido en sólidos, tal como se midió según el método proporcionado en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento, puede oscilar entre el 1 y el 85% en peso, pero preferiblemente se encuentra entre el 10 y el 80% en peso, basándose en el peso de la suspensión.

40 En el caso de una torta, el contenido en sólidos es generalmente de entre el 20 y el 80% en peso, es preferiblemente de entre el 40 y el 75% en peso, es incluso más preferiblemente de entre el 50 y el 70% en peso.

Etapas b)

La etapa b) se refiere a añadir al menos un agente a dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a), dicho agente:

o está en forma de una disolución acuosa o un coloide acuoso estable que tiene un pH de menos de 6;

45 o se forma mezclando, en un entorno acuoso, al menos un compuesto que comprende ácido fosfónico con uno o más cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal, en el que dicho metal se selecciona del

grupo que consiste en: aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, y en el que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico y dichos cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal se dosifican de tal manera que la razón molar de grupos hidroxilo del fosfonato:cación metálico o compuesto catiónico que comprende metal es de desde 10:1 hasta 2:1; y

- 5 o se proporciona en la etapa b) en una cantidad que corresponde a desde 0,04 hasta 1 mg en peso seco del agente por m² de la superficie total del material mineral.

10 Para el fin de la presente invención, un coloide acuoso estable es un sistema de múltiple fases en el que al menos una fase está distribuida finamente pero no disuelta molecularmente en la otra fase de una manera que el sistema es estructuralmente estable, es decir sin sedimentación, aglomeración, agregación, flotación. Normalmente los coloides acuosos dispersan la luz.

Preferiblemente, dicho agente se dosifica en una cantidad que corresponde a desde 0,1 hasta 0,75 mg en peso seco de agente por m² de la superficie total del material mineral.

15 En otra realización, dicho agente se dosifica preferiblemente en una cantidad que corresponde a desde el 0,1 hasta el 0,5%, más preferiblemente desde el 0,15 hasta el 0,75%, e incluso más preferiblemente desde el 0,15 hasta el 0,5% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral.

Preferiblemente, dicho agente se proporciona en forma de una disolución acuosa que tiene un pH de entre 0 y 5, y más preferiblemente de entre 0,5 y 4,5.

Los cationes metálicos de dicho agente pueden ser parte de un compuesto.

20 Para determinados cationes metálicos seleccionados de aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, el experto reconocerá que pueden emplearse ventajosamente hidróxidos recién sintetizados. También pueden observarse ventajas usando cationes metálicos que se han tamponado con ácido nítrico, sulfúrico, oxálico u otros sistemas de tampón apropiados. En el caso del titanio, éste se proporciona ventajosamente en forma de sulfato de titanilo.

25 Dicho compuesto que comprende ácido fosfónico es preferiblemente un ácido alquildifosfónico, siendo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) un ácido alquildifosfónico particularmente preferido.

Otros ácidos difosfónicos que pueden emplearse en la presente invención incluyen ácido metilendifosfónico (MDP), ácido hidroximetilendifosfónico (HMDP), ácido hidroxiciclotilendifosfónico (HCMDP) y ácido 1-hidroxí-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD).

30 Dicho compuesto que comprende ácido fosfónico puede ser un ácido trifosfónico, tal como ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), o uno o más compuestos que incluyen un mayor número de grupos ácido fosfónico, tales como ácido dietilentriaminapenta(metilenfosfónico) (DTPMP).

También es posible que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico incluya grupos adicionales, tales como grupos ácido carboxílico. Un ejemplo de un compuesto que comprende ácido fosfónico de este tipo es ácido fosfonosuccínico (PSA),

35 En una realización preferida, el metal de dicho catión metálico o compuesto catiónico que comprende metal se selecciona del grupo que consiste en: aluminio y zirconio.

En una realización más preferida, dicho agente se forma mezclando cationes aluminio y/o zirconio, preferiblemente proporcionados en forma de hidróxidos, con HEDP (formando Al-HEDP y Zr-HEDP, respectivamente).

40 En una realización preferida, dicho agente se proporciona en forma de una disolución acuosa o suspensión coloidal que tiene un peso seco de desde el 5 hasta el 70%.

45 Al-HEDP y Zr-HEDP pueden formarse, por ejemplo, añadiendo el hidróxido de aluminio o zirconio correspondiente (opcionalmente en forma de polvo) en una disolución acuosa que comprende HEDP. En una realización, esta disolución comprende del 5 al 20% en peso seco, en relación con el peso de la disolución, de HEDP. En tal caso, el hidróxido de aluminio o zirconio se añade en una cantidad tal como para formar una disolución final de agente que tiene de 1 a 25 partes en peso de equivalente de aluminio o zirconio con respecto al peso de disolución total.

En una realización preferida, Al-HEDP se forma dosificando Al(OH)₃:HEDP en una razón en peso de 1:5 a 1:8.

Debe entenderse que pueden estar presentes aditivos adicionales que tienen carácter básico, tales como una sal de álcali-HEDP (tal como Na-HEDP o K-HEDP) además de dicho agente, siempre que dicho agente esté en un entorno acuoso que tiene un pH de menos de 6 cuando se introduce en el procedimiento.

- 5 La etapa b) puede implementar la adición adicional de agua con el fin de cumplir con una razón de agua:material mineral preferida de 95:5 a 10:90 en la etapa c). Si se añade agua, puede añadirse en combinación con dicho agente, y de hecho incluso pueden representar un disolvente acuoso de dicho agente.

La etapa b) se realiza preferiblemente con mezclado.

En una realización alternativa, dicho agente puede formarse *in situ* en la suspensión de material mineral. Sin embargo, se prefiere más formar dicho agente antes de su adición a la suspensión de material mineral.

10 Base B

Debido a que dicho agente implementado en la etapa b) es ácido, puede ser necesario, con el fin de encontrarse dentro del intervalo de pH de la suspensión final de la etapa c), que es mayor de 7 y en cualquier caso debe ser mayor del punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a), y es menor de 10, añadir una base (a continuación en el presente documento "base B"), antes y/o durante y/o después de la adición de dicho agente.

- 15 Para el fin de la presente invención, debe entenderse que un "ácido" y una "base" representan, respectivamente, ácidos y bases según la teoría ácido-base de Bronsted; es decir, un ácido es un donante de protones y una base es un aceptor de protones, que conducen, respectivamente, a una disminución y a un aumento del pH cuando se disuelven en agua.

Obsérvese que la base B puede añadirse simultáneamente con dicho agente, aunque esta vía se prefiere menos.

- 20 Si la base B se añade antes de dicho agente, dicho agente se añade preferiblemente una vez que se ha establecido el pH tras la adición de la base B.

Asimismo, si dicho agente se añade en primer lugar, la base B se añade preferiblemente una vez que el pH de la suspensión es estable.

- 25 También es posible que se añada una parte de la base B antes de la totalidad o de parte de dicho agente, y que se añada la base B restante tras la adición de la totalidad o parte de dicho agente.

La base B se selecciona preferiblemente de entre silicato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, aluminato de sodio, polifosfatos básicos, fosfonatos básicos y mezclas de los mismos, y es más preferiblemente un polifosfato básico o un fosfonato básico, siendo dicho polifosfato básico preferiblemente un pirofosfato y especialmente una sal de potasio de pirofosfato, y siendo dicho fosfonato básico preferiblemente un compuesto alcalino de HEDP, tal como un compuesto de sodio y/o potasio y/o litio de HEDP.

- 30 Si se añade toda la base B antes de dicho agente, se prefiere que la base B se añada en una cantidad como para alcanzar un pH de la torta o suspensión de material mineral de más de 10.

La base B se añade preferiblemente en una cantidad de más del o igual al 0,1% en peso seco, y preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,5% en peso seco, en relación con el peso seco de material mineral.

- 35 Puede ser ventajoso que la base B presente una capacidad de tamponamiento elevada, de modo que pueda añadirse una cantidad relativamente alta de agente ácido antes de alcanzar un pH de entre 6,5 y 10.

En una realización preferida particular, la base B es un pirofosfato de potasio o un compuesto de sodio y/o potasio y/o litio de HEDP en forma de una disolución acuosa.

Etapas de procedimiento adicionales

- 40 En una realización del procedimiento de la presente invención, el material mineral puede triturarse antes, durante o después de la adición de dicho agente y/o dicha base B.

Material mineral obtenido en suspensión

La suspensión que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención tiene preferiblemente un pH de entre 7,5 y 9,0.

En una realización, esta suspensión puede filtrarse posteriormente en un medio de filtración para formar una torta de filtro de material mineral de superficie modificada. Por ejemplo, la suspensión puede filtrarse en un papel de filtro que tiene un tamaño de poro de 3 μm .

5 Esta suspensión puede centrifugarse alternativamente para formar una torta de centrifuga de material mineral de superficie modificada.

Esta suspensión puede concentrarse alternativamente mediante métodos mecánicos o térmicos.

La torta de filtro o torta de centrifuga obtenida tiene preferiblemente un contenido en sólidos de entre el 40 y el 80% en peso.

10 La torta de filtro o torta de centrifuga obtenida puede secarse adicionalmente para formar un material mineral de superficie modificada seco. Un material mineral de superficie modificada seco de este tipo presenta una captación de agua, medida según el método de medición facilitado en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento, de entre el 0,3 y el 1,0%, y preferiblemente de entre el 0,3 y el 0,5%.

15 La suspensión o el producto seco obtenidos pueden tener aplicaciones en, entre otras aplicaciones, papel, incluso en papel de base y/o recubrimiento de papel, plásticos y especialmente termoplásticos, sellantes tales como sellantes de silicona, pinturas, hormigones y cosméticos. El experto reconocerá que la suspensión o producto seco presenta además la ventaja general de no basarse en productos a base de aceite. Además, cuando se implementa en aplicaciones de plástico, el producto seco no conduce a la emisión de productos volátiles en el procesamiento a temperaturas típicas de la industria de plásticos, es decir de desde 150 hasta 300°C.

20 La suspensión o el producto seco obtenidos pueden usarse además como producto intermedio que se procesa adicionalmente. Por ejemplo, la suspensión o el producto seco obtenidos pueden triturarse con materiales adicionales tales como un aglutinante tal como se describe en el documento WO 2006/008657.

Ejemplos

Métodos de medición

Contenido en sólidos de una suspensión o dispersión (% en peso)

25 Se determinaron los contenidos en sólidos usando una balanza másica LP16 PM100 de Mettler equipada con una secadora LP16 IR.

pH de una suspensión o dispersión

Se midieron los valores de pH de una suspensión o dispersión usando instrumentos Seven Multi de Toledo a 25°C.

Área superficial específica (SSA) de un material particulado (m^2/g)

30 Se midió el área superficial específica usando instrumentos Gemini V de Micrometrics, mediante el método BET según la norma ISO 9277 usando nitrógeno, tras el acondicionamiento de la muestra calentando a 250°C durante un periodo de 30 minutos.

Distribución del tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro < X) y mediana ponderada del diámetro de grano (d_{50}) de un material particulado

35 Se determinaron la mediana ponderada del diámetro de grano y la distribución en masa del diámetro de grano de un material particulado mediante el método de sedimentación, es decir un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un aparato Sedigraph™ 5120.

40 El experto conoce el método y el instrumento y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. Se llevó a cabo la medición en una disolución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Se dispersaron las muestras usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

Punto isoeléctrico de un material mineral

Se evalúa el punto isoeléctrico de un material mineral en agua desionizada a 25°C usando el instrumento Zetasizer Nano ZS de Malvern.

Captación de agua de un material particulado

Se determina la captación de agua de un material particulado secando en primer lugar el material en un horno a 110°C hasta peso constante, y tras esto exponiendo el material secado a una atmósfera con una humedad relativa del 80% durante 60 horas a una temperatura de 20°C. La captación de agua corresponde al % de aumento en peso del material tras la exposición al entorno húmedo, en relación con el peso del material secado.

Materiales

Se obtuvo carbonato de calcio precipitado (PCC) burbujeando gas CO₂ a través de una suspensión a de 13 a 15°C de cal que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 15% en peso seco y que contenía entre el 0,05 y el 1% de un aditivo de apagado. La suspensión de PCC obtenida tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 17% en peso seco y el material de PCC tenía un área superficial específica de entre 10 y 12 m²/g.

Se preparó el carbonato de calcio que se había sometido a reacción en superficie (SRGCC) en un reactor de 10 m³. Se cargó carbonato de calcio natural seco que tenía una d_{50} de 1 µm en este recipiente junto con agua para formar una suspensión que tenía un contenido en sólidos del 10% en peso seco. Entonces se añadió ácido fosfórico al 25% (calculado seco/seco, proporcionándose dicho ácido fosfórico en forma de una disolución al 30%) al recipiente a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos con agitación. Tras esto, se introdujeron 20 kg de una suspensión de cal (200 l de una suspensión al 10%) en el recipiente.

Se obtuvo hidróxido de potasio (KOH), en forma de gránulos, de Fluka.

Se obtuvo pirofosfato de potasio (K₄P₂O₇), en forma de una disolución acuosa al 60% en peso seco, de Chemische Fabrik Budenheim.

Se obtuvo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), en forma de una disolución acuosa al 60% en peso seco, de Chemische Fabrik Budenheim.

Se obtuvo pirofosfato de sodio (Na₄HEDP), en forma de una disolución acuosa al 25% en peso seco, de Chemische Fabrik Budenheim.

Se obtuvo hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), comercializado con el nombre comercial Martinal® OL-107 en forma de un polvo, de Martinswerk.

Se sintetizó HEDP de potasio (K₄HEDP) añadiendo 90 g de KOH a una disolución acuosa de HEDP formada anteriormente añadiendo 200 g de agua a 108 g de la disolución acuosa al 60% en peso de HEDP con agitación. La disolución transparente obtenida tenía un pH de 12,0 y una concentración de K₄HEDP de 33,5 g/100 g de agua.

Se sintetizó HEDP de litio (Li₄HEDP) añadiendo 113 g de LiOH a 2 200 g de una disolución acuosa al 7% de HEDP con agitación. La suspensión obtenida tenía un pH de 11,6.

Se prepararon complejos de quelatos de Al-HEDP, en forma de una disolución coloidal acuosa en la que la razón en peso de Al(OH)₃:HEDP era de 1:5, 1:8 y 1:10, tal como sigue: se añadió polvo de hidróxido de aluminio a la disolución de HEDP al 60% en la cantidad necesaria con respecto a la razón en peso deseada con agitación hasta que se obtuvo una suspensión blanca homogénea. Entonces se calentó esta suspensión con agitación continua (a aproximadamente 500 rpm) hasta que se desarrolló una suspensión coloidal. Entonces se dejó que la temperatura de la disolución se asentara hasta aproximadamente 23°C. El peso seco final de cada una de las suspensiones coloidales era del 62 al 65% y el pH final de 1,8.

Se prepararon complejos de quelatos de Sn-HEDP, en forma de una disolución coloidal acuosa en la que la razón en peso de Sn(OH)₂:HEDP era de 1:4, tal como sigue: se sintetizó Sn(OH)₂ nuevo añadiendo 75 ml de amoníaco a una disolución acuosa de 20 g de SnSO₄ en 100 g de agua. Se filtró la suspensión obtenida en un filtro con embudo Buchner para obtener una torta de filtro. Entonces se añadió esta torta de filtro a 100 g de una disolución acuosa de HEDP al 60% con agitación hasta que se obtuvo una suspensión homogénea. A continuación se calentó la suspensión hasta una temperatura de entre 90 y 95°C con agitación a 500 rpm hasta que se desarrolló una suspensión coloidal lechosa. Entonces se dejó que la temperatura de la disolución se enfriara hasta aproximadamente 23°C. La suspensión coloidal final tenía un contenido en sólidos del 67% en peso seco y el pH final era de 0,9.

Se prepararon complejos de quelatos de Co-HEDP, en forma de una disolución acuosa en la que la razón en peso de Co(OH)₂:HEDP era de 1:10, tal como sigue: se añadieron 9,3 g de Co(OH)₂ a 155 g de una disolución acuosa de HEDP al 60% con agitación hasta que se obtuvo una suspensión homogénea. Entonces se calentó la suspensión

hasta una temperatura de entre 90 y 95°C con agitación a 500 rpm hasta que se desarrolló una pasta lechosa. Entonces se diluyó la pasta con agua hasta el 27% en peso seco; la disolución obtenida tenía un color violeta y se dejó enfriar hasta 23°C. El pH de la disolución era de 0,85.

- 5 Se prepararon complejos de quelatos de Ti-HEDP, en forma de una disolución acuosa en la que la razón en peso de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$:HEDP era de 1:5, tal como sigue: se añadieron 15 g de una disolución de sulfato de titanilo al 60% a 150 g de una disolución de HEDP al 60% con agitación y calentamiento hasta de 95 a 98°C hasta que se desarrolló una suspensión coloidal transparente. Entonces se dejó que la disolución se enfriara hasta aproximadamente 23°C. El contenido en sólidos final de la suspensión era del 60% en peso seco y el pH final <1.

Ejemplo 1: Ejemplos a escala de laboratorio

- 10 En este ejemplo, se compara el procedimiento de la presente invención con procedimientos de la técnica anterior.

Se añade el sistema de aditivos indicado en la tabla a continuación con agitación usando un agitador IKA RW 20 a 500 rpm, a una suspensión acuosa de 150 g de suspensión de carbonato de calcio natural triturado no dispersado que tiene un punto isoeléctrico de aproximadamente 9 y un área superficial específica de aproximadamente 11 m²/g, y en el que el 75% en peso seco de la partículas tienen un diámetro de menos de 1 µm; el contenido en sólidos inicial de esta suspensión es del 20% en peso seco.

Tras esto, se filtró cada una de las suspensiones de la tabla 1 a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos usando un filtro redondo Rotilabo con un tamaño de poro de 3 µm colocado en un filtro de embudo Buchner (70 mm de diámetro; 30 mm de altura) equipado con un matraz de vacío de 1 l conectado por medio de una bomba de vacío de diafragma M7 2C de Vacuubrand GmbH (capacidad de succión: 2,4 m³/h).

- 20 Los contenidos en sólidos de las tortas de filtro resultantes se facilitan en la tabla 1. Entonces se secó el material recogido en las tortas de filtro y se determinó el valor de captación de agua.

Tabla 1

Prueba	1	2	3	4
Invención (IN)/técnica anterior (TA)	TA	TA	IN	IN
Tipo de sistema de aditivos	ninguno	HEDP seguido por Na_4HEDP	K_4HEDP seguido por $\text{Al}(\text{OH})_3$:HEDP 1:8	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ seguido por $\text{Al}(\text{OH})_3$:HEDP 1:8
Cantidad de sistema de aditivos (% en peso seco con respecto al peso seco de material mineral)	ninguno	0,25 de HEDP + 0,20 de Na_4HEDP para un total de 0,45	0,20 de K_4HEDP + 0,20 de $\text{Al}(\text{OH})_3$:HEDP para un total de 0,40	0,20 de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,20 de $\text{Al}(\text{OH})_3$:HEDP para un total de 0,40
Cantidad de agente (g de agente seco/m ² de material mineral)	--	--	0,18 mg de $\text{Al}(\text{OH})_3$:HEDP/m ² de CaCO_3	0,18 mg de $\text{Al}(\text{OH})_3$:HEDP/m ² de CaCO_3
pH de suspensión de material mineral tras la adición de sistema de aditivos	--	8,4	8,5	8,3
Contenido en sólidos de la torta de filtro final (% en peso)	42,3	43,5	46,1	49,0
Captación de agua (% de aumento en peso)	0,24	0,28	--	0,36

La tabla anterior muestra que en relación con el carbonato de calcio no tratado, no sólo la torta de filtro resultante

presenta un contenido en sólidos significativamente más alto, sino que además el material de carbonato de calcio obtenido tratado mediante el procedimiento de la invención (prueba 4) tiene un grado de captación de agua un 50% mayor, confirmando una capa de hidratación natural mayor. Comparando las pruebas 2 y 3, se muestra además que sólo el procedimiento de la invención, que implementa un complejo de quelato en lugar de un quelante solo, conduce a los resultados deseados.

Ejemplo 2: Ejemplos a escala de laboratorio

Este ejemplo ilustra diversas realizaciones de la invención.

Se añaden los sistemas de aditivos indicados en la tablas 2 y 3 a continuación, con agitación usando un dispositivo de disolución Dispermat a 1500 rpm, a una suspensión acuosa de 500 g de carbonato de calcio natural triturado no dispersado que tiene un punto isoelectrico de aproximadamente 9 y un área superficial específica de aproximadamente 11 m²/g, y en el que el 75% en peso de las partículas tienen un diámetro de menos de 1 µm; el contenido en sólidos inicial de esta suspensión es del 70 al 75% en peso seco.

Tras esto, se filtró cada una de las suspensiones de las tablas 2 y 3 a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos usando un filtro redondo Rotilabo con un tamaño de poro de 3 µm colocado en un filtro de embudo Buchner (70 mm de diámetro; 30 mm de altura) equipado con un matraz de vacío de 1 l conectado por medio de una bomba de vacío de diafragma M7 2C de Vacuubrand GmbH (capacidad de succión: 2,4 m³/h). En todos los casos, se obtuvo una torta de filtro de alto contenido en sólidos compacta en la que el mineral mantenía una capa de hidratación.

Tabla 2

Prueba	5	6	7	8
Invención (IN)/Técnica anterior (TA)	IN	IN	IN	IN
Tipo de sistema de aditivos	K ₄ P ₂ O ₇ seguido por Al(OH) ₃ :HEDP 1:5	K ₄ HEDP seguido por Al(OH) ₃ :HEDP 1:5	Li ₄ HEDP seguido por Al(OH) ₃ :HEDP 1:5	Al(OH) ₃ :HEDP 1:5 seguido por K ₄ P ₂ O ₇
Cantidad de sistema de aditivos (% en peso seco con respecto al peso seco de CaCO ₃)	0,25 de K ₄ P ₂ O ₇ + 0,20 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,45	0,25 de K ₄ HEDP + 0,20 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,45	0,25 de Li ₄ HEDP + 0,20 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,45	0,20 de K ₄ P ₂ O ₇ + 0,25 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,45
Cantidad de agente (g de agente seco/m ² de material mineral)	0,18 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de CaCO ₃	0,18 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de CaCO ₃	0,18 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de CaCO ₃	0,23 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de CaCO ₃
pH de suspensión de material mineral tras la adición de sistema de aditivos	8,3	8,5	8,6	8,9

Tabla 3

Prueba	9	10	11	12
Invención (IN)/Técnica anterior (TA)	IN	IN	IN	IN
Tipo de sistema de aditivos	Na ₄ HEDP seguido por Al(OH) ₃ :HEDP 1:5	Ti(SO ₄) ₂ :HEDP 1:5 seguido por Na ₄ HEDP	K ₄ P ₂ O ₇ seguido por Sn(OH) ₂ :HEDP 1:7	K ₄ P ₂ O ₇ seguido por Co(OH) ₂ :HEDP 1:10
Cantidad de sistema de aditivos (% en peso seco con respecto al peso seco de CaCO ₃)	0,10 de Na ₄ HEDP + 0,18 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,28	0,75 de Ti(SO ₄) ₂ :HEDP + 0,25 de Na ₄ HEDP para un total de 1,00	0,50 de K ₄ P ₂ O ₇ + 0,50 de Sn(OH) ₂ :HEDP para un total de 1,00	0,20 de K ₄ P ₂ O ₇ + 0,20 de Co(OH) ₂ :HEDP para un total de 0,40
Cantidad de agente (g de agente seco/m ² de material mineral)	0,16 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de CaCO ₃	0,69 mg de Ti(SO ₄) ₂ :HEDP/m ² de CaCO ₃	0,45 mg de Sn(OH) ₂ :HEDP/m ² de CaCO ₃	0,18 mg de Co(OH) ₂ :HEDP/m ² de CaCO ₃
pH de suspensión de material mineral tras la adición de sistema de aditivos	8,6	7,6	7,4	9,0

Tabla 4

Prueba	13	14	15
Invención (IN)/Técnica anterior (TA)	IN	IN	IN
Tipo de sistema de aditivos	Premezcla en una razón en peso de 1:1: de K ₄ P ₂ O ₇ y [Al(OH) ₃ :HEDP 1:5], pH 4	Premezcla en una razón en peso de 1:1: de K ₄ P ₂ O ₇ y [Al(OH) ₃ :HEDP 1:5], pH 4	Premezcla de KOH y [Al(OH) ₃ :HEDP 1:5], pH 3,7
Cantidad de sistema de aditivos (% en peso seco con respecto al peso seco de CaCO ₃)	0,4 de la premezcla	0,3 de la premezcla	0,4 de la premezcla

(continuación)

Prueba	13	14	15
Invencción (IN)/Técnica anterior (TA)	IN	IN	IN
Cantidad de agente (g de agente seco/m² de material mineral)	0,18 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de CaCO ₃	0,14 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de CaCO ₃	--
pH de suspensión de material mineral tras la adición de sistema de aditivos	8,5	8,7	8,1

Ejemplo 3: Ejemplos a escala de laboratorio

5 Este ejemplo ilustra diversas realizaciones de la invención.

Se añadieron los sistemas de aditivos indicados en la tabla 5 a continuación, con agitación usando un dispositivo de disolución Dispermat a de 1500 a 5000 rpm, a una suspensión acuosa de 500 g del material mineral indicado; el contenido en sólidos inicial de esta suspensión es del 40 al 42% en peso seco.

10 Tras esto, se filtró cada una de las suspensiones de la tabla 6 a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos usando un filtro redondo Rotilabo con un tamaño de poro de 3 µm colocado en un filtro de embudo Buchner (70 mm de diámetro; 30 mm de altura) equipado con un matraz de vacío de 1 l conectado por medio de una bomba de vacío de diafragma M7 2C de Vacuubrand GmbH (capacidad de succión: 2,4 m³/h). En todos los casos, se obtuvo una torta de filtro de alto contenido en sólidos compacta en la que el mineral mantenía una capa de hidratación.

Tabla 5

Prueba	16	17	18	19
Invencción (IN)/Técnica anterior (TA)	IN	IN	IN	IN
Tipo de material mineral	PCC	SRGCC	Talco	Talco
Área superficial específica de material mineral (m²/g)	18	30	45	45
Tipo de sistema de aditivos	K ₄ HEDP seguido por Al(OH) ₃ :HEDP 1:5	K ₄ HEDP seguido por Al(OH) ₃ :HEDP 1:5	K ₄ P ₂ O ₇ seguido por Al(OH) ₃ :HEDP 1:10	K ₄ P ₂ O ₇ seguido por Al(OH) ₃ :HEDP 1:10
Cantidad de sistema de aditivos (% en peso seco con respecto al peso seco de CaCO₃)	0,5 de K ₄ HEDP + 0,17 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,67	0,2 de K ₄ HEDP + 0,17 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,37	0,2 de K ₄ P ₂ O ₇ + 0,2 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,4	0,2 de K ₄ P ₂ O ₇ + 0,4 de Al(OH) ₃ :HEDP para un total de 0,6

15

(continuación)

Prueba	16	17	18	19
Invención (IN)/Técnica anterior (TA)	IN	IN	IN	IN
Cantidad de agente (g de agente seco/m ² de material mineral)	0,09 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de PCC	0,06 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de SRGCC	0,04 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de talco	0,08 mg de Al(OH) ₃ :HEDP/m ² de talco
pH de suspensión de material mineral tras la adición de sistema de aditivos	9,3	8,5	8,1	8

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para modificar al menos parte de la superficie de al menos un material mineral, que comprende las siguientes etapas:

5 etapa a) proporcionar al menos un material mineral en forma de una suspensión o torta acuosa, teniendo dicha suspensión o torta un pH de entre 5 y 10;

etapa b) añadir al menos un agente a dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a);

etapa c) obtener una suspensión de dicho(s) material(es) mineral(es) que tiene un pH que es menor de 10 y que es mayor de 7 si el punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a) es mayor de 7 y que es mayor que el punto isoeléctrico de dicho material mineral de la etapa a) si dicho punto isoeléctrico es de 7 o inferior;

10 caracterizado porque:

- dicho agente:

o está en forma de una disolución acuosa o un coloide acuoso estable que tiene un pH de menos de 6;

15 o se forma mezclando, en un entorno acuoso, al menos un compuesto que comprende ácido fosfónico con uno o más cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal, en el que dicho metal se selecciona del grupo que consiste en: aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, y en el que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico y dichos cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal se dosifican de tal manera que la razón molar de grupos hidroxilo del fosfonato:cación metálico o compuesto catiónico que comprende metal es de desde 10:1 hasta 2:1; y

20 o se proporciona en la etapa b) en una cantidad que corresponde a desde el 0,1 hasta el 5% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral,

en el que dicho material mineral es un material mineral que comprende calcio y/o magnesio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha suspensión o torta de la etapa a) tiene un pH de entre 7 y 10. Incluso más preferiblemente, este pH se encuentra entre 8 y 9.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho material mineral es un carbonato y/o yeso y/o dolomita, y preferiblemente es un carbonato.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho material mineral se selecciona del grupo que consiste en dolomita, carbonato de calcio, filosilicatos que comprenden elementos del grupo IIA y/o IIIA tales como montmorillonita y talco, magnesita, clorita que comprende magnesio, arcilla de caolín y mezclas de los mismos.

30 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho material mineral es un carbonato de calcio.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicha suspensión o torta acuosa de la etapa a) comprende menos del 0,1% en peso, basándose en el peso de material mineral seco, de un dispersante basado en poliacrilato.

35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho material mineral tiene un área superficial específica BET de entre 5 y 150 m²/g, preferiblemente de entre 5 y 60 m²/g, y más preferiblemente de entre 10 y 50 m²/g.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho material mineral tiene una mediana ponderada del diámetro (d_{50}) de entre 0,2 y 5 µm, y preferiblemente de entre 0,5 y 2 µm.

40 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha suspensión acuosa tiene un contenido en sólidos de desde el 1 hasta el 85% en peso, y preferiblemente de entre el 10 y el 80% en peso, basándose en el peso de la suspensión.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha torta tiene un contenido en sólidos de entre el 20 y el 80%, preferiblemente de entre el 40 y el 75% en peso, e incluso más preferiblemente de entre el 50 y el 70% en peso, basándose en el peso de la torta.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho agente se dosifica en una cantidad que corresponde a desde 0,1 hasta 0,75 mg en peso seco de agente por m² de la superficie total del material mineral.
- 5 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho agente se dosifica preferiblemente en una cantidad que corresponde a desde el 0,15 hasta el 0,75%, e incluso más preferiblemente desde el 0,15 hasta el 0,5% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dicho agente se proporciona en forma de una disolución acuosa que tiene un pH de entre 0 y 5, y más preferiblemente de entre 0,5 y 4,5.
- 10 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque dicho compuesto que comprende ácido fosfónico es un ácido alquildifosfónico, siendo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) un ácido alquildifosfónico particularmente preferido.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque dicho compuesto que comprende ácido fosfónico es uno seleccionado de ácido metilendifosfónico (MDP), ácido hidroximetilendifosfónico (HMDP), ácido hidroxiciclotrimetilendifosfónico (HCTMDP), ácido 1-hidroxi-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD), ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), ácido dietilentriaminapenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y ácido fosfonosuccínico (PSA).
- 20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el metal de dicho catión metálico o compuesto catiónico que comprende metal de la etapa b) se selecciona del grupo que consiste en: aluminio y zirconio.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se añade una base (Base B) antes y/o después de dicho agente.
- 25 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la Base B se selecciona de entre silicato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, aluminato de sodio, polifosfatos básicos, fosfonatos básicos y mezclas de los mismos, y más preferiblemente es un polifosfato básico o un fosfonato básico, siendo dicho polifosfato básico preferiblemente un pirofosfato y especialmente una sal de potasio de pirofosfato, y siendo dicho fosfonato básico preferiblemente un compuesto alcalino de HEDP, tal como un compuesto de sodio y/o potasio y/o litio de HEDP.
- 30 19. Procedimiento según la reivindicación 17 ó 18, caracterizado porque la Base B se añade en una cantidad de más del o igual al 0,1% en peso seco, y preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,5% en peso seco, en relación con el peso seco de material mineral.
20. Suspensión que puede obtenerse mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
- 35 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la suspensión de la etapa c) se filtra en un medio de filtración para formar una torta de filtro de material mineral de superficie modificada, se centrifuga para formar una torta de centrifuga de material mineral de superficie modificada o se concentra mediante métodos mecánicos o térmicos.
22. Torta de filtro o de centrifuga que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 21.
23. Material mineral de superficie modificada seco que puede obtenerse secando la suspensión según la reivindicación 20 o la torta de filtro o de centrifuga según la reivindicación 22.
- 40 24. Uso de la suspensión según la reivindicación 20, torta de filtro o de centrifuga según la reivindicación 22 o el material mineral de superficie modificada seco según la reivindicación 23 en papel, plásticos, sellantes, pinturas, hormigones o cosméticos.
25. Uso, como aditivo en una suspensión acuosa de materiales minerales que tiene un pH de entre 5 y 10, de al menos un agente:
- 45 o en forma de una disolución acuosa o un coloide acuoso estable que tiene un pH de menos de 6;
- o formado mezclando, en un entorno acuoso, al menos un compuesto que comprende ácido fosfónico con uno o más cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal, en el que dicho metal se selecciona del

grupo que consiste en: aluminio, zirconio, zinc, cobalto, cromo, hierro, cobre, estaño, titanio y mezclas de los mismos, y en el que dicho compuesto que comprende ácido fosfónico y dichos cationes metálicos o compuestos catiónicos que comprenden metal se dosifican de tal manera que la razón molar de grupos hidroxilo del fosfonato:cación metálico o compuesto catiónico que comprende metal es de desde 10:1 hasta 2:1; y

- 5 o en una cantidad que corresponde a desde el 0,1 hasta el 5% en peso seco en relación con el peso seco de material mineral,

en el que el aditivo facilita de la eliminación de agua de la suspensión.