

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 785**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

**D21H 17/67** (2006.01)

**D21H 17/69** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2010 E 10730227 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2443202**

54 Título: **Suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie, productos resultantes y usos de los mismos**

30 Prioridad:

**15.06.2009 EP 09162727**

**22.06.2009 US 269243 P**

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

**22.02.2016**

73 Titular/es:

**OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)**

**Baslerstrasse 42**

**4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK, A., C. y**

**GERARD, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 560 785 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

Suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie, productos resultantes y usos de los mismos.

5 La presente invención se refiere al campo técnico de productos de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie basados en carbonato de calcio natural triturado (GNCC).

10 En la práctica, el carbonato de calcio se usa en grandes cantidades en las industrias del papel, la pintura, el caucho y los plásticos para diversos fines tales como recubrimientos, cargas, extendedores y pigmentos para la elaboración de papel así como pinturas y lacas acuosas y en el tratamiento de agua, y notablemente como medio de eliminación de materiales inorgánicos tales como metales pesados y/o residuos farmacéuticos tal como compuestos policíclicos, colesterol y/o compuestos disruptores endocrinos (EDC).

En la última década, se ha desarrollado una nueva clase de derivados de carbonato de calcio denominada "carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie" y proporciona varias propiedades ventajosas con su aplicación.

15 Un "carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie" es un material que comprende carbonato de calcio 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. Los iones de calcio que forman dicha sal de calcio distinta de carbonato al menos parcialmente cristalina se originan en gran medida a partir del material de carbonato de calcio de partida que también sirve para formar el núcleo de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie.

20 En la técnica se han propuesto varios enfoques para preparar tales productos de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie.

El documento US 6.666.953 B1 se refiere a un pigmento, carga o mineral que contiene un carbonato de calcio natural, tratado con uno o más compuestos que proporcionan iones  $H_3O^+$  que tienen un  $pK_a$  de menos de 2,5 y  $CO_2$  gaseoso, permitiendo una reducción en el peso del papel para un área superficial constante sin pérdida de propiedades físicas cuando se usa como pigmento o carga de recubrimiento para dicho papel.

25 Como variante, el documento WO 2005/121257 A2 da a conocer un método para producir un pigmento mineral seco caracterizado porque contiene un producto formado *in situ* mediante la reacción múltiple de un carbonato de calcio con un ácido de medio-fuerte a fuerte y con  $CO_2$  gaseoso formado *in situ* y/o a partir de un suministro externo, junto con al menos un compuesto de fórmula R-X.

30 Asimismo, el documento WO 2004/083316 A1 se refiere a pigmentos minerales que contienen un producto formado *in situ* mediante la reacción doble y/o múltiple entre un carbonato de calcio y el producto o los productos de reacción de dicho carbonato con uno o más donadores de iones  $H_3O^+$  de moderadamente fuertes a fuertes y el producto o los productos de reacción de dicho carbonato con  $CO_2$  gaseoso formado *in situ* y/o procedente de un suministro externo, y al menos un silicato de aluminio y/o al menos una sílice sintética y/o al menos un silicato de calcio y/o al menos un silicato de una sal monovalente tal como silicato de sodio y/o silicato de potasio y/o silicato de litio, preferiblemente tal como silicato de sodio y/o al menos un hidróxido de aluminio y/o al menos un aluminato de sodio y/o potasio, usados en aplicaciones de elaboración de papel, tales como relleno en masa y/o recubrimiento de papel.

35 Las tecnologías anteriores son de particular interés para el experto ya que proporcionan unos medios de estructuración de la superficie y aumento significativo del área superficial específica del material de partida de GNCC mediante deposición controlada de una sal de calcio al menos parcialmente cristalina sobre el mismo, y de tal manera que la fuente de calcio para este material depositado es el propio mineral de GNCC.

Sin embargo, cada una implica el uso de ácidos de medio-fuertes a fuertes caracterizados por un  $pK_a$  de menos de 2,5 cuando se mide a 20°C. Muchos de los ácidos indicados como ácidos útiles de medio-fuertes a fuertes son ácidos minerales, y los ácidos preferidos incluyen notablemente ácido fosfórico.

40 En primer lugar, el experto sigue constantemente interesado en nuevos procedimientos para preparar materiales de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie implementando aductos alternativos, dado que la disponibilidad y el precio de un aducto dado están sujetos a cambios a lo largo del tiempo, incluyendo cambios inesperados que el experto debe prever.

45 En segundo lugar, con respecto a los límites de exposición ocupacional establecidos por una colaboración entre el Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas y la Comisión Europea, y notablemente según la Ficha Internacional de Seguridad Química (ICSC) del ácido fosfórico publicada por el Centro Internacional de Información sobre Seguridad e Higiene en el Trabajo (CIS), este ácido está asociado con un valor límite umbral

- (TLV) muy bajo correspondiente a menos de 1 ppm como promedio ponderado en el tiempo (TWA). Esto implica que deben tomarse precauciones particulares y con frecuencia onerosas cuando se implementa este ácido, notablemente a escala industrial. El experto es consciente además del riesgo de que los reglamentos que cubren tal sustancia con bajo TLV se vuelvan más rigurosos a lo largo del tiempo, posiblemente haciendo que su empleo sea impracticable.
- Enfrentado a lo anterior, el solicitante ha encontrado sorprendentemente un procedimiento para preparar un carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie que tiene un potencial de desarrollo de área superficial específica comparable al carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie preparado según el documento US 6.666.953 B1, pero que evita la implementación obligatoria de ácidos de medio-fuertes a fuertes tales como ácido fosfórico.
- Este procedimiento se basa en una selección particular, inesperada de aductos, dosificados según un orden específico de etapas.
- Concretamente, este procedimiento para preparar un carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie en un entorno acuoso comprende las siguientes etapas:
- a) proporcionar al menos un carbonato de calcio natural triturado (GNCC);
  - b) proporcionar al menos un ácido soluble en agua;
  - c) proporcionar CO<sub>2</sub> gaseoso;
  - d) poner en contacto dicho GNCC de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO<sub>2</sub> de la etapa c);
- caracterizado porque:
- (i) dicho(s) ácido(s) de la etapa b) tiene(n) cada uno un pK<sub>a</sub> de más de 2,5 y menos de o igual a 7, cuando se mide a 20°C, asociado con la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente formado con la pérdida de este primer hidrógeno disponible que puede formar sales de calcio solubles en agua, y en el que dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua se selecciona(n) del grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico y mezclas de los mismos;
  - (ii) tras poner en contacto dicho(s) ácido(s) con dicho GNCC, se proporciona adicionalmente al menos una sal soluble en agua, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un pK<sub>a</sub> de más de 7, cuando se mide a 20°C, asociado con la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de sal puede formar sales de calcio insolubles en agua,
  - (iii) dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua se dosifica(n) en una cantidad total correspondiente a desde  $3 \times 10^{-4}$  hasta  $10 \times 10^{-4}$  mol de átomos de hidrógeno en el ácido/m<sup>2</sup> de GNCC proporcionado en la etapa a).
- Cuando la técnica anterior hace referencia a poner en contacto carbonato de calcio con un ácido débil, es con vistas a un objetivo totalmente diferente y según procedimientos que difieren fundamentalmente del procedimiento de la presente invención.
- Notablemente, los documentos US 5.584.923, US 5.647.902, US 5.711.799, WO 97/08247 A1 y WO 98/20079 A1, respectivamente, describen carbonatos de calcio que se vuelven resistentes a ácido para permitir su uso como material de carga en la preparación de papel de neutro a débilmente ácido, y un procedimiento para producir tales carbonatos de calcio resistentes a ácido. El solicitante enfatiza que la resistencia a ácido está en total contradicción con el objetivo de la presente invención, en el que el procedimiento implementa ácido para actuar sobre, y liberar, iones de calcio a partir de GNCC, que posteriormente sirven en el desarrollo del área superficial.
- El documento US 5.043.017 se refiere asimismo a carbonato de calcio, estabilizado frente a ácido mediante la adición de uno de un agente quelante de calcio y una base conjugada, tal como hexametáfosfato de sodio, seguido por la adición de un ácido, que puede ser un ácido débil. No sólo este documento se refiere, como anteriormente, al objetivo de formar carbonato de calcio resistente a ácido, sino que además destaca la importancia de alimentar el agente quelante de calcio o base conjugada al carbonato de calcio antes que el ácido débil.
- El documento WO 99/02608 A1 describe un método de producción de una suspensión espesa con alto contenido en sólidos de un carbonato de calcio precipitado resistente a ácido, en el que se trata una suspensión espesa de sólidos con un aditivo químico, tal como aluminato de sodio, con el fin de conferir resistencia a ácido al carbonato de calcio.

Por motivos de completitud, al solicitante le gustaría mencionar la solicitud de patente europea no publicada que tiene el número de solicitud 07 123 077.5, que se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie basado en PCC.

5 Por tanto, la técnica anterior parece no mencionar nada sobre métodos económicos para preparar materiales de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie con alta área superficial basados en GNCC al tiempo que se evite la implementación de ácidos de medio-fuertes a fuertes que tengan un  $pK_a$  de menos de 2,5 medido a 20°C, tales como ácido fosfórico.

10 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento de este tipo para preparar carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tal como se describe en la presente solicitud y se define en las reivindicaciones.

Por consiguiente, un objeto de la presente solicitud es una suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie que puede obtenerse mediante un procedimiento para preparar un carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie en un entorno acuoso que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar al menos un carbonato de calcio natural triturado (GNCC);

15 b) proporcionar al menos un ácido soluble en agua;

c) proporcionar  $CO_2$  gaseoso;

d) poner en contacto dicho GNCC de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho  $CO_2$  de la etapa c);

caracterizada porque:

20 (i) dicho(s) ácido(s) de la etapa b) tiene(n) cada uno un  $pK_a$  de más de 2,5 y menos de o igual a 7, cuando se mide a 20°C, asociado con la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente formado con la pérdida de este primer hidrógeno disponible que puede formar sales de calcio solubles en agua;

25 (ii) tras poner en contacto dicho(s) ácido(s) con dicho GNCC, se proporciona adicionalmente al menos una sal soluble en agua, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un  $pK_a$  de más de 7, cuando se mide a 20°C, asociado con la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de sal puede formar sales de calcio insolubles en agua,

(iii) dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua se dosifica(n) en una cantidad total correspondiente a desde  $3 \times 10^{-4}$  hasta  $10 \times 10^{-4}$  mol de átomos de hidrógeno en el ácido/ $m^2$  de GNCC proporcionado en la etapa a).

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

35 Para el fin de la presente solicitud, los materiales "insolubles en agua" se definen como materiales que, cuando se mezclan con agua desionizada y se filtran en un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,2  $\mu m$  a 20°C para recuperar el filtrado líquido, proporcionan menos de o igual a 0,1 g de material sólido recuperado tras la evaporación a de 95 a 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido. Los materiales "solubles en agua" se definen como materiales que conducen a la recuperación de más de 0,1 g de material sólido recuperado tras la evaporación a de 95 a 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido.

40 Un "ácido" en el significado de la presente invención se define como un ácido de Bronsted-Lowry, es decir, es un compuesto que proporciona iones  $H_3O^+$ . Una "sal de ácido" se define como una sal que contiene hidrógeno que está parcialmente neutralizado mediante un elemento electropositivo distinto de hidrógeno. Una "sal" se define como un compuesto iónico eléctricamente neutro formado por aniones y cationes.

45 Para el fin de la presente solicitud,  $pK_a$  es el símbolo que representa la constante de disociación de ácido asociada con un hidrógeno ionizable dado en un ácido dado, y es indicativo del grado natural de disociación de este hidrógeno a partir de este ácido en equilibrio en agua a una temperatura dada. Tales valores de  $pK_a$  pueden encontrarse en libros de texto de referencia tales como Harris, D.C. "Quantitative Chemical Analysis: 3ª Edition", 1991, W.H. Freeman & Co. (EE.UU.), ISBN 0-7167-2170-8.

Según la presente invención, un "carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie" es un material que

- comprende carbonato de calcio y una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina, de uno o más aniones de dicha sal soluble en agua según (ii) anterior. En una realización preferida, la sal de calcio insoluble se extiende desde la superficie de al menos parte del carbonato de calcio. Los iones de calcio que forman dicha sal de calcio al menos parcialmente cristalina de dicho anión se originan en gran medida a partir del material de carbonato de calcio de partida. Tales sales pueden incluir aniones  $\text{OH}^-$  y/o agua de cristalización.

Realizaciones preferidas con respecto a la etapa a)

En la etapa a) del procedimiento para preparar la suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie de la presente invención, se proporciona al menos un carbonato de calcio natural triturado (GNCC).

- 10 Preferiblemente, dicho GNCC se selecciona del grupo que consiste en mármol, creta, calcita, dolomita, cal y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, dicho GNCC de la etapa a) tiene una mediana del diámetro en peso de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ , medida según el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento.

- 15 En otra realización preferida, se proporciona GNCC en forma de una suspensión acuosa de GNCC.

En esta realización preferida, dicha suspensión tiene un pH de menos de 11, y más preferiblemente de menos de 10,5, medido según el método de medición descrito en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento.

- 20 Preferiblemente, la suspensión acuosa de carbonato de calcio tiene un contenido en sólidos de más del o igual al 10% en peso y más preferiblemente de entre el 10% en peso y el 80% en peso, basándose en el peso de la suspensión. El solicitante indica que en el caso de contenidos en sólidos muy altos, un requisito es tener suficiente agua para que se produzcan las reacciones durante y tras la etapa d). Más preferiblemente, la suspensión acuosa de carbonato de calcio tiene un contenido en sólidos en el intervalo del 16% en peso al 60% en peso, e incluso más preferiblemente en el intervalo del 16% en peso al 40% en peso, basándose en el peso de la suspensión.

- 25 La suspensión puede estabilizarse además mediante la adición de dispersantes. Pueden usarse dispersantes convencionales conocidos por el experto. El dispersante puede ser aniónico, catiónico o no iónico. Un dispersante preferido es poli(ácido acrílico).

Realizaciones preferidas con respecto a la etapa b)

- 30 La etapa b) del procedimiento para preparar la suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie de la presente invención se refiere a proporcionar al menos un ácido soluble en agua. Dicho(s) ácido(s) tiene(n) cada uno un  $\text{pK}_a$  de más de 2,5 y menos de o igual a 7, cuando se mide a 20°C, asociado con la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente formado con la pérdida de este primer hidrógeno disponible que puede formar sales de calcio solubles en agua.

En una realización preferida, dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua tiene(n) un  $\text{pK}_a$  de entre 2,6 y 5.

- 35 Dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua se selecciona(n) del grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico y mezclas de los mismos. En una realización preferida, dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua se selecciona(n) del grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, dicho ácido soluble en agua es ácido acético.

- 40 Dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua de la etapa b) se dosifica(n) en una cantidad total correspondiente a desde  $3 \times 10^{-4}$  hasta  $10 \times 10^{-4}$  mol de átomos de hidrógeno en el ácido/ $\text{m}^2$  de GNCC proporcionado en la etapa a).

- 45 Alternativamente, dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua de la etapa b) se dosifica(n) preferiblemente en una cantidad total correspondiente a del 5 al 40% en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso seco de GNCC proporcionado en la etapa a), más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a del 10 al 30% en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso seco de GNCC proporcionado en la etapa a), y lo más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a del 15 al 25% en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso seco de GNCC proporcionado en la etapa a).

Dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua de la etapa b) se proporciona(n) preferiblemente en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de ácido, determinada como el peso equivalente de ácido puro con respecto al

peso de la disolución total, correspondiente a desde el 25 hasta el 75%, y más preferiblemente a desde el 40 hasta el 60%.

Realizaciones preferidas con respecto a la etapa c)

5 Según la etapa c) del procedimiento para preparar la suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie de la presente invención, se proporciona CO<sub>2</sub> gaseoso.

El dióxido de carbono requerido puede formarse *in situ* a partir del carbonato como resultado de poner en contacto el ácido con GNCC. Alternativa o adicionalmente, el dióxido de carbono puede suministrarse desde una fuente externa.

10 Preferiblemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión acuosa a lo largo de la reacción es, en cuanto al volumen, tal que la razón (volumen de suspensión):(volumen de CO<sub>2</sub> gaseoso) es de desde 1:0,05 hasta 1:20, incluso más preferiblemente de 1:0,05 a 1:5.

Realizaciones preferidas con respecto a la etapa d)

La etapa d) del procedimiento para preparar la suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie de la presente invención se refiere a poner en contacto dicho GNCC de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO<sub>2</sub> de la etapa c).

15 Se prefiere que se añada(n) dicho(s) ácido(s), en una o más etapas, a dicho GNCC.

En el caso en el que se añade dicho GNCC a dicho(s) ácido(s), es necesario proceder añadiendo una fracción de dicho GNCC a una fracción de dicho(s) ácido(s), y repitiendo este procedimiento de adición hasta que se ha puesto en contacto la totalidad de dicho GNCC con la totalidad de dicho(s) ácido(s).

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

La adición de ácido a GNCC puede realizarse gota a gota o en una etapa. En el caso de la adición gota a gota, esta adición tiene lugar preferiblemente dentro de un periodo de tiempo de 10 minutos. Se prefiere más añadir dicho ácido en una etapa.

25 Realizaciones preferidas con respecto a la sal soluble en agua

Tras poner en contacto dicho(s) ácido(s) de la etapa b) con dicho GNCC de la etapa a) durante la etapa d), se proporciona adicionalmente al menos una sal soluble en agua, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un pK<sub>a</sub> de más de 7, cuando se mide a 20°C, asociado con la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de sal puede formar sales de calcio insolubles en agua.

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

35 El anión de dicha sal soluble en agua se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, oxalato, silicato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. En una realización más preferida, dicho anión se selecciona del grupo que consiste en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. En una realización más preferida, dicho anión se selecciona del grupo que consiste en dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos.

40 Dicho anión de dicha(s) sal(es) soluble(s) en agua se dosifica preferiblemente en una cantidad total correspondiente a al menos  $5 \times 10^{-5}$  mol de anión/m<sup>2</sup> de GNCC proporcionado en la etapa a). Más preferiblemente, dicho anión de dicha(s) sal(es) soluble(s) en agua se dosifica en una cantidad total correspondiente a de  $5 \times 10^{-5}$  a  $50 \times 10^{-5}$  mol de anión/m<sup>2</sup> de GNCC proporcionado en la etapa a), e incluso más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a de  $10 \times 10^{-5}$  a  $30 \times 10^{-5}$  mol de anión/m<sup>2</sup> de GNCC proporcionado en la etapa a).

45 La adición de sal soluble en agua puede realizarse gota a gota o en una etapa. En el caso de la adición gota a gota, esta adición tiene lugar preferiblemente dentro de un periodo de tiempo de 10 minutos. Se prefiere más añadir dicha sal en una etapa.

Entorno de reacción

La etapa d) y la adición de dicha sal soluble en agua tienen lugar preferiblemente en un reactor con agitación en condiciones de agitación tales como para desarrollar un flujo esencialmente laminar.

- 5 La etapa d) y la adición de dicha sal soluble en agua tienen lugar preferiblemente en un entorno acuoso que tiene una temperatura de más de 50°C, y preferiblemente de más de 60°C.

Producto obtenido a partir del procedimiento

- 10 Tras la adición de dicha al menos una sal soluble en agua, el pH de la suspensión acuosa, medido a 20°C, puede alcanzar habitualmente un valor de más de 6,0, preferiblemente más de 6,5, más preferiblemente más de 7,0, incluso más preferiblemente más de 7,5. En otras palabras, se obtiene un carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie como suspensión acuosa que tiene un pH de más de 6,0, preferiblemente más de 6,5, más preferiblemente más de 7,0, incluso más preferiblemente más de 7,5. Si se deja que la suspensión acuosa alcance el equilibrio, el pH es habitualmente de más de 7. Puede ajustarse un pH de más de 6,0 sin la adición de una base cuando se continúa la agitación de la suspensión acuosa durante un periodo de tiempo suficiente, preferiblemente de 1 hora a 10 horas, más preferiblemente de 1 a 5 horas.

- 15 Alternativamente, antes de alcanzar un estado de equilibrio, que se produce a un pH de más de 7, el pH de la suspensión acuosa puede aumentarse a un valor de más de 6 añadiendo una base tras el tratamiento con dióxido de carbono. Puede usarse cualquier base convencional tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

- 20 La suspensión de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie obtenida puede concentrarse, opcionalmente hasta el punto de obtener un producto de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie seco. Si se elimina el agua de la suspensión acuosa descrita anteriormente, el carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie sólido obtenido (es decir que contiene suficientemente poca agua como para que no esté en forma fluida, o incluso nada de agua) puede estar en forma de una torta, gránulos o un polvo. Este producto sólido puede tratarse adicionalmente con ácidos grasos u otros agentes hidrofobizantes/oleofilizantes. Este producto sólido puede lavarse con agua.

- 25 Por tanto, se obtiene una suspensión de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie, en la que dicho carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie comprende una sal de calcio insoluble, preferiblemente al menos parcialmente cristalina, de anión/aniones de dicha al menos una sal soluble en agua, que se extiende preferiblemente desde la superficie de al menos parte del carbonato de calcio; proporcionado en la etapa a).

- 30 En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie de la invención tiene un área superficial específica de más de 20 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo de 20 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente más de 30 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo de 30 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g e incluso más preferiblemente más de 80 m<sup>2</sup>/g, medida según el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación.

- 35 En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tiene un área superficial BET específica dentro del intervalo de 20 a 150 m<sup>2</sup>/g o de 30 a 200 m<sup>2</sup>/g y una mediana del diámetro de grano dentro del intervalo de 0,1 a 50 µm.

- 40 Además, se prefiere que el carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tenga una mediana del diámetro de grano de desde 0,1 hasta 50 µm, preferiblemente de desde 1 hasta 25 µm, más preferiblemente de desde 3 hasta 15 µm, incluso más preferiblemente de desde 5 hasta 12 µm medida según el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación.

- 45 Preferiblemente, el carbonato de calcio natural tratado mediante reacción en superficie tiene una porosidad intraparticular dentro del intervalo del 20% en volumen al 40% en volumen, medida mediante porosimetría de mercurio. La porosidad intraparticular mediante porosimetría de mercurio se determina según el siguiente protocolo: se preparan pastillas a partir de suspensiones del carbonato de calcio natural tratado mediante reacción en superficie aplicando una presión constante a la suspensión durante varias horas de tal manera que se libera agua mediante filtración a través de una membrana de filtro fina de 0,025 µm dando como resultado una pastilla compactada del pigmento. Se retiran las pastillas del aparato y se secan en un horno a 80°C durante 24 horas. Una vez secadas, se caracterizan partes individuales de cada uno de los bloques de pastilla mediante porosimetría de mercurio para determinar la porosidad y la distribución de tamaño de poro usando un porosímetro de mercurio  
50 Micromeritics Autopore IV. La presión máxima aplicada de mercurio es de 414 MPa, equivalente a un diámetro de cuello de Laplace de 0,004 µm (es decir ~ nm). Las medidas de intrusión de mercurio se corrigen para compensar la compresión de mercurio, la expansión del penetrómetro y la compresibilidad de la fase sólida de la muestra. Los poros intraparticulares tienen que distinguirse de los poros interparticulares. Para ello, tiene que confirmarse que la

estructura de la pastilla puede separarse de manera diferenciada en cuanto a la distribución de tamaño de poro, es decir de tamaño esencialmente no solapante, de tal manera que pueden distinguirse los tamaños de poros inter e intraparticulares. Se describen detalles adicionales del método de medición en Transport in Porous Media (2006) 63: 239-259.

- 5 El carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie de la invención o una suspensión espesa de dicho carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie puede usarse en papel, papel tisú, plásticos, pinturas, o como agente de liberación controlada o de tratamiento de agua.

10 El carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie de la invención se pone preferiblemente en contacto con agua que va a purificarse, por ejemplo aguas residuales industriales, agua potable, aguas residuales urbanas, aguas residuales de fábricas cerveceras, o agua en la industria del papel, mediante cualquier medio convencional conocido por el experto.

El carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie puede añadirse como una suspensión acuosa, por ejemplo la suspensión descrita anteriormente. Alternativamente, puede añadirse al agua que va a purificarse en cualquier forma sólida apropiada, por ejemplo en forma de gránulos o un polvo o en forma de una torta.

- 15 El agua puede contener impurezas orgánicas, por ejemplo resultantes de residuos humanos, materiales orgánicos, suciedad, tensioactivos así como impurezas inorgánicas, en particular impurezas de metales pesados tales como compuestos que contienen hierro o manganeso. Los componentes dañinos que pueden retirarse del agua con el procedimiento de purificación de la presente invención también incluyen microorganismos tales como bacterias, hongos, arqueas, o protistas.

- 20 Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención sin limitar su alcance.

### Ejemplos

#### Métodos de medición

Los siguientes métodos de medición se usan para evaluar los parámetros facilitados en los ejemplos y las reivindicaciones.

- 25 Área superficial específica (SSA) de un material

30 El área superficial específica se mide mediante el método BET según la norma ISO 9277 usando nitrógeno, tras el acondicionamiento de la muestra mediante calentamiento a 250°C durante un periodo de 30 minutos. Antes de tales mediciones, se filtra la muestra, se aclara y se seca a 90-100°C en un horno durante al menos 12 horas antes de descomponerse en un mortero y mano de almirez, y después se coloca en una balanza de masa a 130°C hasta que se observa un peso constante.

Distribución de tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro < X) y mediana del diámetro de grano en peso ( $d_{50}$ ) de material particulado de carbonato de calcio no tratado mediante reacción en superficie (es decir, GNCC)

- 35 La mediana del diámetro de grano en peso y la distribución másica del diámetro de grano de un material particulado, tal como GNCC, se determinan mediante el método de sedimentación, es decir un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un instrumento Sedigraph™ 5120.

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

- 40 Mediana del diámetro de grano ( $d_{50}$ ) de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie

La mediana del diámetro de grano de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie se determina usando un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000.

pH de una suspensión espesa acuosa

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

- 45 Contenido en sólidos de una suspensión espesa acuosa

El contenido en sólidos de la suspensión espesa (también conocido como “peso seco”) se determina usando un analizador de humedad HR73 comercializado por Mettler-Toledo con los siguientes ajustes: temperatura de 120°C, apagado automático 3, secado convencional, 5-20 g de suspensión espesa.

### Ejemplo 1

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

Se prepara una suspensión de carbonato de calcio añadiendo agua y creta sin dispersar (que tiene un  $d_{50}$  de 1  $\mu\text{m}$ , en la que el 90% de las partículas tienen un diámetro de menos de 2  $\mu\text{m}$  (Sedigraph)) a un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal manera que la suspensión acuosa obtenida tiene un contenido en sólidos correspondiente al 16% en peso seco con respecto al peso de la suspensión total. Posteriormente se lleva la temperatura de esta  
10 suspensión hasta, y se mantiene a, 70°C.

Con agitación a aproximadamente 1000 rpm de tal manera que se establece un flujo esencialmente laminar, se añade ácido fosfórico en forma de una disolución al 10% a la suspensión de carbonato de calcio a través de una bomba peristáltica a lo largo de un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al 10% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y aproximadamente  $3 \times 10^{-4}$  mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de  
15 GNCC. Tras esta adición, se observa que se forman burbujas de gas CO<sub>2</sub> y pasan hacia arriba a través de la suspensión.

Se agita la suspensión durante 5 minutos adicionales.

Se deja reposar la suspensión resultante durante la noche. El producto tiene un SSA = 24,0 m<sup>2</sup>/g y un  $d_{50}$  = 3,5  $\mu\text{m}$  (Malvern).

### 20 Ejemplo 2

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

Se prepara una suspensión de carbonato de calcio añadiendo agua y creta sin dispersar (que tiene un  $d_{50}$  de 3  $\mu\text{m}$ , en la que el 33% de las partículas tienen un diámetro de menos de 2  $\mu\text{m}$  (Sedigraph)) a un reactor de acero inoxidable de 100 l, de tal manera que la suspensión acuosa obtenida tiene un contenido en sólidos correspondiente al 16% en peso seco con respecto al peso de la suspensión total. Posteriormente se lleva la temperatura de esta  
25 suspensión hasta, y se mantiene a, 70°C.

Con agitación a aproximadamente 1000 rpm de tal manera que se establece un flujo esencialmente laminar, se añade ácido fosfórico en forma de una disolución al 30% a la suspensión de carbonato de calcio a través de una bomba peristáltica a lo largo de un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al 25% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y aproximadamente  $2,6 \times 10^{-4}$  mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de  
30 GNCC. Tras esta adición, se observa que se forman burbujas de gas CO<sub>2</sub> y pasan hacia arriba a través de la suspensión.

Se agita la suspensión durante 5 minutos adicionales.

Se deja reposar la suspensión resultante durante la noche. El producto tiene un SSA = 34,5 m<sup>2</sup>/g y un  $d_{50}$  = 7,9  $\mu\text{m}$  (Malvern).  
35

### Ejemplo 3

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

Se prepara una suspensión de carbonato de calcio añadiendo agua y mármol dispersado (que tiene un  $d_{50}$  de 0,7  $\mu\text{m}$ , en el que el 90% de las partículas tienen un diámetro de menos de 2  $\mu\text{m}$  (Sedigraph)) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal manera que la suspensión acuosa obtenida tiene un contenido en sólidos correspondiente al 16% en peso seco con respecto al peso de la suspensión total. Posteriormente se lleva la temperatura de esta  
40 suspensión hasta, y se mantiene a, 70°C.

Con agitación a aproximadamente 1000 rpm de tal manera que se establece un flujo esencialmente laminar, se añade ácido fosfórico en forma de una disolución al 10% a la suspensión de carbonato de calcio a través de una bomba peristáltica a lo largo de un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al 30% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y aproximadamente  $9 \times 10^{-4}$  mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de  
45 GNCC. Tras esta adición, se observa que se forman burbujas de gas CO<sub>2</sub> y pasan hacia arriba a través de la

suspensión.

Se agita la suspensión durante 5 minutos adicionales.

Se deja reposar la suspensión resultante durante la noche. El producto tiene un SSA = 35,0 m<sup>2</sup>/g y un d<sub>50</sub> = 3,9 μm (Malvern).

#### 5 Ejemplo 4

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención.

Se prepara una suspensión de carbonato de calcio añadiendo agua y creta sin dispersar (que tiene un d<sub>50</sub> de 3 μm, en la que el 33% de las partículas tienen un diámetro de menos de 2 μm (Sedigraph)) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal manera que la suspensión acuosa obtenida tiene un contenido en sólidos correspondiente al 16% en peso seco con respecto al peso de la suspensión total. Posteriormente se lleva la temperatura de esta suspensión hasta, y se mantiene a, 70°C.

Con agitación a aproximadamente 1000 rpm de tal manera que se establece un flujo esencialmente laminar, se añade ácido acético en forma de una disolución al 50% a la suspensión de carbonato de calcio a través de un embudo de decantación a lo largo de un periodo de 1 minuto en una cantidad correspondiente al 18,4% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y 3 x 10<sup>-4</sup> mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de GNCC. Tras esta adición, se observa que se forman burbujas de gas CO<sub>2</sub> y pasan hacia arriba a través de la suspensión.

Posteriormente, se añade NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O en forma de una disolución al 30% mediante una bomba peristáltica a la suspensión de carbonato de calcio a lo largo de un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al 47,8% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y 3 x 10<sup>-4</sup> mol de anión H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/m<sup>2</sup> de GNCC. Tras esta adición, se agita la suspensión durante 5 minutos adicionales.

Se deja reposar la suspensión resultante durante la noche. El producto tiene un SSA = 72,4 m<sup>2</sup>/g y un d<sub>50</sub> = 7,1 μm (Malvern).

#### Ejemplo 5

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención.

Se prepara una suspensión de carbonato de calcio añadiendo agua y mármol dispersado (que tiene un d<sub>50</sub> de 0,7 μm, en el que el 90% de las partículas tienen un diámetro de menos de 2 μm) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal manera que la suspensión acuosa obtenida tiene un contenido en sólidos correspondiente al 16% en peso seco con respecto al peso de la suspensión total. Posteriormente se lleva la temperatura de esta suspensión hasta, y se mantiene a, 70°C.

Con agitación a aproximadamente 1000 rpm de tal manera que se establece un flujo esencialmente laminar, se añade ácido acético en forma de una disolución al 50% a la suspensión de carbonato de calcio a través de un embudo de decantación a lo largo de un periodo de 1 minuto en una cantidad correspondiente al 18,4% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y 3 x 10<sup>-4</sup> mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de GNCC. Tras esta adición, se observa que se forman burbujas de gas CO<sub>2</sub> y pasan hacia arriba a través de la suspensión.

Posteriormente, se añade NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O en forma de una disolución al 30% mediante una bomba peristáltica a la suspensión espesa de carbonato de calcio a lo largo de un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al 47,8% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y 3 x 10<sup>-4</sup> mol de anión H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/m<sup>2</sup> de GNCC. Tras esta adición, se agita la suspensión durante 5 minutos adicionales.

Se deja reposar la suspensión resultante durante la noche. El producto tiene un SSA = 81,6 m<sup>2</sup>/g y un d<sub>50</sub> = 6,8 μm (Malvern).

#### Ejemplo 6

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención.

Se prepara una suspensión de carbonato de calcio añadiendo agua y creta sin dispersar (que tiene un d<sub>50</sub> de 3 μm, en la que el 33% de las partículas tienen un diámetro de menos de 2 μm (Sedigraph)) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal manera que la suspensión acuosa obtenida tiene un contenido en sólidos correspondiente al 16% en peso seco con respecto al peso de la suspensión total. Posteriormente se lleva la temperatura de esta

## ES 2 560 785 T3

suspensión hasta, y se mantiene a, 70°C.

5 Con agitación a aproximadamente 1000 rpm de tal manera que se establece un flujo esencialmente laminar, se añade ácido acético en forma de una disolución al 50% a la suspensión de carbonato de calcio a través de un embudo de decantación a lo largo de un periodo de 1 minuto en una cantidad correspondiente al 36,8% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y  $6 \times 10^{-4}$  mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de GNCC. Tras esta adición, se observa que se forman burbujas de gas CO<sub>2</sub> y pasan hacia arriba a través de la suspensión.

10 Posteriormente, se añade Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> en forma de una disolución/suspensión espesa al 30% mediante una bomba peristáltica a la suspensión de carbonato de calcio a lo largo de un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al 43,5% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio y  $3 \times 10^{-4}$  mol de anión HPO<sub>4</sub>/m<sup>2</sup> de GNCC. Tras esta adición, se agita la suspensión durante 5 minutos adicionales.

Se deja reposar la suspensión resultante durante la noche. El producto tiene un SSA = 69,6 m<sup>2</sup>/g y un d<sub>50</sub> = 7,5 μm (Malvern).

### Ejemplo 7

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la técnica anterior.

15 Se prepara una suspensión de carbonato de calcio añadiendo agua y creta sin dispersar (que tiene un d<sub>50</sub> de 3 μm, en la que el 33% de las partículas tienen un diámetro de menos de 2 μm (Sedigraph)) en un reactor de acero inoxidable de 20 l, de tal manera que la suspensión acuosa obtenida tiene un contenido en sólidos correspondiente al 16% en peso seco con respecto al peso de la suspensión total. Posteriormente se lleva la temperatura de esta suspensión hasta, y se mantiene a, 70°C.

20 Con agitación a aproximadamente 1000 rpm de tal manera que se establece un flujo esencialmente laminar, se añade ácido acético en forma de una disolución al 50% a la suspensión de carbonato de calcio a través de un embudo de decantación a lo largo de un periodo de 1 minuto en una cantidad correspondiente al 6,1% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio seco y  $1 \times 10^{-4}$  mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de GNCC. Tras esta adición, se observa que se forman burbujas de gas CO<sub>2</sub> y pasan hacia arriba a través de la suspensión.

25 Posteriormente, se añade NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O en forma de una disolución al 30% mediante una bomba peristáltica a la suspensión espesa de carbonato de calcio a lo largo de un periodo de 10 minutos en una cantidad correspondiente al 15,9% en peso con respecto al peso de carbonato de calcio y  $1 \times 10^{-4}$  mol de anión H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/m<sup>2</sup> de GNCC. Tras esta adición, se agita la suspensión durante 5 minutos adicionales.

30 Se deja reposar la suspensión resultante durante la noche. El producto tiene un SSA = 33,5 m<sup>2</sup>/g y un d<sub>50</sub> = 6,0 μm (Malvern).

Tabla 1\*\*

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Técnica anterior (PA) / invención (IN)	PA	PA	PA	IN	IN	IN	PA
Ácido	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH
TLV	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm
pK <sub>a</sub>	2,12	2,12	2,12	4,76	4,76	4,76	4,76
Cantidad de ácido añadida	$3 \times 10^{-4}$ mol	$2,6 \times 10^{-4}$ mol	$9 \times 10^{-4}$ mol	$3 \times 10^{-4}$ mol	$3 \times 10^{-4}$ mol	$6 \times 10^{-4}$ mol	$1 \times 10^{-4}$ mol
Sal soluble en agua	ninguna	ninguna	ninguna	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Cantidad de sal añadida	n/a	n/a	n/a	$3 \times 10^{-4}$ mol	$3 \times 10^{-4}$ mol	$3 \times 10^{-4}$ mol	$1 \times 10^{-4}$ mol
Átomos de H equivalente totales	$3 \times 10^{-4}$ mol	$7,7 \times 10^{-4}$ mol	$9 \times 10^{-4}$ mol	$9 \times 10^{-4}$ mol	$9 \times 10^{-4}$ mol	$9 \times 10^{-4}$ mol	$3 \times 10^{-4}$ mol

## ES 2 560 785 T3

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
añadidos***							
SSA de producto final (m <sup>2</sup> /g)	24,0	34,5	35,0	72,4	81,6	69,6	33,5
<p>** todas las cantidades de ácido se facilitan en mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de GNCC y todas las cantidades de sal se facilitan en mol de anión correspondiente/m<sup>2</sup> de GNCC</p> <p>*** átomos de hidrógeno equivalente en la totalidad de ácido y sal añadidos a GNCC en mol de hidrógeno equivalente/m<sup>2</sup> de GNCC</p>							

**REIVINDICACIONES**

1. Suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie que puede obtenerse mediante un procedimiento para preparar un carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie en un entorno acuoso, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- 5 a) proporcionar al menos un carbonato de calcio natural triturado (GNCC);
- b) proporcionar al menos un ácido soluble en agua;
- c) proporcionar CO<sub>2</sub> gaseoso;
- d) poner en contacto dicho GNCC de la etapa a) con dicho ácido de la etapa b) y con dicho CO<sub>2</sub> de la etapa c);
- caracterizada porque:
- 10 (i) dicho(s) ácido(s) de la etapa b) tiene(n) cada uno un pK<sub>a</sub> de más de 2,5 y menos de o igual a 7, cuando se mide a 20°C, asociado con la ionización de su primer hidrógeno disponible, y un anión correspondiente formado con la pérdida de este primer hidrógeno disponible que puede formar sales de calcio solubles en agua y en la que dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua se selecciona(n) del grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico y mezclas de los mismos;
- 15 (ii) tras poner en contacto dicho(s) ácido(s) con dicho GNCC, se proporciona adicionalmente al menos una sal soluble en agua, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un pK<sub>a</sub> de más de 7, cuando se mide a 20°C, asociado con la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de sal puede formar sales de calcio insolubles en agua;
- 20 (iii) dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua se dosifica(n) en una cantidad total correspondiente a desde 3 x 10<sup>-4</sup> hasta 10 x 10<sup>-4</sup> mol de átomos de hidrógeno en el ácido/m<sup>2</sup> de GNCC proporcionado en la etapa a).
2. Suspensión acuosa según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho GNCC se selecciona del grupo que consiste en mármol, creta, calcita, dolomita, cal y mezclas de los mismos.
3. Suspensión acuosa según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque dicho GNCC de la etapa a) tiene una mediana del diámetro en peso de 0,01 a 10 µm, y más preferiblemente de 0,5 a 2 µm.
- 25 4. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque dicho GNCC se proporciona en forma de una suspensión acuosa de GNCC.
5. Suspensión acuosa según la reivindicación 4, caracterizada porque dicha suspensión tiene un pH de menos de 11, y más preferiblemente de menos de 10,5.
- 30 6. Suspensión acuosa según la reivindicación 4 ó 5, caracterizada porque dicha suspensión tiene un contenido en sólidos de más del o igual al 10% en peso, preferiblemente de entre el 10% en peso y el 80% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 16% en peso al 60% en peso, e incluso más preferiblemente en el intervalo del 16% en peso al 40% en peso, basándose en el peso de la suspensión.
7. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada porque dicha suspensión se estabiliza mediante la adición de dispersantes.
- 35 8. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua de la etapa b) tiene(n) un pK<sub>a</sub> de entre 2,6 y 5.
9. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua se selecciona(n) del grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico y mezclas de los mismos, y preferiblemente es ácido acético.
- 40 10. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua de la etapa b) se dosifica(n) en una cantidad total correspondiente a del 5 al 40% en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso seco de GNCC proporcionado en la etapa a), más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a del 10 al 30% en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso seco de GNCC proporcionado en la etapa a), y lo más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a del 15 al 25%
- 45 en peso de ácido puro equivalente basándose en el peso seco de GNCC proporcionado en la etapa a).

11. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque dicho(s) ácido(s) soluble(s) en agua de la etapa b) se proporciona(n) en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de ácido, determinada como el peso equivalente de ácido puro con respecto al peso de la disolución total, correspondiente a desde el 25 hasta el 75%, y más preferiblemente a desde el 40 hasta el 60%.
- 5 12. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque durante la etapa d), dicho(s) ácido(s) de la etapa b) se añade(n), en una o más etapas, preferiblemente en una etapa, a dicho GNCC.
13. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque el catión de dicha sal soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en potasio, sodio, litio y mezclas de los mismos, y más preferiblemente es sodio.
- 10 14. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque el anión de dicha sal soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, oxalato, silicato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos, y lo más preferiblemente del grupo que consiste en dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos.
- 15 15. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque el anión de dicha(s) sal(es) soluble(s) en agua se dosifica en una cantidad total correspondiente a al menos  $5 \times 10^{-5}$  mol de anión/m<sup>2</sup> de GNCC proporcionado en la etapa a), preferiblemente en una cantidad total correspondiente a de  $5 \times 10^{-5}$  a  $50 \times 10^{-5}$  mol de anión/m<sup>2</sup> de GNCC proporcionado en la etapa a), y más preferiblemente en una cantidad total correspondiente a de  $10 \times 10^{-5}$  a  $30 \times 10^{-5}$  mol de anión/m<sup>2</sup> de GNCC proporcionado en la etapa a).
- 20 16. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque dicha(s) sal(es) soluble(s) en agua se añade(n) en una etapa.
17. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque la etapa d) y la adición de dicha sal soluble en agua tienen lugar preferiblemente en un reactor con agitación en condiciones de agitación tales como desarrollar un flujo esencialmente laminar.
- 25 18. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada porque la etapa d) y la adición de dicha sal soluble en agua tienen lugar preferiblemente en un entorno acuoso que tiene una temperatura de más de 50°C, y preferiblemente de más de 60°C.
19. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada porque la suspensión acuosa se concentra tras la etapa d).
- 30 20. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada porque el pH de la suspensión acuosa, medido a 20°C, es de más de 6,0, preferiblemente más de 6,5, más preferiblemente más de 7,0, incluso más preferiblemente más de 7,5.
- 35 21. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada porque dicho carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tiene un área superficial específica de más de 20 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de más de 30 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente de más de 80 m<sup>2</sup>/g.
22. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada porque dicho carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tiene un área superficial específica dentro del intervalo de 20 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, y preferiblemente dentro del intervalo de 30 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g.
- 40 23. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada porque dicho carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tiene un área superficial específica dentro del intervalo de 20 a 150 m<sup>2</sup>/g o de 30 a 200 m<sup>2</sup>/g y una mediana del diámetro de grano dentro del intervalo de 0,1 a 50 µm.
- 45 24. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizada porque dicho carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tiene una mediana del diámetro de grano de desde 0,1 hasta 50 µm, preferiblemente de desde 1 hasta 25 µm, más preferiblemente de desde 3 hasta 15 µm, e incluso más preferiblemente de desde 5 hasta 12 µm.
25. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizada porque dicho carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tiene una porosidad intraparticular dentro del intervalo del 20% en volumen al 40% en volumen, medida mediante porosimetría de mercurio.

26. Carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie sólido obtenido mediante secado de la suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

5 27. Carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tratado obtenido mediante tratamiento del carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie sólido según la reivindicación 26 con ácidos grasos u otros agentes hidrofobizantes/oleofilizantes.

28. Uso del carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie de la suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, el carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie sólido según la reivindicación 26, o el carbonato de calcio tratado mediante reacción en superficie tratado según la reivindicación 27, en papel, papel tisú, plásticos, pinturas, o como agente de liberación controlada o de tratamiento de agua.