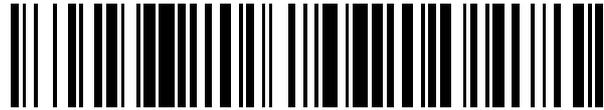


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 812**

51 Int. Cl.:

**B01F 17/36** (2006.01)

**C09C 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2008 E 08788997 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2195109**

54 Título: **Utilización de ácido fosfórico para reducir la cantidad de dispersante libre, en un procedimiento de concentración de carbonato de calcio en agua**

30 Prioridad:

**28.09.2007 FR 0706806**

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

**29.03.2016**

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S. (100.0%)  
35, RUE AMPÈRE  
69730 GENAY, FR**

72 Inventor/es:

**JACQUEMET, CHRISTIAN y  
MONGOIN, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

**ES 2 564 812 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

**5 Utilización de ácido fosfórico para reducir la cantidad de dispersante libre, en un procedimiento de concentración de carbonato de calcio en agua**

10 El carbonato de calcio se transporta preferentemente en forma de suspensión o dispersión acuosa, que resulta más fácil de manipular y sobre todo de bombear, a diferencia del polvo. Uno de los objetivos del experto en la materia es suministrar la mayor cantidad posible de materia mineral (sin por ello incrementar demasiado la viscosidad del medio), es decir, aumentar el extracto seco de la dispersión o de la suspensión acuosa: este extracto seco corresponde al peso seco de materia mineral respecto del peso total de dicha dispersión o suspensión. Este extracto seco se consigue aumentar a través de una fase de concentración, que corresponde a la evaporación del agua mediante métodos mecánicos y/o térmicos.

20 En el caso del carbonato de calcio, esta etapa de concentración permite pasar de un extracto seco de partida como máximo igual al 50% a un extracto seco final al menos igual al 60%, y en algunos casos superior al 70%, e incluso del 72%. Entonces es necesario añadir un agente dispersante, cuya función consiste en estabilizar en el agua las partículas de carbonato de calcio, de alta concentración, sin por ello aumentar la viscosidad del medio de forma demasiado importante. Tales agentes dispersantes son conocidos desde hace muchos años, y son en su mayoría homopolímeros y copolímeros del ácido acrílico.

25 Cuando el agente dispersante de naturaleza acrílica es introducido durante la etapa de concentración precitada, actúa adsorbiendo más o menos en la superficie del carbonato de calcio, y conduce a una estabilización de las partículas minerales mediante mecanismos electrostáticos. Dada la composición de este dispersante acrílico, esta adsorción nunca es total, por lo general, de modo que una cantidad determinada de dispersante acrílico no adsorbido permanece en fase acuosa: será denominada mediante la expresión de "dispersante libre". Ahora bien, en la fabricación de salsas de estucado para papel (la cual constituye una de las principales aplicaciones del carbonato de calcio), esta fracción de dispersante libre es el origen de un problema importante: la degradación de la imprimibilidad del papel estucado.

35 De hecho, las dispersiones y suspensiones acuosas de carbonato de calcio concentradas entran directamente en la fabricación de las salsas de estucado que, más tarde, sirven para estucar la hoja de papel mediante la aplicación en ésta. Entonces encontramos en la fase acuosa de dicha salsa de estucado la fracción de dispersante libre no adsorbida en la superficie del carbonato de calcio. Tras la aplicación en la hoja de papel, la salsa de estucado atraviesa una etapa de secado: el dispersante libre que es hidrófilo, arrastrado por el agua, migra del núcleo del estuco hacia la superficie del papel estucado. Este fenómeno es el origen de una modificación parcial de la energía de superficie del papel estucado: así se degrada la imprimibilidad del papel estucado. Con el fin de limitar este efecto, el experto en la materia trata de minimizar la cantidad de dispersante libre contenido en las dispersiones y suspensiones acuosas de carbonato de calcio.

45 Para tratar de resolver este problema, y a la vez permitir la concentración de dispersiones y suspensiones acuosas de carbonato de calcio en presencia de un dispersante acrílico, de una concentración como máximo igual al 50% a una concentración al menos igual al 60%, confiriéndoles una viscosidad satisfactoria, la Solicitante ha creado la utilización en dicho procedimiento de una solución de ácido fosfórico. Entonces se demuestra que obteniendo un extracto seco y una viscosidad al menos iguales a los obtenidos para la misma dispersión o suspensión que no contenga ácido fosfórico, se consigue reducir de manera muy significativa la fracción de dispersante acrílico libre en fase acuosa. Así se contribuye a mejorar la imprimibilidad del papel.

50 Dicha utilización del ácido fosfórico es, según nuestro conocimiento, totalmente novedosa y especialmente inventiva, pues este compuesto era utilizado hasta ahora de forma rutinaria por el experto en la materia en suspensiones acuosas de materias minerales, con la única función de amortiguador: nada captaba la atención del experto en la materia sobre este compuesto, como una materia susceptible de reducir la cantidad de dispersante libre contenido en las dispersiones y suspensiones acuosas de carbonato de calcio concentradas. En este sentido, existe toda un área de la técnica dedicada a la fabricación de partículas de carbonato de calcio denominadas "resistentes a los ácidos", consistiendo dichos procedimientos en introducir en el medio acuoso que contiene la materia mineral un agente quelante, así como un ácido débil que es generalmente ácido fosfórico.

60 Este procedimiento se describe en muchas patentes (US 5 043 017, US 5 156 719, WO 98/29601, WO 97/41302) y en la publicación "*Neutral groundwood papers: practical and chemical aspects*" (International Paper and Coatings Chemistry Symposium, 5th, Montreal, QC, Canadá, 16-19 de junio de 2003, Editor: Pulp and Paper Technical Association of Canada, Montreal, Quebec), de donde resulta que la función del ácido fosfórico es estabilizar el pH.

65 Además, no hay que confundir desde un punto de vista químico el ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), y los compuestos

fosfatados condensados por otra parte, entre los que distinguimos los ciclofosfatos, los polifosfatos y los fosfatos ramificados inorgánicos o superfosfatos, según el documento *"The Chemical Structure and Properties of Condensed Inorganic Phosphates"* (The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates, I.S. Kulaev, V.M. Vagabov, T.V. Kulakovskaya, 2004 John Wiley & Sons, Ltd ISBN 0-470-85810-9). Estos últimos son moléculas que resultan de la condensación de varias moléculas fosfatadas entre sí, las más conocidas de las cuales son el tripolifosfato (TPP), el pirofosfato y el hexametrafosfato (HMP).

Además de la diferencia química, el estado de la técnica relativo a los distintos procedimientos de fabricación de carbonato de calcio en medio acuoso establece una distinción muy clara entre el ácido fosfórico y los compuestos condensados fosfatados. Hasta hoy, y tal como se indica en los documentos precitados, el primero era conocido ante todo como agente estabilizador del pH de las dispersiones y suspensiones acuosas que contienen carbonato de calcio, y los segundos, como agentes dispersantes de esta materia mineral en el agua en combinación con dispersantes acrílicos, como se presenta en los documentos siguientes.

Desde hace muchos años, se utilizan, en efecto, diversas combinaciones entre un dispersante acrílico y otro dispersante a base de fosfatos condensados o de sus sales para dispersar un carbonato de calcio en agua. Es el caso del pirofosfato de sodio en asociación con un homopolímero del ácido (met)acrílico (US 3 661 610), del hexametrafosfato de sodio con un homopolímero del ácido (met)acrílico (JP 62-279834), o incluso del pirofosfato de sodio y del polifosfato de sodio con un poliacrilato de sodio (CN 1 884 085). En cada uno de estos documentos, el compuesto fosfatado condensado hidrosoluble se presenta como un agente dispersante que, en combinación con el polímero acrílico, contribuye a estabilizar el carbonato de calcio en agua, sin por ello alterar mucho la viscosidad del medio.

De forma evidente, enseguida nos dimos cuenta de que estos compuestos fosfatados condensados, cuando se utilizaban con un dispersante acrílico, permitían reducir la cantidad del polímero acrílico utilizado: el añadido del segundo dispersante (fosfatado) sirve simplemente para paliar el que se haya reducido la cantidad del primer dispersante (acrílico). Ese es el objeto del documento EP 0 839 956 (combinación de un copolímero acrílico / acrilamida con un compuesto fosfatado condensado hidrosoluble de tipo hexametrafosfato de sodio) y del documento WO 2006/081501 (combinación de un dispersante aniónico y un dispersante condensado fosfatado como el tripolifosfato, el hexametrafosfato o el tripolifosfato de sodio, o incluso el tetrasodio pirofosfato).

En relación con estos 2 últimos documentos, es importante precisar varias cosas. En primer lugar, que el ácido fosfórico no está contemplado en el objeto de estas patentes; de hecho, los autores del documento WO 2006/081501 indican que el ácido fosfórico puede ser utilizado como agente que permite controlar el pH ([020]). Se trata de la función conocida desde hace muchos años para este compuesto, y que los autores de este documento distinguen, por lo tanto, de los dispersantes fosfatados condensados contemplados en sus reivindicaciones. Además, para reforzar su demostración, la Solicitante ha decidido probar la solución propuesta en estos 2 documentos, a saber, la combinación de un dispersante acrílico con un compuesto fosfatado condensado hidrosoluble que es el hexametrafosfato de sodio (citado como uno de los compuestos preferidos en estos 2 documentos). Los ensayos demuestran que la cantidad de dispersante libre es entonces más importante en presencia del compuesto fosfatado condensado hidrosoluble. Esto confirma que las soluciones presentadas en estos documentos no permiten resolver el problema técnico de reducción de la tasa de dispersante libre.

Sin ánimo de vincularse con ninguna teoría, la Solicitante piensa que el ácido fosfórico, cuando se pone en contacto con el carbonato de calcio mediante la introducción en la dispersión o la suspensión acuosa, desarrolla una fuerte reactividad en relación con las partículas minerales. Entonces se produce una modificación de la superficie del carbonato de calcio por reacción con ayuda del ácido fosfórico, y una creación de sitios de alta energía: así se prepara la superficie del mineral transformado para una mejor adsorción del homopolímero y/o del copolímero del ácido (met)acrílico. La cantidad de dispersante acrílico no adsorbida (y, por tanto, presente de forma libre en fase acuosa) se ve así reducida.

En nuestro conocimiento, sólo existe un único documento que permita resolver el mismo problema técnico que el que es objeto de la presente Solicitud y que, en este sentido, debería tomarse como el estado de la técnica más próximo en un análisis de patentabilidad del tipo problema-solución. Se trata del documento EP 1 347 835 que se basa en la aplicación de homo- y co-polímeros del ácido (met)acrílico parcialmente ácidos, cuyo índice de neutralización hemos optimizado mediante un agente monofuncional y un agente bifuncional. Sin quitarle a esta solución su carácter inventivo, esta última es, no obstante, limitada en la elección de homo- y co-polímeros del ácido (met)acrílico particulares por su neutralización; ahora bien, la presente invención se aplica a uno cualquiera de estos polímeros acrílicos, independientemente de su neutralización.

Además, el primer objeto de la presente invención reside en la utilización del ácido fosfórico, en un procedimiento de concentración de una dispersión o de una suspensión acuosa de carbonato de calcio en presencia de al menos un dispersante acrílico, como agente que permita reducir la cantidad de dispersante libre.

Esta utilización se caracteriza además por que se utiliza de un 0,05% a un 1%, preferentemente de un 0,1% a un

0,6% en peso seco de ácido fosfórico, respecto del peso seco de carbonato de calcio.

Esta utilización se caracteriza además por que se utiliza de un 0,05% a un 1%, preferentemente de un 0,1% a un 0,6% en peso seco del dispersante acrílico, respecto del peso seco de carbonato de calcio.

5 Esta utilización se caracteriza también por que el dispersante acrílico y el ácido fosfórico son introducidos en la dispersión o la suspensión acuosa de carbonato de calcio, antes y/o durante la etapa de concentración.

10 Por ejemplo, el ácido fosfórico puede introducirse durante una etapa de molienda en medio acuoso del carbonato de calcio, realizándose esta etapa antes de la etapa de concentración precitada.

Esta utilización se caracteriza también por que el ácido fosfórico es introducido en la dispersión o la suspensión acuosa de carbonato de calcio antes y/o a la vez que el dispersante acrílico.

15 Esta utilización se caracteriza también por que el dispersante acrílico consiste en al menos un homopolímero del ácido (met)acrílico y/o al menos un copolímero del ácido (met)acrílico con otro monómero.

20 Esta utilización se caracteriza también por que el carbonato de calcio es elegido entre un carbonato de calcio natural, sintético y sus mezclas, preferentemente un carbonato de calcio natural, muy preferentemente un carbonato de calcio natural escogido entre mármol, tiza, caliza, calcita y sus mezclas.

25 Esta utilización se caracteriza también por que el contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio de la dispersión o de la suspensión acuosa es como máximo igual al 50% de su peso total, su contenido final en peso seco de carbonato de calcio tras la concentración es de al menos un 60%, preferentemente un 70%, muy preferentemente un 72% de su peso total.

30 Según una primera variante, esta utilización se caracteriza por que tiene lugar en un procedimiento de concentración de una suspensión acuosa de carbonato de calcio, previamente obtenida mediante molienda sin agente de molienda, y con un contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio como máximo igual al 30% de su peso total.

35 Según una segunda variante, esta utilización se caracteriza por que tiene lugar en un procedimiento de concentración de una suspensión acuosa de carbonato de calcio, previamente obtenida mediante molienda en presencia de un agente de molienda, y con un contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio como máximo igual al 50% de su peso total, y al menos igual al 30% de su peso total.

40 Esta utilización se caracteriza además por que la concentración de la dispersión o de la suspensión acuosa de carbonato de calcio se realiza mediante métodos mecánicos y/o térmicos. Sin embargo, el experto en la materia podrá emplear cualquier otra técnica de su elección, con el fin de proceder a una eliminación parcial del agua y, por lo tanto, a un aumento de la concentración de carbonato de calcio en el medio.

45 El segundo objeto de la invención consiste en una dispersión o una suspensión acuosa de carbonato de calcio, que contiene al menos un dispersante acrílico, un agente reductor de la cantidad de dispersante libre que consiste en ácido fosfórico, y se caracteriza por que presenta un índice de dispersante libre, medido por el método TOC, inferior al 40%, preferentemente al 30%, y muy preferentemente al 12%, y su contenido en peso seco de carbonato de calcio es al menos igual al 60%, preferentemente al 70%, muy preferentemente al 72% de su peso total.

En la introducción de los ensayos se ofrece una descripción muy detallada de dicho método TOC.

50 Esta dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio se caracteriza también por que contiene de un 0,05% a un 1%, preferentemente de un 0,1% a un 0,6% en peso seco de ácido fosfórico, respecto del peso seco de carbonato de calcio.

55 Esta dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio se caracteriza también por que contiene de un 0,05% a un 1%, preferentemente de un 0,1% a un 0,6% en peso seco de dispersante acrílico, respecto del peso seco de carbonato de calcio.

60 Esta dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio se caracteriza también por que el dispersante acrílico consiste en al menos un homopolímero del ácido (met)acrílico y/o al menos un copolímero del ácido (met)acrílico con otro monómero.

65 Esta dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio se caracteriza también por que el carbonato de calcio es elegido entre un carbonato de calcio natural, sintético y sus mezclas, preferentemente un carbonato de calcio natural, muy preferentemente un carbonato de calcio natural escogido entre mármol, tiza, caliza, calcita y sus mezclas.

Esta dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio se caracteriza también por que su contenido en peso seco de carbonato de calcio es al menos igual al 60%, preferentemente al 70%, muy preferentemente al 72% de su peso total.

5

## EJEMPLOS

En todos los ensayos, la cantidad de dispersante acrílico contenida en la fase acuosa de las dispersiones y suspensiones de carbonato de calcio, también llamada cantidad de dispersante libre, es medida mediante el método descrito a continuación, denominado en la presente solicitud "método TOC".

10

Se empieza por determinar el valor TOC 1. Este valor es medido en una solución acuosa de polímero acrílico que no contiene carbonato de calcio. Las concentraciones en polímero acrílico son idénticas a las elegidas para las experiencias de concentración de la dispersión o la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

15

La cantidad de polímero acrílico presente en la dispersión o la suspensión acuosa de carbonato de calcio tras la concentración de ésta, es medida tras la filtración de dicha dispersión o suspensión de carbonato de calcio, con ayuda del mismo medidor de TOC. Se obtiene el valor TOC 2.

20

La cantidad de dispersante libre contenido en la fase acuosa de la dispersión o de la suspensión de carbonato de calcio tras la concentración de ésta, viene dada por la relación:

$$\% \text{ de dispersante libre} = \frac{\text{TOC2}}{\text{TOC1}} \times 100$$

25

A efectos prácticos, la dispersión o la suspensión acuosa de carbonato de calcio probada es primero filtrada con un filtro prensa "API Fluid Loss Measurement" de la empresa BAROID™, equipado con un papel filtro de 90 mm de diámetro (Whatman nº 50) y un tamiz metálico.

30

La filtración se realiza a una presión de 100 psi (7 bares). El filtrado obtenido es entonces filtrado de nuevo en un filtro Millipore™ de porosidad 0,45 µm.

Las aguas así obtenidas son analizadas con ayuda de un medidor TOC térmico TOC-VCSH comercializado por la empresa SHIMADZU™ y calibrado con una solución de hidrogenofalato de potasio.

35

### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la utilización según la invención de ácido fosfórico, como agente reductor de la cantidad de dispersante libre, cuando se concentra una suspensión acuosa de un carbonato de calcio natural, que es un mármol de Noruega.

40

Este ejemplo ilustra particularmente la utilización de un dispersante acrílico D1 que es:

- un homopolímero del ácido acrílico,
- del que el 70% en mol de los sitios carboxílicos son neutralizados por la sosa y el 30% en mol de los sitios carboxílicos son neutralizados por la cal,
- y de peso molecular medio en masa igual a 5.500 g/mol (determinado según el método descrito en el documento WO 2007/069037).

50

Este ejemplo ilustra también la variante de la invención bien conocida por el experto en la materia en el que la suspensión inicial de carbonato de calcio es producto de una etapa de molienda, sin agente dispersante. Su contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio es igual al 15% de su peso total y contiene un 73% y un 96% en peso de partículas cuyo diámetro es inferior a 1 µm y 2 µm respectivamente, medido con un Sedigraph™ 5100 comercializado por la empresa MICROMERITICS™.

55

En toda la presente solicitud, el experto en la materia podrá consultar el documento EP 1 294 476 que establece las condiciones estándar de dicha molienda.

Para cada uno de los ensayos nº 1 a 3, la concentración de la suspensión acuosa de carbonato de calcio se realiza a partir de una placa térmica con una potencia de 0,5 KWatt.

60

### Ensayo nº 1

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un 0,5% en peso seco del dispersante D1, introducido en la

65

suspensión antes de la etapa de concentración.

Ensayo nº 2

5 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un 0,5% en peso seco del dispersante D1, y un 0,5% en peso seco de un dispersante fosfatado condensado hidrosoluble que es el hexametáfosfato de sodio (compuesto preferido en los documentos EP 0 839 956 y WO 2006/081501), introduciéndose el hexametáfosfato de sodio en primer lugar y el dispersante D1 en segundo lugar, todo ello antes de la etapa de concentración.

10 Ensayo nº 3

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un 0,5% en peso seco del dispersante D1, y un 0,5% en peso seco de ácido fosfórico, introduciéndose el ácido fosfórico en primer lugar y el dispersante D1 en segundo lugar, todo ello antes de la etapa de concentración.

15 Para cada uno de los ensayos, se determina el extracto seco final de cada suspensión, así como sus viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 rpm (anotadas como  $\mu_{10}$  y  $\mu_{100}$ ) y el porcentaje de dispersante libre (véase la tabla 1).

**Tabla 1**

20

Ensayo nº	1	2	3
Técnica Anterior (TA) / Invento (IN)	TA	TA	IN
Extracto seco (%)	62,0	67,3	67,5
$\mu_{10}$ (mPa.s)	15 240	1 040	140
$\mu_{100}$ (mPa.s)	2 520	330	140
Dispersante libre (%)	60,1	78,6	32,5

25 Según el ensayo nº 1, no se ha conseguido aumentar el extracto seco de la suspensión acuosa de carbonato de calcio a más de un 62%. Además, se observa que las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 rpm son muy altas, lo que hace la suspensión correspondiente relativamente viscosa, y difícil de manipular.

30 Según el ensayo nº 2, se ha conseguido aumentar el extracto seco de la suspensión acuosa de carbonato de calcio a un valor superior al 67%, obteniendo valores de viscosidad más bajos y, por lo tanto, aceptables. Sin embargo, se ha incrementado mucho la cantidad de dispersante libre en fase acuosa: dicha suspensión degradará la imprimibilidad del papel estucado a partir de una salsa de estucado realizada con esta suspensión acuosa de carbonato de calcio.

35 Según el ensayo nº 3, se han obtenido los mejores resultados, tanto en cuanto a extracto seco (el valor más alto) como en cuanto a viscosidades (los valores más bajos). Además, dado que la cantidad de dispersante libre se ha reducido considerablemente respecto de los ensayos que ilustran la técnica anterior: en este caso, se contribuye a no degradar la imprimibilidad del papel estucado en la aplicación final.

**Ejemplo 2**

40 Este ejemplo ilustra la utilización según la invención de ácido fosfórico, como agente que reduce la cantidad de dispersante acrílico libre, cuando se concentra una suspensión acuosa de un carbonato de calcio natural, que es un mármol de Noruega.

Este ejemplo ilustra particularmente la utilización de un dispersante acrílico D2 que es:

- 45
- un homopolímero del ácido acrílico,
  - totalmente neutralizado por la sosa,
  - y de peso molecular en masa igual a 11.000 g/mol (determinado según el método descrito en el documento WO 2007/069037).

50 Este ejemplo ilustra también la variante de la invención bien conocida por el experto en la materia en la que la suspensión inicial de carbonato de calcio es producto de una etapa de molienda, sin agente dispersante. Su contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio es igual al 25% de su peso total y contiene un 62% y un 92,5%

en peso de partículas cuyo diámetro es inferior a 1 µm y 2 µm respectivamente, medido con un Sedigraph™ 5100 comercializado por la empresa MICROMERITICS™.

5 Para cada uno de los ensayos nº 4 a 6, la concentración de la suspensión acuosa de carbonato de calcio se realiza a partir de una placa térmica con una potencia de 0,5 KWatt.

Ensayo nº 4

10 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un 0,30% en peso seco del dispersante D2, introducido en la suspensión antes de la etapa de concentración.

Ensayo nº 5

15 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un 0,30% en peso seco del dispersante D2, y un 0,1% en peso seco de un dispersante fosfatado condensado hidrosoluble que es el hexametáfosfato de sodio (compuesto preferido en los documentos EP 0 839 956 y WO 2006/081501), introduciéndose estos dos productos a la vez en la suspensión antes de la etapa de concentración.

Ensayo nº 6

20 Este ensayo ilustra la invención y utiliza un 0,30% en peso seco del dispersante D2, y un 0,1% en peso seco de ácido fosfórico, introduciéndose estos dos productos a la vez en la suspensión antes de la etapa de concentración. Para cada uno de los ensayos, se determina el extracto seco final de cada suspensión, así como sus viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 rpm (anotadas como µ10 y µ100) y el porcentaje de dispersante libre (véase la tabla 2).

25

**Tabla 2**

Ensayo nº	4	5	6
Técnica Anterior (TA) / Invento (IN)	TA	TA	IN
Extracto seco (%)	65,5	67,0	67,5
µ10 (mPa.s)	17 800	15 700	9 200
µ100 (mPa.s)	2 680	2 350	1 400
Dispersante libre (%)	41,0	45,7	35,1

30 Como para el ejemplo 1, se observa que los mejores resultados se obtienen cuando se utiliza ácido fosfórico. Según el ensayo nº 6, se obtiene, en efecto, el extracto seco más alto y las viscosidades más bajas, minimizando la tasa de dispersante libre. Se demuestra también que el hexametáfosfato de sodio provoca un aumento de esta tasa, y, por lo tanto, no conviene para la presente invención.

35 **Ejemplo 3**

Este ejemplo ilustra la utilización según la invención de ácido fosfórico, como agente que reduce la cantidad de dispersante libre, cuando se concentra una suspensión acuosa de un carbonato de calcio natural, que es un mármol de Noruega.

40

Este ejemplo ilustra particularmente la utilización de un dispersante acrílico D3 que es:

- un copolímero del ácido acrílico y del anhídrico maleico (en un ratio másico de 70 / 30),
- totalmente neutralizado por la sosa,
- y de peso molecular en masa igual a 15.600 g/mol (determinado según el método descrito en el documento WO 2007/069037).

45

Este ejemplo ilustra también la variante de la invención bien conocida por el experto en la materia en la que la suspensión inicial de carbonato de calcio es producto de una etapa de molienda, sin agente dispersante. Su contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio es igual al 15% de su peso total y contiene un 73% y un 96% en peso de partículas cuyo diámetro es inferior a 1 µm y 2 µm respectivamente, medido con un Sedigraph™ 5100 comercializado por la empresa MICROMERITICS™.

50

Para cada uno de los ensayos nº 7 y 8, se realiza la concentración de la suspensión acuosa de carbonato de calcio a

partir de un evaporador EPCON™.

Ensayo nº 7

5 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un 0,6% en peso seco del dispersante D3, introducido en la suspensión antes de la etapa de concentración.

Ensayo nº 8

10 Este ensayo ilustra la invención y utiliza un 0,6% en peso seco del dispersante D3, y un 0,26% en peso seco de ácido fosfórico, introduciéndose estos dos productos a la vez en la suspensión antes de la etapa de concentración. Para cada uno de los ensayos, se determina el extracto seco final de cada suspensión, así como sus viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 rpm (anotadas como  $\mu 10$  y  $\mu 100$ ) y el porcentaje de dispersante libre (véase la tabla 3).

15

**Tabla 3**

Ensayo nº	7	8
Técnica Anterior (TA) / Invento (IN)	TA	IN
Extracto seco (%)	65,6	72,1
$\mu 10$ (mPa.s)	910	180
$\mu 100$ (mPa.s)	540	180
Dispersante libre (%)	35,8	17,5

20 Se observa que la utilización de ácido fosfórico según el ensayo nº 8 ha permitido aumentar el extracto seco y reducir las viscosidades de la suspensión, haciendo que se reduzca drásticamente la tasa de dispersante acrílico libre en fase acuosa.

**Ejemplo 5**

25

Este ejemplo ilustra la utilización según la invención de ácido fosfórico, como agente reductor de la cantidad de dispersante libre, cuando se concentra una suspensión acuosa de un carbonato de calcio natural, que es un mármol de Italia.

30

Este ejemplo ilustra, en una etapa de concentración posterior, la utilización de un dispersante acrílico D4 que es:

- un homopolímero del ácido acrílico,
- del que un 45% en mol de los sitios carboxílicos son neutralizados por la sosa, permaneciendo el resto al 100% en forma no neutralizada,
- y de peso molecular en masa igual a 10.000 g/mol (determinado según el método descrito en el documento WO 2007/069037).

35

40

Este ejemplo ilustra también la variante de la invención bien conocida por el experto en la materia en el que la suspensión inicial de carbonato de calcio es producto de una etapa de molienda, en presencia de un agente dispersante. La suspensión acuosa inicial de carbonato de calcio es, en efecto, el resultado de una primera etapa de molienda en presencia de un 0,35% en peso seco de un agente de ayuda a la molienda (respecto del peso seco de carbonato de calcio), que es un homopolímero del ácido acrílico, de peso molecular igual a 9.000 g/mol, cuyos porcentajes en mol de los sitios neutralizados son iguales al 50% por la sosa, 15% por la cal, 15% por el hidróxido de magnesio (es decir, un 20% en mol de sitios carboxílicos no neutralizados). Dicha suspensión presenta entonces un contenido en peso seco de carbonato de calcio igual al 35% de su peso total, y una granulometría tal que el 85,5% en peso de las partículas tiene un diámetro medio inferior a 1  $\mu\text{m}$  (medido a partir de un Sedigraph™ 5100 comercializado por la empresa MICROMERITICS™).

45

50

Para cada uno de los ensayos nº 9 a 10, la concentración de la suspensión acuosa de carbonato de calcio se realiza a partir de una placa térmica con una potencia de 0,5 KWatt.

Ensayo nº 9

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un 0,42% en peso seco del dispersante D4, y un 0,18% en peso seco

## ES 2 564 812 T3

de un dispersante fosfatado condensado hidrosoluble que es el hexametáfosfato de sodio (compuesto preferido en los documentos EP 0 839 956 y WO 2006/081501), introduciéndose el hexametáfosfato de sodio y D1 en este orden, todo ello durante la etapa de concentración.

### 5 Ensayo nº 10

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un 0,42% en peso seco del dispersante D4, y un 0,18% en peso seco de ácido fosfórico, introduciéndose el ácido fosfórico y D4 en este orden, todo ello durante la etapa de concentración.

10 Para cada uno de los ensayos, se determina el extracto seco final de cada suspensión, así como sus viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 rpm (anotadas como  $\mu 10$  y  $\mu 100$ ) y el porcentaje de dispersante libre (véase la tabla 4).

**Tabla 4**

15

Ensayo nº	9	10
Técnica Anterior (TA) / Invento (IN)	TA	IN
Extracto seco (%)	70,7	70,9
$\mu 10$ (mPa.s)	9 180	1 540
$\mu 100$ (mPa.s)	1 640	450
Dispersante libre (%)	36,0	10,6

Los mejores resultados se obtienen para el ensayo nº 10, que produce el extracto seco más alto asociado a las viscosidades más bajas, permitiendo reducir ampliamente la cantidad de dispersante libre.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Utilización del ácido fosfórico en un procedimiento de concentración de una dispersión o de una suspensión acuosa de carbonato de calcio en presencia de al menos un dispersante acrílico, como agente que permita reducir la cantidad de dispersante libre.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que se utiliza de un 0,05% a un 1%, preferentemente de un 0,1% a un 0,6% en peso seco de ácido fosfórico, respecto del peso seco de carbonato de calcio.
- 15 3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que se utiliza de un 0,05% a un 1%, preferentemente de un 0,1% a un 0,6% en peso seco de dispersante acrílico, respecto del peso seco de carbonato de calcio.
- 20 4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el dispersante acrílico y el ácido fosfórico son introducidos en la dispersión o la suspensión acuosa de carbonato de calcio, antes y/o durante la etapa de concentración.
- 25 5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el ácido fosfórico es introducido en la dispersión o la suspensión acuosa de carbonato de calcio antes y/o a la vez que el dispersante acrílico.
- 30 6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el dispersante acrílico consiste en al menos un homopolímero del ácido (met)acrílico y/o al menos un copolímero del ácido (met)acrílico con otro monómero.
- 35 7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el carbonato de calcio es elegido entre un carbonato de calcio natural, sintético y sus mezclas, preferentemente un carbonato de calcio natural, muy preferentemente un carbonato de calcio natural escogido entre mármol, tiza, caliza, calcita y sus mezclas.
- 40 8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio de la dispersión o de la suspensión acuosa es como máximo igual al 50% de su peso total, su contenido final en peso seco de carbonato de calcio tras la concentración es al menos igual un 60%, preferentemente un 70%, muy preferentemente un 72% de su peso total.
- 45 9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que tiene lugar en un procedimiento de concentración de una suspensión acuosa de carbonato de calcio, previamente obtenida mediante molienda sin agente de molienda, y con un contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio como máximo igual al 30% de su peso total.
- 50 10. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que tiene lugar en un procedimiento de concentración de una suspensión acuosa de carbonato de calcio, previamente obtenida mediante molienda en presencia de un agente de molienda, y con un contenido inicial en peso seco de carbonato de calcio como máximo igual al 50% de su peso total, y al menos igual al 30% de su peso total.
- 55 11. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que la concentración de la dispersión o de la suspensión acuosa de carbonato de calcio se realiza mediante métodos mecánicos y/o térmicos.
- 60 12. Dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio, que contiene al menos un dispersante acrílico, un agente reductor de la cantidad de dispersante libre que consiste en ácido fosfórico, y se caracteriza por que presenta un índice de dispersante libre, medido por el método TOC, inferior al 40%, preferentemente al 30%, muy preferentemente al 12%, y su contenido en peso seco de carbonato de calcio es al menos igual al 60%, preferentemente al 70%, muy preferentemente al 72% de su peso total.
- 65 13. Dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio según la reivindicación 12, caracterizada por que contiene de un 0,05% a un 1%, preferentemente de un 0,1% a un 0,6% en peso seco de ácido fosfórico, respecto del peso seco de carbonato de calcio.
14. Dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio según una de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizada por que contiene de un 0,05% a un 1%, preferentemente de un 0,1% a un 0,6% en peso seco del dispersante acrílico, respecto del peso seco de carbonato de calcio.
15. Dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizada por que el dispersante acrílico consiste en al menos un homopolímero del ácido (met)acrílico y/o al menos un copolímero del ácido (met)acrílico con otro monómero.

16. Dispersión o suspensión acuosa de carbonato de calcio según una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizada por que el carbonato de calcio es elegido entre un carbonato de calcio natural, sintético y sus mezclas, preferentemente un carbonato de calcio natural, muy preferentemente un carbonato de calcio natural escogido entre mármol, tiza, caliza, calcita y sus mezclas.