

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 571**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

C08K 5/5317 (2006.01)

D21H 17/63 (2006.01)

D21H 17/64 (2006.01)

D21H 17/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2012 E 12162765 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2644568**

54 Título: **Material que contiene carbonato de calcio disperso para estabilidad mejorada bajo condiciones alcalinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 617 571 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

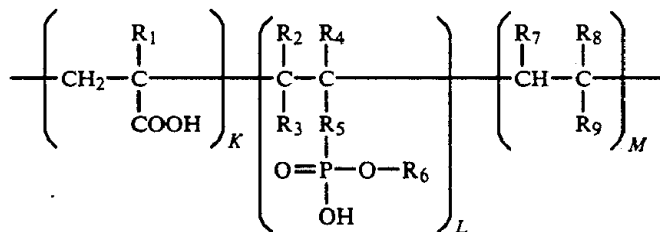
Material que contiene carbonato de calcio disperso para estabilidad mejorada bajo condiciones alcalinas

La presente descripción se relaciona con un método para preparar una suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio.

5 Los materiales minerales y aglutinantes están entre los constituyentes principales utilizados en la fabricación de numerosos productos tales como pinturas, papel y materiales plásticos. Allí, materiales plásticos tales como el carbonato de calcio y otros materiales en partículas contribuyen con propiedades mecánicas y ópticas, mientras que el aglutinante, generalmente a base de látex y en la forma de suspensiones o dispersiones acuosas, proporciona la cohesión y adhesión necesarias para los constituyentes respectivos del producto final que se va a producir.

10 Un problema a este respecto reside en el hecho de que los aglutinantes a base de látex se fabrican a partir de fuentes fósiles tales como petróleo crudo o fuentes similares y por lo tanto no son renovables. Adicionalmente, los aglutinantes a base de látex normalmente proporcionan una degradabilidad bastante baja y de esta manera su uso, por ejemplo en formulaciones que contienen papel, conlleva al aumento de preocupaciones ambientales.

15 En la técnica, se han propuesto diversos métodos para producción de aglutinantes a base de látex en suspensiones que contienen carbonato de calcio que se pueden utilizar como formulaciones de revestimiento en aplicaciones de papel. Por ejemplo, un método implica la adición de silicato de sodio para reducir el nivel de aglutinante en dichas formulaciones de revestimiento. A este respecto, se hace referencia por ejemplo al documento EP 2 167 324 B1 que se refiere a una lámina de impresión para impresión offset, que comprende por lo menos una imagen que recibe un revestimiento y opcionalmente uno o más revestimientos previos por debajo de dicha imagen que recibe revestimiento, dichos revestimientos comprenden una parte de pigmento, una parte de aglutinante, y opcionalmente aditivos, en el que la parte de pigmento consiste esencialmente de una mezcla de pigmentos en partículas finas seleccionadas del grupo de carbonato, caolín, pigmento de polímero vacuolado o sólido, en el que dicha parte de aglutinante comprende silicato de potasio. El documento WO9829601 A2 se relaciona con una lechada de carbonato de calcio estabilizada con ácido que tiene un pH de menos de 7, contiene agua, carbonato de calcio, y un estabilizante de ácido de una sal de calcio soluble en agua, un ácido débil, un agente de quelación, un ácido débil capaz de quelar iones de calcio, o una mezcla de los mismos. El estabilizante de ácido está presente en una cantidad suficiente para proporcionar una lechada acuosa de carbonato de calcio que tiene un aumento de concentración de iones de calcio y un pH ácido. En una lechada típica de carbonato de calcio estabilizada con ácido, el estabilizante de ácido está presente en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de iones de calcio de aproximadamente 1 milimolar a aproximadamente 5 molar. El documento WO2012/013349 A2 se refiere a partículas de carbonato de calcio amorfas, esféricas, estabilizadas que tienen un diámetro de partícula medio en el rango de 0.05 µm a 2.0 µm y un contenido de agua de a lo sumo 5.0% en peso, basado en el peso total del mismo y medido como humedad residual en 200°C, en el que, a) las partículas de carbonato de calcio comprenden por lo menos una sustancia que tiene una masa molar mayor de 100 g/mol y satisface la fórmula R-Xn, en donde el radical R representa un radical que comprende por lo menos un átomo de carbono, el radical X representa un grupo que comprende por lo menos un átomo de oxígeno y por lo menos un átomo de carbono, átomo de azufre, átomo de fósforo y/o átomo de nitrógeno y n preferiblemente constituye un número completo en el rango de 1 a 20, b) la proporción de carbonato de calcio cristalino es menor de 30% en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio, y c); el área de superficie específica de la partícula de carbonato de calcio es a lo sumo 20 m²/g. El documento US5145902 A se refiere a un método para evitar el aumento de viscosidad de suspensiones acuosas de pigmentos de carbonato de calcio que tienen altas concentraciones de sustancias secas, que comprenden: agregar como agente de compatibilidad, dispersión y/o molienda a suspensión de carbonato de calcio acuosa un copolímero de la fórmula



5 en el que R4 es H o metilo, R2 y R3 es H, alquilo C1-4 o un grupo ácido carboxílico, R4 es H o alquilo C1-4, R5 es un grupo puente, R6 es H, un catión, un grupo amino, alquilo C1-3, éster C1-4 o amida sustituida y R7 y R2 cada uno es hidrógeno, un grupo que contiene ácido carboxílico; K tiene un valor entre 30 y 65% en peso con relación al peso total; L tiene un valor entre 20 y 60% en peso con relación al peso total; M tiene un valor entre 10 y 45% en peso con relación al peso total; y la suma de L y M es igual a por lo menos 35% en peso con relación al peso total, evitando por lo tanto el efecto de choque cuando se agregan electrolitos alcalinos concentrados a la suspensión. El documento EP1151966 A1 se refiere a la producción de carbonato de calcio calcítico laminar estable al: (a) introducir dióxido de carbono (CO₂) en una suspensión acuosa de hidróxido de calcio mientras se agita en una entrada de potencia de 25-200 kW/m³ para formar carbonato de calcio básico; (b) agregar un surfactante
10 seleccionado de fosfonatos orgánicos, policarboxilatos y copolímeros de bloque hidrófilos en una cantidad de 0.5-5% en peso de carbonato de calcio; (c) introducir más CO₂ relativamente lentamente en la suspensión; (d) filtrar el producto; y opcionalmente (e) secar el producto a aproximadamente 150°C en una atmosfera de CO₂ saturada con agua. El documento US5783038 A se refiere a papel de grabación con chorro de tinta térmico, que incorpora carbonato de calcio precipitado ("PCC") madurado con calor y un aglutinante.

15 Sin embargo, las suspensiones que contienen carbonato de calcio y los métodos descritos para preparar dichas suspensiones tienen la desventaja de que, debido a la adición de silicato de potasio, las suspensiones obtenidas tienen un aumento de pH y, adicionalmente, comprenden una concentración de iones de sodio que conducen a una inestabilidad en reología dependiente de tiempo, es decir la viscosidad Brookfield de la suspensión que contiene carbonato de calcio aumenta dramáticamente con el tiempo. Como consecuencias del aumento de viscosidad, las
20 suspensiones que contienen carbonato de calcio preparadas son inútiles como formulaciones de revestimiento de color en aplicaciones para papel.

De esta manera, existe una necesidad continua para mejorar métodos para la preparación de una suspensión que contiene carbonato de calcio que supera los anteriores problemas técnicos descritos y especialmente permite estabilizar la reología de dichas composiciones en la presencia de silicato de sodio y/o hidróxido de sodio.

25 De acuerdo con lo anterior, es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para preparar una suspensión que contiene carbonato de calcio que tiene por lo menos un contenido reducido de aglutinante a base de látex. Un objetivo adicional es proporcionar un método para preparar una suspensión que contiene carbonato de calcio de tal manera que la formulación de revestimiento de papel obtenida posee una reología que es estable con el tiempo. Incluso un objetivo adicional es proporcionar un método para preparar una suspensión que contiene
30 carbonato de calcio de tal manera que la formulación de revestimiento de papel obtenida posee una reología que es estable con el tiempo en la presencia de silicato de sodio y/o hidróxido de sodio. Aún un objetivo adicional es proporcionar un método para preparar una suspensión que contiene carbonato de calcio que puede ser llevada a cabo bajo condiciones eficientes de coste, es decir reducir el contenido de o evitar el uso de materias primas costosas basadas recursos fósiles. Otros objetivos se pueden agregar a partir de la siguiente descripción de la
35 invención.

Estos y otros objetivos son resueltos por la materia objeto como se define aquí en la presente invención.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar una suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio, en el que el método comprende las siguientes etapas de:

40 a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio en la forma de una torta acuosa o suspensión que tiene contenido de sólidos de por lo menos 45% en peso, basado en el peso total de la torta acuosa o suspensión;

b) proporcionar por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico en una cantidad de entre 0.01 a 5% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio;

c) proporcionar por lo menos un ácido fosfónico en una cantidad de entre 0.001 a 0.5% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio;

45 d) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) con el fin de obtener una suspensión que tiene pH de entre 10 a 14;

e) poner en contacto la suspensión de la etapa d) con por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) de tal manera que se obtiene una suspensión que tiene un pH de entre 8 a 10; y

f) opcionalmente moler la suspensión obtenida en la etapa e).

5 Los inventores encontraron sorprendentemente que el método anterior de acuerdo con la presente invención conduce a suspensiones que contienen carbonato de calcio que proporcionan aglutinantes no basados en látex, es decir evita de esta manera el uso de materia prima costosa a base de recursos fósiles, así como una reología estable con el tiempo y una reología estable con el tiempo en la presencia de silicato de sodio y/o hidróxido de sodio. Más precisamente, los inventores encontraron que las propiedades de una suspensión que contiene carbonato de calcio se puede mejorar mediante la adición de una sal de metal alcalino definida de un ácido fosfónico y un ácido fosfónico en pH definido para dicha suspensión.

Cabe entender que para los propósitos de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado:

15 Para los propósitos de la presente invención, el término "material que contiene carbonato de calcio" se refiere a un material que comprende por lo menos 50% en peso de carbonato de calcio, basado en el total de peso seco de material que contiene carbonato de calcio. El término "carbonato de calcio" en el significado de la presente invención se refiere a carbonato de calcio natural o molido (GCC), y/o carbonato de calcio precipitado o sintético (PCC) y/o carbonato de calcio modificado (MCC).

20 El término "suspensión" que contiene carbonato de calcio en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua y opcionalmente aditivos adicionales and contiene usualmente grandes cantidades de sólidos y, de esta manera, es más viscoso y generalmente de mayor densidad que el líquido del cual se forma.

El término "ácido" se debe entender que representa ácidos de acuerdo con la teoría de ácidos-bases de Bronsted; es decir, un ácido es un donante de protones que lleva a una reducción del pH cuando se disuelve en agua.

25 El término "seco" se entiende como un material que contiene carbonato de calcio que tiene menos de 0.3% en peso de agua con relación al peso del material que contiene carbonato de calcio. El % de agua se determina de acuerdo con el método de medición Coulométrico de Karl Fischer, en el que el material que contiene carbonato de calcio se calienta a 220°C, y se determina el contenido de agua liberado como vapor y aislado utilizando una corriente de gas de nitrógeno (en 100 ml/min) en una unidad Coulométrica Karl Fischer.

30 Un aspecto adicional de la presente descripción se refiere a una suspensión que comprende un material que contiene carbonato de calcio obtenido mediante el método. Todavía un aspecto adicional se refiere a un material que contiene carbonato de calcio obtenido mediante el secado de la suspensión. Otro aspecto de la presente invención se dirige al uso de la suspensión o material que contiene carbonato de calcio en papel, revestimiento de papel, plástico y/o aplicaciones de pintura. Un aspecto adicional de la presente descripción se dirige al uso de la suspensión para estabilizar la reología de una formulación de revestimiento para aplicaciones de papel, en el que la formulación de revestimiento comprende silicato de sodio y/o hidróxido de sodio.

35 Realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las subreivindicaciones correspondientes.

La presente descripción se describirá con respecto a realizaciones particulares y con referencia a determinadas figuras, pero la invención no se limita a esto sino solo por las reivindicaciones. Los términos establecidos en adelante se deben interpretar en general en su sentido común a menos que se indique de otra forma.

40 Cuando se utiliza el término "que comprende" en la presente descripción y reivindicaciones, no excluye otros elementos no específicos de mayor o menor importancia funcional. Para los propósitos la presente invención, el término "que consiste de" se considera que es una realización preferida del término "que comprende de". Si en lo sucesivo se define un grupo que comprende por lo menos un determinado número de realizaciones, esto también se debe interpretar que describe un grupo, que consiste preferiblemente solo de esas realizaciones. Siempre que se utilicen los términos "que incluye" o "que tiene", significa que estos términos son equivalentes a "que comprende"

45 como se definió anteriormente.

Cuando se utiliza un artículo definido o indefinido cuando se refiere a un sustantivo singular, por ejemplo “un”, “uno” o “la”, esto incluye un plural de ese sustantivo a menos que se especifique algo más.

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la torta o suspensión de la etapa a) tiene contenidos de sólidos de 50 a 98% en peso, preferiblemente de 60 a 90% en peso y más preferiblemente de 70 a 85% en peso, basado en el peso total de la torta acuosa o suspensión.

10 De acuerdo aún con otra realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) tiene un tamaño de partícula promedio ponderado d_{50} de 1 a 100 μm , preferiblemente de 1 a 70 μm , más preferiblemente de 1 a 50 μm , aún más preferiblemente de 1 a 25 μm y más preferiblemente de 1 a 10 μm .

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el metal alcalino de por lo menos una de las sales de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se selecciona del grupo que consiste de sodio, potasio, litio y mezcla de los mismos, preferiblemente el metal alcalino de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) es sodio.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se selecciona de una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico y una sal de metal alcalino de un ácido trifosfónico, preferiblemente por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico es una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico.

20 De acuerdo aún con otra realización de la presente invención, por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) es una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico seleccionado de ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP), ácido metileno difosfónico (MDP), ácido hidroximetileno difosfónico (HMDP), ácido hidroxiciclotileno difosfónico (HCM DP) y ácido 1-hidroxi-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD), preferiblemente ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP).

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, la sal de metal alcalino de un ácido difosfónico de la etapa b) se selecciona de (1-hidroxietilideno) bifosfonato de tetrasodio (Na_4HEDP), (1-hidroxietilideno) bifosfonato de trisodio (Na_3HEDP), (1-hidroxietilideno) bifosfonato de disodio (Na_2HEDP), (1-hidroxietilideno) bifosfonato de tetrapotasio (K_4HEDP), (1-hidroxietilideno) bifosfonato de tripotasio (K_3HEDP) y (1-hidroxietilideno) bifosfonato de dipotasio (K_2HEDP), preferiblemente la sal de metal alcalino de un ácido difosfónico de la etapa b) es (1-hidroxietilideno) bifosfonato de tetrasodio (Na_4HEDP).

30

De acuerdo con otra realización de la presente invención, por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) está en la forma de una solución acuosa, preferiblemente una solución acuosa que comprende por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico en una cantidad entre 10 a 80% en peso, preferiblemente de 20 a 66% en peso y más preferiblemente de 30 a 50% en peso, basado en el peso total de la solución.

35

De acuerdo aún con otra realización de la presente invención, por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) se selecciona de un ácido difosfónico y ácido trifosfónico, preferiblemente por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) es a ácido difosfónico. De acuerdo con otra realización de la presente invención, por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) es un ácido difosfónico seleccionado de ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP), ácido metileno difosfónico (MDP), ácido hidroximetileno difosfónico (HMDP), ácido hidroxiciclotileno difosfónico (HCM DP) y ácido 1-hidroxi-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD), preferiblemente por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) es ácido 1-hidroxietano 1,1- difosfónico (HEDP).

40

De acuerdo con otra realización de la presente invención, por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) está en la forma de una solución acuosa, preferiblemente una solución acuosa que comprende por lo menos un ácido fosfónico en una cantidad de entre 25 a 75% en peso, preferiblemente de 35 a 65% en peso y más preferiblemente de 45 a 60% en peso, basado en el peso total de la solución.

45

ES 2 617 571 T3

De acuerdo aún con otra realización de la presente invención, por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) es una sal de sodio de ácido 1-hidroxietano 1,1- difosfónico (Na_4HEDP) y por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) es ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP).

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa d) se lleva a cabo porque por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se agrega al material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) en una cantidad de 0.05 a 2.5% en peso, preferiblemente en una cantidad de 0.05 a 1.5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0.05 a 1% en peso y más preferiblemente en una cantidad de 0.1 a 1% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

10 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión obtenida en la etapa d) tiene un pH de 9 a 12, preferiblemente de 10 a 12 y más preferiblemente aproximadamente 11.

De acuerdo aún con otra realización de la presente invención, la suspensión obtenida en la etapa d) se diluye con agua a contenidos de sólidos de 40 a 90% en peso, preferiblemente de 50 a 80% en peso y más preferiblemente de 60 a 75% en peso, basado en el peso total de la suspensión.

15 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión obtenida en la etapa d) tiene contenidos de sólidos de 50 a 88% en peso, preferiblemente de 55 a 88% en peso, más preferiblemente de 65 a 86% en peso, incluso más preferiblemente de 68 a 84% en peso y más preferiblemente de 72 a 82% en peso, basado en el peso total de la suspensión.

20 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión obtenida en la etapa d) tiene una viscosidad Brookfield de 50 a 5000 mPa·s a 23°C, preferiblemente de 60 a 3000 mPa·s a 23°C, más preferiblemente de 100 a 1000 mPa·s a 23°C y más preferiblemente de 150 a 900 mPa·s a 23°C.

25 De acuerdo aún con otra realización de la presente invención, la etapa e) se lleva a cabo porque por lo menos uno de ácido fosfónico de la etapa c) se agrega a la suspensión obtenida en la etapa d) en una cantidad de 0.01 y 0.5% en peso, preferiblemente en una cantidad de 0.05 a 0.4% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0.075 a 0.3% en peso y más preferiblemente en una cantidad de 0.075 a 0.2% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión obtenida en la etapa e) tiene un pH de 9 a 10 y preferiblemente aproximadamente 9.4.

30 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión obtenida en la etapa e) tiene una viscosidad Brookfield de 10 a 4900 mPa·s a 23°C, preferiblemente de 40 a 3000 mPa·s a 23°C, más preferiblemente de 70 a 1000 mPa·s a 23°C y más preferiblemente de 100 a 800 mPa·s a 23°C.

De acuerdo con aún otra realización de la presente invención, la etapa de molienda f) se lleva a cabo después de la etapa e).

De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de molienda f) se lleva a cabo a una temperatura de 10°C a 110°C, preferiblemente de 20°C a 90°C y más preferiblemente de 20°C a 70°C.

35 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la etapa de molienda f) se lleva a cabo hasta que la fracción del material que contiene carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula de menos de 2 μm es de 50 a 98% en peso, preferiblemente de 60 a 98% en peso, más preferiblemente de 70 a 98% en peso, y más preferiblemente de 75 a 98% en peso, basado en el peso total del material que contiene carbonato de calcio.

40 De acuerdo aún con otra realización de la presente invención, la suspensión obtenida en la etapa f) tiene una viscosidad Brookfield en el rango de 1 a 5000 mPas a 23°C, preferiblemente en el rango de 10 a 4000 mPas a 23°C, más preferiblemente en el rango de 20 a 3000 mPas a 23°C y más preferiblemente en el rango de 30 a 1000 mPas a 23°C.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el método adicional comprende la etapa g) concentrar la suspensión obtenida que comprende material que contiene carbonato de calcio de tal manera que el contenido de

sólidos en la suspensión es de por lo menos 60% en peso, preferiblemente de 60% en peso a 88% en peso, más preferiblemente de 65% en peso a 86% en peso, aún más preferiblemente de 70% en peso a 84% en peso y más preferiblemente de 75% en peso a 82% en peso, basado en el peso total de la suspensión.

5 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la concentración de la etapa g) se lleva a cabo después de la etapa f).

De acuerdo con aún otra realización de la presente invención, el método comprende adicionalmente la etapa h) de poner en contacto la suspensión que comprenden material que contiene carbonato de calcio obtenido en la etapa f) y/o la etapa g) con silicato de sodio y/o hidróxido de sodio.

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, poner en contacto la etapa h) se lleva a cabo porque el silicato de sodio y/o hidróxido de sodio se agrega en una cantidad mayor de 0.001% en peso, preferiblemente de 0.01 a 10% en peso, más preferiblemente de 0.05 a 5% en peso y más preferiblemente 0.1 a 4% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

15 Como se indicó anteriormente, el método de la invención para preparar una suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio comprende las etapas a), b), c), d), e) y f). Lo siguiente, se refiere a detalles adicionales de la presente invención y especialmente las etapas anteriores del método de la invención para preparar una suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio.

Etapa a): suministro de un material que contiene carbonato de calcio

20 De acuerdo con la etapa a) del método de la invención para preparar una suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio, se proporciona un material que contiene carbonato de calcio en la forma de una torta acuosa o suspensión que tiene contenido de sólidos de por lo menos 45% en peso, basado en el peso total de la suspensión o torta acuosa.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.

25 "Carbonato de calcio molido" (GCC) significa en la presente invención un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tal como piedra caliza, mármol, calcita, yeso o dolomita, y procesado a través de un tratamiento húmedo y/o seco tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un separador ciclónico o clasificador.

30 Un carbonato de calcio molido (GCC) puede incluir, por ejemplo uno o más de mármol, piedra caliza, yeso, y/o dolomita. De acuerdo con una realización de la presente invención se obtiene GCC mediante molienda en seco. De acuerdo con otra realización de la presente invención se obtiene GCC mediante molienda en húmedo y posterior secado.

35 En general, la etapa de molienda se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molienda tradicional, por ejemplo, bajo condiciones tales que la refinación resulta predominantemente de impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de rodillos, un molino de vibración, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de lecho vertical, un molino de desgaste, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, un desaglomerador, un eliminador de grumos, un rotor de cuchillas, u otros equipos conocidos por el experto. En el caso de que el material que contiene carbonato de calcio comprenda un material que contiene carbonato de calcio molido en húmedo, se puede realizar la etapa de molienda bajo condiciones tales que
40 tiene lugar la molienda autógena y/o mediante molienda con bolas horizontal, y/o otros de dichos procesos conocidos por el experto. Material que contiene carbonato de calcio molido procesado en húmedo obtenido de esta manera se puede lavar y deshidratar mediante procesos bien conocidos, por ejemplo mediante floculación, filtración o evaporación forzada antes de secado. La etapa posterior de secado se puede llevar a cabo en una única etapa tal como secado por rociado, o en por lo menos dos etapas. También es común que dicho material de carbonato de
45 calcio experimente una etapa de beneficio (tal como flotación, blanqueamiento o etapa de separación magnética) para retirar impurezas.

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

5 Un carbonato de calcio precipitado (PCC) puede incluir, por ejemplo uno o más de las formas de cristales mineralógicas aragoníticas, vateríticas y/o calcíticas. La aragonita se encuentra comúnmente en forma acicular, mientras que la vaterita pertenece al sistema de cristales hexagonales. La calcita puede formar escalenohedros, formas prismáticas, esféricas y romboédricas. El PCC se puede producir en diferentes formas, por ejemplo mediante precipitación con dióxido de carbono, procesos de soda cáustica, o procesos Solvay en el que el PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. La lechada PCC obtenida se puede deshidratar y secar mecánicamente.

15 “El carbonato de calcio modificado” (MCC) en el significado de la presente invención puede incluir molienda natural o carbonato de calcio precipitado con una modificación de estructura interna o un producto de reacción de superficie. De acuerdo con una realización preferida la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio de reacción superficial. Dicho carbonato de calcio modificado se conoce por ejemplo del documento WO 2000/039222 A1.

Se prefiere que por lo menos un material que contiene carbonato de calcio comprenda carbonato de calcio molido (GCC).

20 En una realización preferida de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende una mezcla de carbonato de calcio molido y un carbonato de calcio precipitado o un carbonato de calcio modificado.

Además del carbonato de calcio, el material que contiene carbonato de calcio puede comprender adicionalmente óxidos metálicos tal como dióxido de titanio y/o trióxido de aluminio, hidróxidos metálicos tales como trihidróxido de aluminio, sales metálicas tales como sulfatos, silicatos tales como talco y/o arcilla caolín y/o mica, carbonatos tales como carbonato de magnesio y/o yeso, blanco satino y mezcla de los mismos.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad de carbonato de calcio en el material que contiene carbonato de calcio es de por lo menos 80% en peso, por ejemplo por lo menos 95% en peso, preferiblemente de 97 a 100% en peso, más preferiblemente de 98.5 a 99.95% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

30 Es un requisito específico de la presente invención de que la torta o suspensión tenga contenido de sólidos de por lo menos 45% en peso, basado en el peso total de la suspensión o torta acuosa.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la torta o suspensión tiene contenidos de sólidos de 50 a 98% en peso, preferiblemente de 60 a 90% en peso y más preferiblemente de 70 a 85% en peso, basado en el peso total de la suspensión o torta acuosa.

35 En el caso de una suspensión acuosa, el contenido de sólidos, según se mide de acuerdo con el método proporcionado en la sección de ejemplos adelante, puede variar de 50 a 98% en peso, pero preferiblemente es de 50 y 98% en peso o de 60 a 90% en peso y más preferiblemente se encuentra entre 70 a 85% en peso, basado en el peso total de la suspensión.

En el caso de una torta, el contenido de sólidos es generalmente de 50 a 98% en peso, es preferiblemente de 60 a 90% en peso, y aún más preferiblemente es de 70 a 85% en peso, basado en el peso total de la torta.

40 Dicha suspensión se puede formar al suspender el material que contiene carbonato de calcio suministrado en la forma de un polvo en agua.

Se entiende que una torta se refiere a una torta formada sobre un medio de filtro luego de filtración, después de centrifugación, o después de sedimentación y decantación de una suspensión acuosa de por lo menos un material que contiene carbonato de calcio.

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

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula promedio ponderado d_{50} de 1 a 100 μm , preferiblemente de 1 a 70 μm , más preferiblemente de 1 a 50 μm , aún más preferiblemente de 1 a 25 μm y más preferiblemente de 1 a 10 μm , medido por Sedigraph 5120. Por ejemplo, el material que contiene carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula promedio ponderado d_{50} de 2 a 9 μm o de 4 a 9 μm , medido por Sedigraph 5120.

10 A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un material que contiene carbonato de calcio se describe mediante su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro con relación al cual él % en peso de x de las partículas tiene diámetros menores de d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula en el que el 20% en peso de todas las partículas es más pequeño, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula en el que el 75% de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{50} es de esta manera el tamaño de partícula promedio ponderado, es decir 50% en peso de todos los granos son mayores o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula promedio ponderado d_{50} a menos que se indique otra cosa. Para determinar el valor de tamaño de partícula promedio ponderado d_{50} , se puede utilizar un dispositivo Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics, EEUU. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0.1% en peso $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersan utilizando un agitador de alta velocidad y supersónico.

20 Dicha torta o suspensión acuosa de la etapa a) comprende preferiblemente menos de 0.2% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, de un dispersante basado en poliacrilato similar a una sal de un poliacrilato. En una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa o torta de la etapa a) está libre de dispersantes basados en poliacrilato similares a una sal de un poliacrilato.

25 Si la suspensión acuosa de una torta de la etapa a) un dispersante basado en poliacrilato, el agente dispersante se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de un polímero acrílico, un copolímero acrílico y vinílico y mezclas de los mismos. Agentes dispersantes tales como polímeros acrílicos, copolímeros acrílicos y vinílicos o mezclas de los mismos tienen múltiples sitios ácidos que se pueden neutralizar parcialmente o totalmente. En una realización preferida, el agente dispersante que se puede utilizar de acuerdo con la presente invención es parcialmente o completamente neutralizado, preferiblemente a un grado de 5% a 100%, más preferiblemente a un grado de 25% a 100% y más preferiblemente a un grado de 75% a 100% utilizando un agente neutralizante que contiene iones de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. En una realización especialmente preferida, los sitios ácidos del agente dispersante se neutralizan utilizando un agente de neutralización que solo contiene sodio. En otra realización especialmente preferida, los sitios ácidos del agente dispersante se neutralizan utilizando un agente de neutralización que solo contiene potasio. En una realización adicional especialmente preferida, los sitios ácidos del agente dispersante se neutralizan utilizando un agente de neutralización que contiene una mezcla de sodio y potasio.

35 En otra realización preferida, los sitios ácidos del agente dispersante se neutralizan parcial o completamente mediante iones de metales alcalinos contenidos en la suspensión acuosa de carbonato de calcio, por ejemplo, mediante reacción in situ del agente dispersante orgánico con partículas en la suspensión; es decir el agente dispersante se agrega en la suspensión en la forma del agente dispersante no neutralizado correspondiente. En este caso, los sitios ácidos del agente dispersante se neutralizan parcial o completamente preferiblemente a un grado de 5% a 100%, más preferiblemente a un grado de 25% a 100% y más preferiblemente a un grado de 75% a 100% mediante dichos iones de metales alcalinotérreos. En una realización preferida, los sitios ácidos del agente dispersante se neutralizan parcialmente o completamente mediante iones de calcio y/o iones de magnesio.

45 Dicho agente dispersante puede tener preferiblemente un peso molecular entre 1000 g/mol y 100000 g/mol, preferiblemente entre 2000 g/mol y 40000 g/mol, más preferiblemente entre 3000 g/mol y 35000 g/mol. En particular, si los sitios ácidos del agente dispersante se neutralizan parcialmente o completamente mediante un agente de neutralización que contiene iones de metales alcalinos, dichos agentes dispersantes pueden tener preferiblemente un peso molecular entre 1000 g/mol y 100000 g/mol, más preferiblemente entre 2000 g/mol y 40000 g/mol y más preferiblemente entre 3000 g/mol y 35000 g/mol. En el caso en que los sitios ácidos del agente dispersante se neutralizan parcialmente o completamente mediante un agente neutralizante que contiene iones de metales

alcalinotérreos, dicho agente dispersante puede preferiblemente tener un peso molecular entre 3000 g/mol y 20000 g/mol.

Etapla b): suministro de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico

5 De acuerdo con la etapa b) del método de la presente invención, se proporciona por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico. Dicha por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico se proporciona en una cantidad de entre 0.01 a 5% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

10 En una realización preferida, por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico se proporciona en una cantidad de 0.05 a 2.5% en peso, preferiblemente en una cantidad de 0.05 a 1.5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0.05 a 1% en peso y más preferiblemente en una cantidad de 0.1 a 1% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

Preferiblemente, dicha por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico se proporciona en la forma de una solución acuosa. Se prefiere que la solución acuosa que comprende por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico tenga un pH de 10 a 14, más preferiblemente de 10 a 13 y más preferiblemente de 11 a 13.

15 Si se proporciona por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico en la forma de una solución acuosa, la solución acuosa comprende por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico preferiblemente en una cantidad de 10 a 80% en peso, preferiblemente de 20 a 66% en peso y más preferiblemente de 30 a 50% en peso, basado en el peso total de la solución.

20 El metal alcalino de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico comprende los elementos del grupo 1 del sistema periódico. De acuerdo con lo anterior, el metal alcalino de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico se puede seleccionar generalmente del grupo que consiste de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio y mezcla de los mismos.

25 En una realización preferida de la invención, el metal alcalino de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico se selecciona del grupo que consiste de sodio, potasio, litio y mezcla de los mismos. Por ejemplo, el metal alcalino de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) es sodio. Alternativamente, el metal alcalino de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) es potasio.

La sal de metal alcalino de un ácido fosfónico es preferiblemente una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico o una sal de metal alcalino de un ácido trifosfónico. Por ejemplo, la sal de metal alcalino de un ácido fosfónico es preferiblemente una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico.

30 Preferiblemente una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico es una sal de metal alcalino de un ácido alquil difosfónico tal como una sal de metal alcalino de ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP).

35 Otras sales de metales alcalinos de un ácido difosfónico que se pueden emplear en la presente invención incluyen una sal de metal alcalino de ácido metileno difosfónico (MDP), una sal de metal alcalino de ácido hidroximetileno difosfónico (HMDP), una sal de metal alcalino de ácido hidroxiciclotmetileno difosfónico (HCMDP), o una sal de metal alcalino de ácido 1-hidroxi-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD).

Se prefiere que la sal de metal alcalino de un ácido fosfónico sea una sal de metal alcalino de ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP).

40 Si la sal de metal alcalino de un ácido fosfónico es una sal de metal alcalino de un ácido trifosfónico, dicha sal de metal alcalino de un ácido trifosfónico puede ser una sal de metal alcalino aminotri (ácido metileno fosfónico) (ATMP).

También es posible para dicha sal de metal alcalino de un ácido fosfónico incluir un mayor número de grupos de ácido fosfónico, tal como dietilenotriaminopenta (ácido metileno fosfónico) (DTPMP).

También es posible para dicha sal de metal alcalino de un ácido fosfónico incluir grupos adicionales, tal como grupos de ácido carboxílico. Un ejemplo de dicha una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico es ácido fosfosuccínico (PSA).

5 En una realización preferida la presente invención, la sal de metal alcalino de un ácido difosfónico se selecciona de (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de tetrasodio (Na_4HEDP), (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de trisodio (Na_3HEDP) y (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de disodio (Na_2HEDP). Alternativamente, la sal de metal alcalino de un ácido difosfónico se selecciona de (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de tetrapotasio (K_4HEDP), (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de tripotasio (K_3HEDP) y (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de dipotasio (K_2HEDP).

10 Por ejemplo, la sal de metal alcalino de un ácido difosfónico se selecciona de (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de tetrasodio (Na_4HEDP) y (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de tetrapotasio (K_4HEDP). Preferiblemente, la sal de metal alcalino de un ácido difosfónico es (1-hidroxi-etilideno) bifosfonato de tetrasodio (Na_4HEDP).

Etapa c): suministro de por lo menos un ácido fosfónico

15 De acuerdo con la etapa c) del método de la presente invención, se proporciona por lo menos un ácido fosfónico. Dicho por lo menos un ácido fosfónico se proporciona en una cantidad de 0.001 a 0.5% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

En una realización preferida, se proporciona por lo menos un ácido fosfónico en una cantidad de 0.01 a 0.5% en peso, preferiblemente en una cantidad de 0.05 a 0.4% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0.075 a 0.3% en peso y más preferiblemente en una cantidad de 0.075 a 0.2% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

20 Preferiblemente, dicho por lo menos un ácido fosfónico se proporciona en la forma de una solución acuosa. Se prefiere que la solución acuosa comprenda por lo menos un ácido fosfónico que tiene un pH de 0 a 5, más preferiblemente de 0.5 a 4.5 y más preferiblemente de 1 a 4.

25 Si se proporciona por lo menos un ácido fosfónico en la forma de una solución acuosa, la solución acuosa comprende por lo menos un ácido fosfónico preferiblemente en una cantidad de 25 a 75% en peso, preferiblemente de 35 a 65% en peso y más preferiblemente de 45 a 60% en peso, basado en el peso total de la solución.

Por lo menos un ácido fosfónico se selecciona preferiblemente de un ácido difosfónico y un ácido trifosfónico. Por ejemplo, por lo menos un ácido fosfónico es preferiblemente un ácido difosfónico.

Preferiblemente, por lo menos un ácido difosfónico es un ácido alquil difosfónico tal como ácido 1-hidroxi-etano 1,1-difosfónico (HEDP).

30 Otros ácidos difosfónicos que se pueden emplear en la presente invención incluyen ácido metileno difosfónico (MDP), ácido hidroximetileno difosfónico (HMDP), ácido hidroxiciclotmetileno difosfónico (HCMDP), o ácido 1-hidroxi-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD).

Si por lo menos un ácido fosfónico es un ácido trifosfónico, dicho ácido trifosfónico puede ser aminotri (ácido metileno fosfónico) (ATMP).

35 También es posible para dicho por lo menos un ácido fosfónico incluir un mayor número de grupos de ácido fosfónico, tal como dietilenotriaminopenta (ácido metileno fosfónico) (DTPMP).

También es posible para dicho por lo menos un ácido fosfónico incluir grupos adicionales, tal como grupo ácido carboxílicos. Un ejemplo de dicha sal de metal alcalino de un ácido fosfónico es ácido fosfosuccínico (PSA).

Se prefiere que por lo menos un ácido fosfónico sea ácido 1-hidroxi-etano 1,1-difosfónico (HEDP).

40 Etapa d): poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio con por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico

De acuerdo con la etapa d) el método de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se pone en contacto con por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b). Dicho contacto se lleva a cabo de tal manera que se obtiene una suspensión que tiene un pH de 10 a 14.

5 En una realización preferida la presente invención, la suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio obtenido en la etapa d) tiene un pH de 9 a 12, preferiblemente de 10 a 12 y más preferiblemente aproximadamente 11.

Cabe entender que la cantidad de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) de acuerdo con la presente invención se selecciona de tal manera que es suficiente en el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a), es decir la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa d) tiene un pH de 10 a 14.

10 Con el fin de que caiga dentro de dicho rango de pH de suspensión final la etapa d), por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se agrega al material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) en una cantidad de entre 0.01 a 5% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

15 Por ejemplo, por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se agrega al material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) en una cantidad de 0.05 a 2.5% en peso, preferiblemente de 0.05 a 1.5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0.05 a 1% en peso y más preferiblemente en una cantidad de 0.1 a 1% en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

20 En una realización preferida, poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se lleva a cabo porque la relación de peso de material que contiene carbonato de calcio y sal de metal alcalino de un ácido fosfónico es de 600:1 a 20:1, más preferiblemente de 400:1 a 50:1, incluso más preferiblemente de 300:1 a 100:1 y más preferiblemente de 250:1 a 150:1.

25 El material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se puede mezclar con por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) en cualquier forma adecuada, por ejemplo en la forma de una solución acuosa o un material seco. Preferiblemente, por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) está en forma de una solución acuosa. En una realización preferida, por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) está en forma de una solución acuosa que comprende por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico en una cantidad de 10 a 80% en peso, preferiblemente de 20 y 66% en peso y más preferiblemente de 30 a 50% en peso, basado en el peso total de la solución.

30 Adicionalmente o alternativamente, el contenido de sólidos en la suspensión obtenida en la etapa d) tiene contenidos de sólidos de 50 a 88% en peso, preferiblemente de 55 a 88% en peso, más preferiblemente de 65 a 86% en peso, aún más preferiblemente de 68 a 84% en peso y más preferiblemente de 72 a 82% en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa.

35 El contenido de sólidos de la suspensión se puede ajustar mediante métodos conocidos por los expertos. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión que contiene carbonato de calcio, la suspensión se puede deshidratar parcialmente o completamente mediante filtración, centrifugación o procesos de separación térmicos. Por ejemplo, la suspensión se puede deshidratar parcialmente o completamente mediante un proceso de filtración tal como nanofiltración o un proceso de separación térmico tal como un proceso de evaporación. Alternativamente, se puede agregar agua al material particulado de la suspensión que contiene carbonato de calcio (por ejemplo que resulta de filtración) hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. Adicionalmente o alternativamente, una suspensión que contiene carbonato de calcio que tiene un contenido menor adecuado de partículas sólidas se puede agregar al material particulado de la suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado.

45 En una realización preferida la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa d) se ajusta ya que se diluye con agua a contenidos de sólidos de 40 a 90% en peso, preferiblemente de 50 a 80% en peso y más preferiblemente de 60 a 75% en peso, basado en el peso total de la suspensión.

Preferiblemente, la adición de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) y la dilución con agua se lleva a cabo simultáneamente. Por ejemplo, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa d) se ajusta en razón a que una solución acuosa de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se agrega al material que contiene carbonato de calcio de la etapa a).

5 Poner en contacto la etapa d) se realiza preferiblemente bajo mezcla.

En el método de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se puede mezclar con por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) mediante cualquier medio de mezcla convencional conocido por el experto.

10 La adición de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) al material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) no es crítica siempre que el pH de la suspensión obtenida sea desde 10 hasta 14. De acuerdo con lo anterior, dicha adición de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se puede llevar a cabo de una vez o en diversas porciones. Si la adición de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) al material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se lleva a cabo en diversas porciones, las porciones pueden comprender cantidades iguales de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b). Alternativamente, dichas porciones pueden comprender cantidades desiguales de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b).

15 Adicional o alternativamente, si la adición de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) al material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) se lleva a cabo en diversas porciones, el pH de la suspensión preferiblemente se permite estabilizar después de la adición de una porción antes se agrega la siguiente porción.

20 La suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa d) tiene una viscosidad Brookfield desde 50 hasta 5000 mPa·s a 23°C, preferiblemente desde 60 hasta 3000 mPa·s a 23°C, más preferiblemente desde 100 hasta 1000 mPa·s a 23°C y aún más preferiblemente desde 150 hasta 900 mPa·s a 23°C.

25 De acuerdo con la presente invención la viscosidad Brookfield se mide después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro RVT modelo Brookfield DVII+™ a una temperatura de aproximadamente 23°C, y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo de disco apropiado No. 1 a 5.

Etapa e): poner en contacto la suspensión obtenida con por lo menos un ácido fosfónico

30 De acuerdo con la etapa e) del método de la presente invención, la suspensión de la etapa d) se pone en contacto con por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c). Dicho contacto se lleva a cabo de tal manera que se obtiene una suspensión que tiene un pH desde 8 hasta 10.

En una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa e) tiene un pH desde 9 hasta 10 y preferiblemente alrededor de 9.4.

35 Se debe entender que la cantidad de por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) de acuerdo con la presente invención se selecciona de tal manera que sea suficiente en el material que contiene carbonato de calcio proporcionado después de la etapa d), es decir la suspensión que contiene carbonato de calcio de la etapa e) tiene un pH desde 8 hasta 10.

Con el fin de obtener la suspensión que contiene carbonato de calcio que tiene un pH desde 8 hasta 10 de la etapa e), por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) se agrega a la suspensión obtenida en la etapa d) en una cantidad desde 0.001 hasta 0.5% en peso, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

40 Por ejemplo, por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) se agrega a la suspensión obtenida en la etapa d) en una cantidad desde 0.01 hasta 0.5% en peso, preferiblemente desde 0.05 hasta 0.4% en peso, más preferiblemente en una cantidad desde 0.075 hasta 0.3% en peso y aún más preferiblemente en una cantidad desde 0.075 hasta 0.2% en peso, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

45 En una realización preferida, el contacto de la suspensión que contiene carbonato de calcio de la etapa d) con por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) se lleva a cabo en el que la relación en peso de material que contiene carbonato de calcio en dicha suspensión y ácido fosfónico es desde 5000:1 a 200:1, más preferiblemente desde 4000:1 a 400:1, incluso más preferiblemente desde 3000:1 a 500:1 y aún más preferiblemente desde 2000:1 a 750:1.

5 La suspensión que contiene el carbonato de calcio obtenida en la etapa d) se puede mezclar con por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) en cualquier forma adecuada, por ejemplo en la forma de una solución acuosa o un material seco. Preferiblemente, por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) está en la forma de una solución acuosa. En una realización preferida, por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) está en la forma de una solución acuosa que comprende por lo menos un ácido fosfónico en una cantidad desde 25 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 35 hasta 65% en peso y aún más preferiblemente desde 45 hasta 60% en peso, con base en el peso total de la solución.

10 Adicional o alternativamente, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa e) preferiblemente tiene un contenido de sólidos desde 50 hasta 85% en peso, preferiblemente desde 55 hasta 60% en peso, más preferiblemente desde 65 hasta 80% en peso, incluso más preferiblemente desde 68 hasta 78% en peso y aún más preferiblemente desde 68 hasta 75% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

La etapa de poner en contacto e) preferiblemente se realiza bajo mezcla.

15 En el método de la presente invención, la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa d) se puede mezclar con por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) mediante cualquier medio de mezclado convencional conocido por el experto.

20 La adición de por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) a la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa d) no es crítica siempre que el pH de la suspensión obtenida sea desde 8 hasta 10. De acuerdo con lo anterior, dicha adición se puede llevar a cabo en una vez o en diversas porciones. Si la adición de por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) a la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa d) se lleva a cabo en diversas porciones, las porciones pueden comprender cantidades iguales de por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c). Alternativamente, dichas porciones pueden comprender cantidades desiguales de por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c).

25 Adicional o alternativamente, si la adición de por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) a la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa d) se lleva a cabo en diversas porciones, el pH de la suspensión preferiblemente se permite estabilizar después de la adición de una porción antes que se agregue la siguiente porción.

La suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa e) tiene preferiblemente una viscosidad Brookfield desde 10 hasta 4900 mPa·s a 23°C, preferiblemente desde 40 hasta 3000 mPa·s a 23°C, más preferiblemente desde 70 hasta 1000 mPa·s a 23°C y aún más preferiblemente desde 100 hasta 800 mPa·s a 23°C.

30 De acuerdo con la presente invención la viscosidad Brookfield se mide después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro RVT modelo Brookfield DVII+™ a una temperatura de aproximadamente 23°C, y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo de disco apropiado No. 1 a 5.

Etapa f): opcionalmente moler la suspensión obtenida

De acuerdo con la etapa f) opcional del método de la presente invención, se muele la suspensión de la etapa e).

35 La etapa de molido se puede realizar por todas las técnicas y molinos bien conocidos por el experto en la técnica para molido en húmedo. La etapa de molido se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molido convencional, por ejemplo, bajo condiciones tales que el refinamiento resulta predominantemente de impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de rodillos, un molino vibratorio, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de atrición u otro dicho equipo conocido por el experto. La etapa de molido f) se puede llevar a cabo en tanda o de forma continua, preferiblemente de forma continua.

En una realización preferida de la presente invención, se muele la suspensión que contiene carbonato de calcio de la etapa e). De acuerdo con lo anterior, se prefiere que la etapa de molido f) se lleve a cabo después de la etapa e).

45 Preferiblemente, la suspensión que contiene carbonato de calcio de la etapa e) que se va a moler tiene un pH desde 8 y 10, preferiblemente desde 9 hasta 10 y más preferiblemente de alrededor de 9.4.

Adicional o alternativamente, la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida después de molido tiene un pH desde 8 y 10 y preferiblemente desde 9 hasta 10.

En una realización preferida de la presente invención, la etapa de molido f) se lleva a cabo a una temperatura desde 10°C hasta 110°C, preferiblemente desde 20°C hasta 90°C y aún más preferiblemente desde 20°C hasta 70°C.

- 5 En una realización preferida de la presente invención, la etapa de molido f) se lleva a cabo hasta que la fracción de material que contiene carbonato de calcio que tiene un tamaño de partícula de menos de 2 μm sea desde 50 hasta 98% en peso, preferiblemente desde 60 hasta 98% en peso, más preferiblemente desde 70 hasta 98% en peso, y aún más preferiblemente desde 75 hasta 98% en peso, con base en el peso total del material que contiene carbonato de calcio, según se mide con un Sedigraph 5120.
- 10 Adicional o alternativamente, la etapa de molido f) se lleva a cabo hasta que la fracción de material que contiene carbonato de calcio que tiene un tamaño de partícula de menos de 2 μm sea mayor de 50% en peso, preferiblemente mayor de 60% en peso, más preferiblemente mayor de 70% en peso, aún más preferiblemente mayor de 75% en peso y aún más preferiblemente aproximadamente 80% en peso, con base en el peso total del material que contiene carbonato de calcio, según se mide con un Sedigraph 5120.
- 15 Adicional o alternativamente, el material que contiene carbonato de calcio en la suspensión obtenida en la etapa f) del método de la presente invención puede tener un diámetro mediano de partícula de peso d_{50} , medido de acuerdo con el método de sedimentación, en el rango desde 0.01 μm hasta 10 μm , preferiblemente desde 0.1 μm hasta 7 μm y aún más preferiblemente desde 0.1 μm hasta 5 μm , por ejemplo desde 0.1 μm hasta 4 μm .
- 20 En una realización preferida de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa f) es por lo menos 20% en peso, preferiblemente desde 20% en peso a 90% en peso, más preferiblemente desde 30% en peso a 88% en peso, incluso más preferiblemente desde 40% en peso a 86% en peso y aún más preferiblemente desde 50% en peso a 84% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Por ejemplo, el contenido de sólidos de la suspensión obtenida en la etapa f) es desde 65% en peso a 82% en peso o desde 68% en peso hasta 80% en peso, con base en el peso total de la suspensión.
- 25 La suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa f) preferiblemente tiene una viscosidad Brookfield en el rango de 1 a 5000 mPas a 23°C, preferiblemente en el rango de 10 a 4000 mPas a 23°C, más preferiblemente en el rango de 20 a 3000 mPas a 23°C y aún más preferiblemente en el rango de 30 a 1000 mPas a 23°C.
- De acuerdo con la presente invención la viscosidad Brookfield se mide después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro RVT modelo Brookfield DVII+™ a una temperatura de aproximadamente 23°C, y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo de disco apropiado No. 1 a 5.
- En una realización preferida de la presente invención, el método comprende adicionalmente la etapa g) de concentrar la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida.
- 30 En una realización preferida de la presente invención, la etapa de concentración g) se lleva a cabo antes o después de la etapa f).
- Por ejemplo, la etapa de concentración g) se lleva a cabo antes de la etapa f). Alternativamente, la etapa de concentración g) se lleva a cabo después de la etapa f). Preferiblemente, la etapa de concentración g) se lleva a cabo después de la etapa f).
- 35 Si se implementa la etapa g) en el proceso de la presente invención, el contenido de sólidos en la suspensión obtenida se ajusta de tal manera que es por lo menos 60% en peso, preferiblemente desde 60% en peso a 88% en peso, más preferiblemente desde 65% en peso a 86% en peso, incluso más preferiblemente desde 70% en peso a 84% en peso y aún más preferiblemente desde 75% en peso a 82% en peso, con base en el peso total de la suspensión.
- 40 El contenido de sólidos de la suspensión obtenida se puede ajustar al concentrar métodos conocidos por el experto. La concentración de la suspensión que contiene carbonato de calcio correspondiente se puede lograr por medio de un proceso térmico, por ejemplo en un evaporador, o por medio de un proceso mecánico, por ejemplo en una prensa de filtro y/o centrífuga.
- 45 En una realización preferida de la presente invención, el método comprende la etapa g) de concentrar la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida de tal manera que el contenido de sólidos en la suspensión obtenida sea por lo menos 60% en peso, más preferiblemente por lo menos 65% en peso y aún más preferiblemente por lo menos 70% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Por ejemplo, el método comprende etapa g) de concentrar la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida de tal manera que el contenido de sólidos en la suspensión obtenida sea por lo menos 75% en peso, por ejemplo desde 75 hasta 82% en peso, con base en el peso total de la suspensión.
- 50 En una realización preferida de la presente invención, el método comprende etapa g) de concentrar la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida de tal manera que se obtiene un producto seco.

Se entiende que el término "producto seco" se refiere a un material que contiene carbonato de calcio que tiene un contenido de humedad de superficie total de menos de 0.5% en peso, preferiblemente menos de 0.2% en peso y más preferiblemente menos de 0.1% en peso, con base en el peso total del material que contiene carbonato de calcio.

5 Si el proceso de la invención comprende adicionalmente la etapa g) de concentrar la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida de tal manera que se obtiene un producto seco o una suspensión que tiene un contenido de sólidos de por lo menos 60% en peso, con base en el peso total de la suspensión que contiene carbonato de calcio, el producto seco o la suspensión se puede volver a diluir. Si se vuelve a diluir el producto seco
10 o la suspensión, el contenido de sólidos en la suspensión obtenida se ajusta de tal manera que es por lo menos 1% en peso, preferiblemente desde 1% en peso a 88% en peso, más preferiblemente desde 5% en peso a 86% en peso, incluso más preferiblemente desde 10% en peso a 84% en peso y aún más preferiblemente desde 15% en peso a 82% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

En una realización preferida de la presente invención, el método comprende adicionalmente la etapa h) de poner en contacto la suspensión que comprende el material que contiene carbonato de calcio obtenido en la etapa f) y/o etapa
15 g) con silicato de sodio y/o hidróxido de sodio.

Preferiblemente, el método comprende adicionalmente la etapa h) de poner en contacto la suspensión que comprende el material que contiene carbonato de calcio obtenido en la etapa f) con silicato de sodio y/o hidróxido de sodio. Alternativamente, el método comprende adicionalmente la etapa h) de poner en contacto la suspensión que
20 comprende el material que contiene carbonato de calcio obtenido en la etapa g) con silicato de sodio y/o hidróxido de sodio.

Preferiblemente, la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa g) se pone en contacto con silicato de sodio. Alternativamente, la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa g) se pone en contacto con hidróxido de sodio.

En una realización preferida de la presente invención, la etapa de poner en contacto h) se lleva a cabo porque se
25 agrega silicato de sodio y/o hidróxido de sodio a la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa f) y/o etapa g), preferiblemente a la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa g), en una cantidad mayor de 0.001% en peso, preferiblemente desde 0.01 a 10% en peso, más preferiblemente desde 0.05 hasta 5% en peso y aún más preferiblemente desde 0.1 a 4% en peso, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

30 Si se implementa el método de la etapa h) en el método de la invención, la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida preferiblemente tiene un pH de más de 9.5. En una realización preferida de la presente invención, la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida tiene un pH desde 9.5 hasta 14.

En vista de los muy buenos resultados del método para preparar una suspensión que contiene carbonato de calcio acuosa como se definió anteriormente, un aspecto adicional de la presente descripción se refiere a una suspensión
35 que comprende un material que contiene carbonato de calcio que se puede obtener mediante el método de acuerdo con la presente invención. Dicha suspensión contiene un alto contenido de sólidos de material de carbonato de calcio, y preferiblemente es libre de aglutinante a base de látex. Adicionalmente, dicha suspensión presenta una reología que es estable en el tiempo y preferiblemente presenta una reología que es estable en el tiempo en la presencia de silicato de sodio y/o hidróxido de sodio. Por ejemplo, la viscosidad Brookfield de la suspensión que
40 contiene carbonato de calcio obtenida por el método de la invención está por debajo de 2500 mPas a 23°C medida 24 h después de poner en contacto la suspensión con silicato de sodio y/o hidróxido de sodio. Preferiblemente, la viscosidad Brookfield de la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida por el método de la invención está por debajo de 2000 mPas a 23°C, más preferiblemente por debajo de 1500 mPas a 23°C, y aún más preferiblemente por debajo de 1000 mPas a 23°C cuando se mide 24 h después de poner en contacto la suspensión con silicato de
45 sodio y/o hidróxido de sodio.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un material que contiene carbonato de calcio que se puede obtener al secar la suspensión.

La suspensión obtenida o producto seco puede encontrar aplicación en aplicaciones de papel, recubrimiento de
50 papel, de plástico y/o pintura. Se prefiere que la suspensión obtenida o producto seco pueda encontrar aplicación en aplicaciones de recubrimiento de papel.

La suspensión obtenida adicionalmente se puede utilizar para estabilizar la reología de una formulación de recubrimiento para aplicaciones en papel, en la que la formulación de recubrimiento comprende silicato de sodio y/o hidróxido de sodio.

El alcance y el interés de la invención se comprenderán mejor en función de los siguientes ejemplos que están destinados a ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitativos.

Ejemplos

Métodos y Materiales

- 5 En lo siguiente, se describen materiales y métodos de medición implementados en los ejemplos.

Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

El contenido de sólidos de la suspensión (también conocido como "peso seco") se determinó utilizando un Analizador de Humedad HR73 de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con las siguientes configuraciones: temperatura de 120°C, desconexión automática 3, secado estándar, 5 a 20 g de suspensión.

- 10 pH de una suspensión o solución acuosa

El pH de la suspensión o solución acuosa se midió utilizando un medidor de pH estándar a temperatura ambiente, aproximadamente 22°C.

Distribución de tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro <X) y un diámetro medio en peso (d_{50}) de un material en partículas

- 15 El diámetro de grano mediano en peso y la distribución de masa de un diámetro de grano de un material en partículas se determinaron a través el método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravitacional. La medición se realizó con un Sedigraph™ 5120.

El método y el instrumento son conocidos por el experto en la técnica y se utilizan comúnmente para determinar tamaños de grano de cargas y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0.1% en peso. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador de alta velocidad y ultrasónico.

20

Viscosidad Brookfield

La viscosidad Brookfield se midió después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro RVT modelo Brookfield DVII+™ a una temperatura de aproximadamente 23°C, y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo de disco apropiado desde No. 1 hasta 5.

- 25 Materiales

Hydrocarb 75 ME, en la forma de una suspensión que tiene contenido de sólidos de 78% en peso, con base en el peso total de la suspensión, es carbonato de calcio disponible comercialmente de Omya. El carbonato de calcio se dispersa con una sal de un poliácrlato.

- 30 El Omyacarb 10 AV, en la forma de un polvo (98% en peso de contenido de sólidos) se obtuvo de Omya. Omyacarb 10 AV tiene un valor d_{50} de tamaño de partícula mediano de 10 μm , un corte superior d_{98} de 50 μm y un valor d_{21} de 2 μm .

El Omyacarb 2 AV, en la forma de un polvo (98% en peso de contenido de sólidos) se obtuvo de Omya. Omyacarb 2 AV tiene un valor d_{50} de tamaño de partícula mediano de 2.6 μm , un corte superior d_{98} de 15 μm y un valor d_{38} de 2 μm .

- 35 El CaCO_3 de Molde (Noruega), se menciona aquí como CaCO_3 Molde, en la forma de torta de filtro que tiene contenido de sólidos de 83% en peso, con base en el peso total de la torta de filtro, se obtuvo de Omya. CaCO_3 Molde tiene un valor d_{50} de tamaño de partícula mediano de 7 μm , un corte superior d_{98} de 50 μm y un valor d_{23} de tamaño de partícula mediano de 2 μm .

- 40 La lechada de CaCO_3 de Molde (Noruega), se menciona aquí como CaCO_3 Molde SL, en la forma de una suspensión que tiene contenido de sólidos de 74% en peso, con base en el peso total de la torta de filtro, se obtuvo de Omya. CaCO_3 Molde tiene un valor d_{50} de tamaño de partícula mediano de 7 μm , un corte superior d_{98} de 50 μm y un valor d_{23} de tamaño de partícula mediano de 2 μm . Se dispersa con 1000 ppm de un poliácrlato.

El hidróxido de sodio (NaOH), en la forma de gránulos, se obtuvo de Fluka.

El ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), en la forma de una solución acuosa en peso seco al 56%, se obtuvo de Chemische Fabrik Budenheim.

El (1-hidroxietilideno) bifosfonato de tetrasodio (Na_4HEDP), en la forma de una solución acuosa en peso seco al 32%, se obtuvo de Thermophos.

- 5 Se sintetizó (1-hidroxietilideno) bifosfonato de tetrapotasio (K_4HEDP) al agregar 90 g de KOH a una solución acuosa de HEDP previamente formada al agregar 200 g de agua a 108 g de la solución acuosa al 60% de peso de HEDP bajo agitación. La solución clara obtenida tiene un pH de 12 y una concentración de K_4HEDP de 33.5 g/100 g de agua.

El silicato de sodio se obtuvo de PQ Corporation bajo el nombre comercial Crystall 0075.

10 **Ejemplo 1** (ejemplo de la invención)

Este ejemplo demuestra el método de la invención para la preparación de una suspensión que contiene carbonato de calcio acuosa.

- 15 Se diluyeron 5.42 kg de CaCO_3 Molde con agua a un contenido de sólidos de 74% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Se agregaron 0.6% en peso de Na_4HEDP , con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, en la forma de una solución acuosa en peso al 32%, con base en el peso total de la solución, y 83 g de agua se agregan a la suspensión diluida que contiene carbonato de calcio. La suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida se mezcló al utilizar un agitador con recipiente de disolución equipado con una placa de agitación de disco de sierra (100 mm) a 4000 rpm. La suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida tiene contenido de sólidos de 72% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Después de 30 minutos de mezclado la viscosidad Brookfield a 100 rpm muestra un valor de 280 mPas y un pH de 11.1.

Luego, el pH de la suspensión que contiene carbonato de calcio se ajustó a 9.4 al agregar 56% en peso, con base en el peso total de la solución, de una solución acuosa de HEDP y agitar la suspensión otros 10 minutos. La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida fue 130 mPas a 100 rpm con un contenido de sólido de 72% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

- 25 Posteriormente, la suspensión que contiene carbonato de calcio obtenida se molió hasta que el material que contenía carbonato de calcio tuvo un valor d_{75} de tamaño de partícula mediano de 2 μm , es decir durante aproximadamente 60 minutos. Para moler se utilizó un Dynomill Multilab de W. Bachofen AG cargado con 1070 g de perlas de molido fusionadas fundidas que consisten de 68% en peso de baddelleyita y 32% en peso de sílice amorfa, con base en el peso total de perlas de molido, (0.6 - 1.0 mm) a aproximadamente temperatura ambiente. La cámara de molido tiene un volumen total de 600 cm^3 . La velocidad de molido se estableció a 2500 rpm y el flujo se estableció a 500 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$.

La suspensión obtenida después de molido se concentró bajo evaporación térmica y agitación a un contenido de sólidos de 77.1% en peso, con base en el peso total de la suspensión. La suspensión obtenida tuvo un pH de 9.7 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 160 mPas.

35 **Ejemplo 2**

Este Ejemplo se refiere al contacto de una suspensión que contiene carbonato de calcio preparada por el método de la invención con silicato de sodio en comparación con una suspensión de la técnica anterior en la que el carbonato de calcio se dispersa mediante una sal de poliacrilato.

Ejemplo 2a (Ejemplo comparativo)

- 40 En este Ejemplo se demuestra el contacto de una suspensión que contiene carbonato de calcio de la técnica anterior con silicato de sodio.

- 45 Se diluyó Hydrocarb 75 ME - 78% con agua a contenido de sólidos de 68% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Se agregaron 3% en peso, con base en el peso seco total de material que contiene carbonato de calcio, de silicato de sodio bajo agitación. La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida a 100 rpm se midió y la muestra se almacenó en un vaso de precipitado hermético al aire a 40°C durante 4 horas. Después de 4 horas la muestra se agitó durante 2 minutos y se midió la viscosidad Brookfield de la suspensión a 100 rpm. La muestra se almacenó adicionalmente a 40°C durante otras 20 horas en un vaso de precipitado hermético al aire. Después de un tiempo total de 24 horas la muestra se agitó durante 2 minutos y se midió de nuevo la viscosidad Brookfield de la suspensión a 100 rpm.

Los detalles con respecto a la viscosidad Brookfield posteriormente después del tratamiento de la suspensión con silicato de sodio, y después de 4 h y 24 h, respectivamente, se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 2b (Ejemplo de la invención)

5 En este Ejemplo, se demuestra el contacto de silicato de sodio con una suspensión que contiene carbonato de calcio preparada de acuerdo con el método de la invención.

10 La suspensión obtenida en el Ejemplo 1 se diluyó con agua a contenido de sólidos de 68% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Se agregaron 3% en peso, con base en el peso seco total de material que contiene carbonato de calcio, de silicato de sodio bajo agitación. La viscosidad Brookfield de la suspensión a 100 rpm se midió y la muestra se almacenó en un vaso de precipitado hermético al aire a 40°C durante 4 horas. Después de 4 horas la muestra se agitó durante 2 minutos y se midió la viscosidad Brookfield de la suspensión a 100 rpm. La muestra se almacenó adicionalmente a 40°C durante otras 20 horas en un vaso de precipitado hermético al aire. Después de un tiempo total de 24 horas la muestra se agitó durante 2 minutos y se midió de nuevo la viscosidad Brookfield de la suspensión a 100 rpm.

15 Los detalles con respecto a la viscosidad Brookfield posteriormente después del tratamiento de la suspensión con silicato de sodio, y después de 4 h y 24 h, respectivamente, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Tiempo [h]	Viscosidad Brookfield Ejemplo Comparativo 2a [mPas]	Viscosidad Brookfield Ejemplo de la Invención 2b [mPas]
0	110	150
4	440	250
24	3700	2020

20 La Tabla 1 anterior muestra que la suspensión preparada de acuerdo con el método de la invención (Ejemplo 2b) no solo lleva a una viscosidad Brookfield claramente reducida después de 4 horas después de poner en contacto la suspensión con silicato de sodio sino también a una viscosidad Brookfield que se reduce en más de 45% después de 24 horas en comparación con la viscosidad Brookfield medida para una suspensión que contiene carbonato de calcio de la técnica anterior (Ejemplo 2a).

Ejemplo 3

25 Este Ejemplo se refiere al contacto de una suspensión que contiene carbonato de calcio preparada por el método de la invención con hidróxido de sodio en comparación con una suspensión de la técnica anterior en la que el carbonato de calcio se dispersa mediante una sal de poliácrilato.

Ejemplo 3a (Ejemplo comparativo)

En este Ejemplo se demuestra el contacto de una suspensión que contiene carbonato de calcio de la técnica anterior con hidróxido de sodio.

30 El Hydrocarb 75 ME - 78% se diluyó con agua para determinar el contenido de sólidos de 68% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Se agregaron 0.3% en peso, 0.6% en peso y 0.9% en peso, respectivamente, con base en el peso seco total de material que contiene carbonato de calcio, de una solución de hidróxido de sodio 1 M bajo agitación. Se midió la viscosidad Brookfield de las suspensiones obtenidas a 100 rpm y se almacenaron las respectivas muestras en un vaso de precipitado hermético al aire a 40°C durante 4 horas. Después de 4 horas las respectivas muestras se agitaron durante 2 minutos y se midió la viscosidad Brookfield de las respectivas suspensiones a 100 rpm. Las respectivas muestras se almacenaron adicionalmente a 40°C durante otras 20 horas en un vaso de precipitado hermético al aire. Después de un tiempo total de 24 horas las respectivas muestras se agitaron durante 2 minutos y se midió de nuevo la viscosidad Brookfield de las respectivas suspensiones a 100 rpm.

40 Los detalles con respecto a la viscosidad Brookfield posteriormente después del tratamiento de las suspensiones con hidróxido de sodio, y después de 4 h y 24 h, respectivamente, se resumen en la Tabla 2.

Ejemplo 3b (Ejemplo de la invención)

En este Ejemplo, se demuestra el contacto de hidróxido de sodio con una suspensión que contiene carbonato de calcio preparada de acuerdo con el método de la invención.

5 La suspensión obtenida en el Ejemplo 1 se diluyó con agua para determinar el contenido de sólidos de 68% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Se agregaron 0.3% en peso, 0.6% en peso y 0.9% en peso, respectivamente, con base en el peso seco total de material que contiene carbonato de calcio, de una solución de hidróxido de sodio 1 M bajo agitación. Se midió la viscosidad Brookfield de las suspensiones obtenidas a 100 rpm y se almacenaron las respectivas muestras en un vaso de precipitado hermético al aire a 40°C durante 4 horas. Después de 4 horas las respectivas muestras se agitaron durante 2 minutos y se midió la viscosidad Brookfield de las respectivas suspensiones a 100 rpm. Las respectivas muestras se almacenaron adicionalmente a 40°C durante otras 20 horas en un vaso de precipitado hermético al aire. Después de un tiempo total de 24 horas las respectivas muestras se agitaron durante 2 minutos y se midió de nuevo la viscosidad Brookfield de las respectivas suspensiones a 100 rpm.

15 Los detalles con respecto a la viscosidad Brookfield posteriormente después del tratamiento de las suspensiones con hidróxido de sodio, y después de 4 h y 24 h, respectivamente, se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Tiempo [h]	Viscosidad Brookfield Ejemplo Comparativo 3a [mPas]			Viscosidad Brookfield Ejemplo de la Invención 3b [mPas]		
	0.3% en peso	0.6% en peso	0.9% en peso	0.3% en peso	0.6% en peso	0.9% en peso
0	970	3800	6100	75	245	1100
4	1520	5600	9100	70	210	970
24	2260	9000	11500	70	240	1000

20 A partir de la Tabla 2 se puede deducir que el contacto de una suspensión que contiene carbonato de calcio de la técnica anterior (Ejemplo 3a) con hidróxido de sodio lleva a un aumento claro en la viscosidad Brookfield a través del tiempo. Más precisamente, se puede observar que la viscosidad Brookfield para las suspensiones que hacen contacto con 0.3% en peso y 0.6% en peso, respectivamente, aumenta en más de 100% dentro de 24 horas en relación con la viscosidad Brookfield inicial medida directamente después del contacto de la suspensión con hidróxido de sodio. Con respecto a la suspensión que hace contacto con 0.9% en peso de hidróxido de sodio, se puede deducir que la viscosidad Brookfield aumenta en más de 80% dentro de 24 horas en relación con la viscosidad Brookfield inicial medida directamente después del contacto de la suspensión con hidróxido de sodio.

En contraste con esto, la Tabla 2 también muestra que el contacto de la suspensión que contiene carbonato de calcio preparada de acuerdo con el método de la invención con hidróxido de sodio (Ejemplo 3b) no solo lleva a una viscosidad Brookfield inicial claramente reducida medida directamente después del contacto de la suspensión con hidróxido de sodio sino también a una viscosidad Brookfield que es estable a través del tiempo.

Ejemplo 4

Este ejemplo se refiere a la preparación de una suspensión que contiene carbonato de calcio acuosa al utilizar cantidades variables de K₄HEDP y HEDP.

35 2.5 kg de CaCO₃ Molde se diluyó con 258 g de agua. Se agregó 0.2% en peso, 0.4% en peso y 0.6% en peso, respectivamente, de K₄HEDP, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, en la forma de 42% en peso de una solución acuosa, con base en el peso total de la solución, a la suspensión diluida que contiene carbonato de calcio. Las suspensiones obtenidas se mezclaron al utilizar un agitador con recipiente de disolución equipado con una placa de agitación de disco de sierra (100 mm) a 4000 rpm. Cada una de las suspensiones obtenidas tenían contenido de sólidos de 75.3% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Después de 30 minutos de mezclado, la viscosidad Brookfield de las suspensiones a 100 rpm muestra un valor de 40 247 mPas, 425 mPas, y 467 mPas y un pH de 10.7, 11.2 y 11.3, respectivamente.

5 Luego, el pH de la suspensión preparada al agregar 0.6% en peso de K₄HEDP, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, se ajustó a 9.4 al agregar 0.15% en peso de HEDP, en la forma de 30% en peso de una solución acuosa, con base en el peso total de la solución con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, y se agita la suspensión durante otros 10 minutos. La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida fue 110 mPas a 100 rpm con un contenido de sólido de 75.3% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Posteriormente, esta suspensión se molió hasta que el material que contenía carbonato de calcio tuvo un valor d₇₆ de tamaño de partícula mediano de 2 µm. Para moler se utilizó un Dynamill Multilab de W. Bachofen AG cargado con 1070 g de perlas de molido fusionadas fundidas que consisten de 68% en peso de baddeleyita y 32% en peso de sílice amorfa, con base en el peso total de perlas de molido, (0.6 - 1.0 mm) a aproximadamente temperatura ambiente. La cámara de molido tiene un volumen total de 600 cm³. La velocidad de molido se estableció a 2500 rpm y el flujo se estableció a 500 cm³min⁻¹.

La suspensión obtenida después de molido tenía un pH de 9.6 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 230 mPas.

15 Los detalles con respecto a las suspensiones de carbonato de calcio y K₄HEDP y HEDP agregadas así como también el pH, el contenido de sólidos, la viscosidad Brookfield de las suspensiones correspondientes se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3:

Etapa del proceso	pH	s.c. [% en peso]	Viscosidad Brookfield [mPas]	< 2µm [% en peso]
CaCO ₃ + 0.2% en peso K ₄ HEDP	10.7	75.3	247	23
CaCO ₃ + 0.4% en peso K ₄ HEDP	11.2	75.3	425	-
CaCO ₃ + 0.6% en peso K ₄ HEDP	11.3	-	467	-
CaCO ₃ + 0.6% en peso K ₄ HEDP + 0.15% en peso HEDP	9.4	75.3	110	-
Después de moler 18 min	9.6	74.9	230	76
7 días sin agitar	-	-	270	-
7 días agitado	9.8	74.9	220	-
* CaCO ₃ de Molde				

20 A partir de la Tabla 3 se puede deducir que la adición en aumento de K₄HEDP lleva a un aumento de la viscosidad Brookfield. Sin embargo, se puede deducir adicionalmente que la posterior adición de HEDP lleva a una clara reducción en la viscosidad Brookfield.

Ejemplo 5

Este ejemplo se refiere a la preparación de una suspensión que contiene carbonato de calcio acuosa al utilizar cantidades variables de Na₄HEDP y HEDP.

25 2.1 kg de CaCO₃ Molde se diluyó con 225 g de agua. Se agregan 0.2% en peso, 0.4% en peso y 0.6% en peso, respectivamente, de Na₄HEDP, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, en la forma de 20% en peso de una solución acuosa, con base en el peso total de la solución, a la suspensión diluida que contiene carbonato de calcio. Las suspensiones obtenidas se mezclaron al utilizar un agitador con recipiente de disolución equipado con una placa de agitación de disco de sierra (100 mm) a 4000 rpm. Las suspensiones obtenidas tenían contenido de sólidos de 75.6% en peso, 75.1% en peso y 75.0% en peso, respectivamente, con base en el peso total de la suspensión. Después de 30 minutos de mezclado, la viscosidad Brookfield de las

ES 2 617 571 T3

suspensiones a 100 rpm muestra un valor de 440 mPas, 670 mPas, y 690 mPas y un pH de 10.8, 11.1 y 11.2, respectivamente.

5 Luego, el pH de la suspensión preparada al agregar 0.6% en peso de Na₄HEDP, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, se ajustó a 9.4 al agregar 0.15% en peso de HEDP, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, en la forma de una solución acuosa de 28% en peso, con base en el peso total de la solución, y agitar la suspensión durante otros 10 minutos. La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida fue 390 mPas a 100 rpm con contenido de sólidos de 74.9% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

10 Posteriormente, esta suspensión se molió hasta que el material que contenía carbonato de calcio tuvo un valor d₇₇ de tamaño de partícula mediano de 2 µm. Para moler se utilizó un Dynamill Multilab de W. Bachofen AG cargado con 1070 g de perlas de molido fusionadas fundidas que consisten de 68% en peso de baddeleyita y 32% en peso de sílice amorfa, con base en el peso total de perlas de molido, (0.6 - 1.0 mm) a aproximadamente temperatura ambiente. La cámara de molido tiene un volumen total de 600 cm³. La velocidad de molido se estableció a 2500 rpm y el flujo se estableció a 500 cm³min⁻¹.

15 La suspensión obtenida después de molido tuvo un pH de 9.6 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 180 mPas.

La suspensión obtenida después de molido se concentró adicionalmente mediante evaporación térmica y agitación un contenido de sólidos de 77.9% en peso, con base en el peso total de la suspensión. La suspensión obtenida tuvo un pH de 9.6 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 180 mPas.

20 Los detalles con respecto a las suspensiones de carbonato de calcio y Na₄HEDP y HEDP agregadas así como también el pH, el contenido de sólidos, la viscosidad Brookfield de las suspensiones correspondientes se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

Etapa del proceso	pH	s.c. [% en peso]	Viscosidad Brookfield [mPas]	< 2 µm [% en peso]
CaCO ₃ + 0.2% en peso Na ₄ HEDP	10.8	75.6	440	23
CaCO ₃ + 0.4% en peso Na ₄ HEDP	11.1	75.1	670	-
CaCO ₃ + 0.6% en peso Na ₄ HEDP	11.2	75.0	690	-
CaCO ₃ + 0.6% en peso Na ₄ HEDP + 0.15% en peso HEDP	9.4	74.9	390	-
Después de moler 26 min	9.6	70.3	180	77
Después de concentración	9.6	77.9	180	77
7 días sin agitar	-	-	230	-
7 días agitado	9.7	77.7	200	
* CaCO ₃ de Molde				

25 A partir de la Tabla 4 se puede deducir que la sal de potasio de HEDP parece ser un poco más eficiente en la dispersar el material que contiene carbonato de calcio de CaCO₃ de Molde. La viscosidad Brookfield de la suspensión que hace contacto con la sal de sodio de HEDP a contenido de sólidos de 75% en peso es mayor de la viscosidad de la suspensión que hace contacto con la sal de potasio de HEDP (cf. Ejemplo 4).

Ejemplo 6

Este ejemplo se refiere a la preparación de una suspensión que contiene carbonato de calcio acuosa al utilizar Omyacarb 10 AV en combinación con Na₄HEDP y HEDP.

- 5 Se agregan 889 g de agua en un cubo de 5 litros y 60 g de Na₄HEDP bajo agitación. A esa solución 2.55 kg de Omyacarb 10 AV se agregaron en forma de etapas bajo agitación al utilizar un agitador con recipiente de disolución equipado con una placa de agitación de disco de sierra (100 mm) a 4000 rpm. La suspensión obtenida tuvo contenido de sólidos de 72.2% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Después de 30 minutos de mezclado, la viscosidad Brookfield de la suspensión a 100 rpm muestra un valor de 400 mPas, y un pH de 11.0.
- 10 Luego, el pH de la suspensión se ajustó a 9.4 al agregar 0.15% en peso de HEDP, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, en la forma de 28% en peso de una solución acuosa, con base en el peso total de la solución, y agitar la suspensión para otros 10 minutos. La viscosidad Brookfield de la suspensión obtenida fue 160 mPas a 100 rpm con un contenido de sólido de 72.2% en peso, con base en el peso total de la suspensión.
- 15 Posteriormente, la suspensión se molió hasta que el material que contenía carbonato de calcio tuvo un valor d₇₆ de tamaño de partícula mediano de 2 µm. Para moler se utilizó un Dynomill Multilab de W. Bachofen AG cargado con 1070 g de perlas de molido fusionadas fundidas que consisten de 68% en peso de baddeleyita y 32% en peso de sílice amorfa, con base en el peso total de perlas de molido, (0.6-1.0 mm) a aproximadamente temperatura ambiente. La cámara de molido tiene un volumen total de 600 cm³. La velocidad de molido se estableció a 2500 rpm y el flujo se estableció a 500 cm³min⁻¹.
- 20 La suspensión obtenida después de molido tuvo un pH de 9.7 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 110 mPas.
- La suspensión obtenida después de molido se concentró adicionalmente mediante evaporación térmica y agitación un contenido de sólidos de 77.9% en peso, con base en el peso total de la suspensión. La suspensión obtenida tuvo un pH de 9.6 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 160 mPas.
- 25 Los detalles con respecto a la suspensión de carbonato de calcio y Na₄HEDP y HEDP agregada así como también el pH, el contenido de sólidos, la viscosidad Brookfield de las suspensiones correspondientes se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5:

Etapa del proceso	pH	s.c. [% en peso]	Viscosidad Brookfield [mPas]	< 2µm [% en peso]
Omyacarb 10 AV + Na ₄ HEDP	11.0	72.2	400	14
Omyacarb 10 AV + Na ₄ HEDP + 0.15% en peso HEDP	9.4	72.2	160	-
Después de moler 25 min	9.7	72.5	110	76
Después de concentración	9.6	77.9	160	76
7 días sin agitar	9.7	-	340	-
7 días agitado	9.7	78.1	220	

A partir de la Tabla 5 se puede deducir que la viscosidad Brookfield es todavía estable después de 7 días

30 **Ejemplo 7**

ES 2 617 571 T3

Este ejemplo se refiere a la preparación de una suspensión que contiene carbonato de calcio acuosa al utilizar Omyacarb 2 AV en combinación con Na₄HEDP y HEDP.

5 Se colocan 361 g de agua en un cubo de 5 litros y se agregan 17 g de Na₄HEDP bajo agitación. A esa solución 1.02 kg de Omyacarb 2 AV se agregaron en forma de etapas bajo agitación al utilizar un agitador con recipiente de disolución equipado con una placa de agitación de disco de sierra (100 mm) a 4000 rpm. La primera suspensión obtenida obtuvo contenido de sólidos de 72.2% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Después de 30 minutos de mezclado, la viscosidad Brookfield de la primera suspensión a 100 rpm muestra un valor de 585 mPas, y un pH de 10.8.

10 Luego, el pH de esta suspensión se ajustó a 9.4 al agregar 0.15% en peso de HEDP, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, en la forma de una solución acuosa de 28% en peso, con base en el peso total de la solución, y agitar la suspensión durante otros 10 minutos. La viscosidad Brookfield de la primera suspensión obtenida fue 380 mPas a 100 rpm con un contenido de sólidos de 72.0% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

15 Luego, la suspensión se molió hasta que el material que contenía carbonato de calcio tuvo un valor d₈₀ de tamaño de partícula mediano de 2 µm. Para moler se utilizó un Dynomill Multilab de W. Bachofen AG cargado con 1070 g de perlas de molido fusionadas fundidas que consisten de 68% en peso de baddeleyita y 32% en peso de sílice amorfa, con base en el peso total de perlas de molido, (0.6-1.0 mm) a aproximadamente temperatura ambiente. La cámara de molido tiene un volumen total de 600 cm³. La velocidad de molido se estableció a 2500 rpm y el flujo se estableció a 500 cm³min⁻¹.

20 La suspensión obtenida después de molido tuvo un pH de 9.7 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 180 mPas.

Los detalles con respecto a las condiciones de molido se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6:

t [min]	T [° C]	p [bar]	Comentarios
0	22	0	Inicio → cascada
7:00	42	0.3 - 0.4	Primer paso terminado → circulación
10:00	44	0.3 - 0.4	Parada 2 µm <61% → Continúa
17:00	42	0.4 - 0.5	Parada 2 µm <66% → Continúa
25:00	42	0.4 - 0.5	Final 2 µm < 80%

25 La suspensión obtenida después de molido se concentró adicionalmente mediante evaporación térmica y agitación un contenido de sólidos de 77.7% en peso, con base en el peso total de la suspensión. La suspensión obtenida tuvo un pH de 9.5 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 440 mPas.

Los detalles con respecto a la suspensión de carbonato de calcio y Na₄HEDP y HEDP agregados así como también el pH, el contenido de sólidos, la viscosidad Brookfield de la primera, segunda y suspensiones combinadas correspondientes se resumen en la Tabla 7.

30 Tabla 7:

Etapas del proceso para la primera suspensión	pH	s.c. [% en peso]	Viscosidad Brookfield [mPas]	< 2µm [% en peso]
Omyacarb 2 AV + Na ₄ HEDP	10.8	72.2	585	28
Omyacarb 2 AV + Na ₄ HEDP + 0.15%	9.4	72.0	380	-

ES 2 617 571 T3

en peso HEDP				
Después de moler 25 min	9.7	72.3	180	80
Después de concentración	9.5	77.7	440	80

A partir de la Tabla 7 se puede deducir que la viscosidad Brookfield es aún estable después de 7 días.

Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo)

5 Este ejemplo se refiere a la preparación de una suspensión que contiene carbonato de calcio acuosa al utilizar Omyacarb 10 AV en combinación con Na₄HEDP sin el ajuste del pH con HEDP.

10 798 g de agua se colocaron en un cubo de 5 litros y se agregaron 31 g de Na₄HEDP bajo agitación. A esa solución se agregaron 2.17 kg de Omyacarb 10 AV en forma de etapas bajo agitación al utilizar un agitador con recipiente de disolución equipado con una placa de agitación de disco de sierra (100 mm) a 4000 rpm. La suspensión obtenida tuvo contenido de sólidos de 72.2% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Después de 30 minutos de mezclado, la viscosidad Brookfield de la suspensión a 100 rpm muestra un valor de 150 mPas, y un pH de 10.6.

15 Posteriormente, la suspensión se molió hasta que el material que contenía carbonato de calcio tuvo un valor d₇₄ de tamaño de partícula mediano de 2 µm. Para moler se utilizó un Dynamill Multilab de W. Bachofen AG cargado con 1070 g de perlas de molido fusionadas fundidas que consisten de 68% en peso de baddeleyita y 32% en peso de sílice amorfa, con base en el peso total de perlas de molido, (0.6-1.0 mm) a aproximadamente temperatura ambiente. La cámara de molido tiene un volumen total de 600 cm³. La velocidad de molido se estableció a 2500 rpm y el flujo se estableció a 500 cm³min⁻¹. El molido tenía que ser detenido a medida que la lechada se espesaba en el molino y casi provocaba bloqueo completo del molino. Como consecuencia, se debe observar que dicho proceso no es aplicable.

La suspensión obtenida después de molido tuvo un pH de 10.2 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 310 mPas.

20 Los detalles con respecto a las condiciones de molido se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8:

t [min]	T [°C]	p [bar]	Comentarios
0	24	0	Inicio → cascada
3:40	36	0.3	Primer paso terminado → circulación
7:20	37	0.3 - 0.4	-
11:00	40	0.4 - 0.5	-
14:40	40	0.4 - 0.5	-
19:20	41	0.4 - 0.5	Parada 2 µm <67% → Continúa
22:00	42	0.6 - 0.7	Final 2 µm <74% → espesamiento en la salida del molino

La suspensión obtenida después de molido se concentró adicionalmente mediante evaporación térmica y agitación un contenido de sólidos de 77.0% en peso, con base en el peso total de la suspensión. La suspensión obtenida tuvo un pH de 10.0 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 1730 mPas.

5 Los detalles con respecto a la suspensión de carbonato de calcio y Na₄HEDP agregados así como también el pH, el contenido de sólidos, la viscosidad Brookfield de las suspensiones correspondientes se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9:

Etapa del proceso	pH	s.c. [% en peso]	Viscosidad Brookfield [mPas]	< 2 µm [% en peso]
Omyacarb 10 AV + Na ₄ HEDP	10.6	72.2	150	-
Después de moler 25 min	10.2	72.0	310	74
Después de concentración	10.0	77.0	1730	73

10 A partir de la Tabla 9 se puede deducir que el contacto de una suspensión que comprende un material que contiene carbonato de calcio solo con una sal de metal alcalino de HEDP (sin la adición adicional de HEDP) lleva a un aumento claro en la viscosidad Brookfield. Adicionalmente, se debe notar que dicha suspensión no es adecuada para uso como una formulación de color de recubrimiento. Además de esto, los resultados indican las propiedades ventajosas de la suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio preparada por el método de la invención.

Ejemplo 9 (Ejemplo de la invención)

15 Este ejemplo ilustra la posibilidad de utilizar un material que contiene carbonato de calcio disperso con poliacrilato como material de carga de acuerdo con la etapa a) de la invención.

20 4.0 kg de CaCO₃ Molde SL se agitaron al utilizar un agitador con recipiente de disolución equipado con una placa de agitación de disco de sierra (100 mm) a 4000 rpm. Se agregaron 83 g de agua bajo agitación. La suspensión obtenida tuvo contenido de sólidos de 72.3% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Se agregaron 76.1 g de Na₄HEDP en la forma de una solución acuosa en peso al 32%, con base en el peso total de la solución. Después de 30 minutos de mezclado, la viscosidad Brookfield de la suspensión a 100 rpm muestra un valor de 920 mPas, y un pH de 11.1.

25 Luego, el pH de esta suspensión se ajustó a 9.4 al agregar 0.15% en peso de HEDP, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio, en la forma de solución acuosa de 56% en peso, con base en el peso total de la solución, y agitar la suspensión durante otros 10 minutos. La viscosidad Brookfield de la primera suspensión obtenida fue 160 mPas a 100 rpm con un contenido de sólidos de 71.7% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

30 Posteriormente, la suspensión se molió hasta que el material que contenía carbonato de calcio tuvo un valor d₇₅ de tamaño de partícula mediano de 2 µm. Para moler se utilizó un Dynamill Multilab de W. Bachofen AG cargado con 1070 g de perlas de molido fusionadas fundidas que consisten de 68% en peso de baddeleyita y 32% en peso de sílice amorfa, con base en el peso total de perlas de molido, (0.6-1.0 mm) a aproximadamente temperatura ambiente. La cámara de molido tiene un volumen total de 600 cm³. La velocidad de molido se estableció a 2500 rpm y el flujo se estableció a 500 cm³min⁻¹. El molido tenía que ser detenido a medida que la lechada se espesaba en el molino y casi provoca bloqueo completo del molino. Como consecuencia, cabe señalar que dicho proceso no es aplicable.

35 La suspensión obtenida después de molido se concentró adicionalmente mediante evaporación térmica y agitación un contenido de sólidos de 78.1% en peso, con base en el peso total de la suspensión. La suspensión obtenida tuvo un pH de 9.7 y una viscosidad Brookfield a 100 rpm de 220 mPas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una suspensión que contiene carbonato de calcio acuosa, que comprende las siguientes etapas de:
- 5 a) proporcionar un material que contiene carbonato de calcio en la forma de una torta o suspensión acuosa que tiene contenido de sólidos de por lo menos 45% en peso, con base en el peso total de la torta o suspensión acuosa;
- b) proporcionar por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico en una cantidad de 0.01 hasta 5% en peso, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio;
- c) proporcionar por lo menos un ácido fosfónico en una cantidad de 0.001 hasta 0.5% en peso, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio;
- 10 d) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) con por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) de tal manera que se obtiene una suspensión que tiene un pH de 10 hasta 14;
- e) poner en contacto la suspensión de la etapa d) con por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) de tal manera que se obtiene una suspensión que tiene un pH de 8 hasta 10; y
- 15 f) opcionalmente moler la suspensión obtenida en la etapa e).
2. El método de la reivindicación 1, en el que el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la torta o suspensión de la etapa a) tiene contenido de sólidos de 50 hasta 98% en peso, preferiblemente de 60 hasta 90% en peso y más preferiblemente de 70 hasta 85% en peso, con base en el peso total de la torta o suspensión acuosa.
- 20 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) tiene un tamaño de partícula mediano d_{50} de 1 hasta 100 μm , preferiblemente de 1 hasta 70 μm , más preferiblemente de 1 hasta 50 μm , incluso más preferiblemente de 1 hasta 25 μm y aún más preferiblemente de 1 hasta 10 μm .
- 25 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el metal alcalino de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se selecciona de el grupo que consiste de sodio, potasio, litio y mezclas de los mismos, preferiblemente el metal alcalino de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) es sodio.
- 30 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se selecciona de una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico y una sal de metal alcalino de un ácido trifosfónico, preferiblemente por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico es una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico.
- 35 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) es una sal de metal alcalino de un ácido difosfónico seleccionado de ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP), ácido metileno difosfónico (MDP), ácido hidroximetileno difosfónico (HMDP), ácido hidroxiciclotileno difosfónico (HCM DP) y ácido 1-hidroxi-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD), preferiblemente ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP).
- 40 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la sal de metal alcalino de un ácido difosfónico de la etapa b) se selecciona de (1-hidroxietilideno) bisfosfonato de tetrasodio (Na_4HEDP), bisfosfonato de trisodio (1-hidroxietilideno) (Na_3HEDP), (1-hidroxietilideno) bisfosfonato de disodio (Na_2HEDP), (1-hidroxietilideno) bisfosfonato de tetrapotasio (K_4HEDP), (1-hidroxietilideno) bisfosfonato de tripotasio (K_3HEDP) y (1-hidroxietilideno) bisfosfonato de dipotasio (K_2HEDP), preferiblemente la sal de metal alcalino de un ácido difosfónico de la etapa b) es (1-hidroxietilideno) bisfosfonato de tetrasodio (Na_4HEDP).
- 45 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) está en la forma de una solución acuosa, preferiblemente una solución acuosa que comprende por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico en una cantidad de 10 hasta

80% en peso, preferiblemente de 20 hasta 66% en peso y aún más preferiblemente de 30 hasta 50% en peso, con base en el peso total de la solución.

5 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) se selecciona de un ácido difosfónico y ácido trifosfónico, preferiblemente por lo menos un ácido fosfónico es un ácido difosfónico.

10 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) es un ácido difosfónico seleccionado de ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP), ácido metileno difosfónico (MDP), ácido hidroximetileno difosfónico (HMDP), ácido hidroxiciclometileno difosfónico (HCMDP) y ácido 1- hidroxí-3-aminopropano-1,1-difosfónico (APD), preferiblemente por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) es ácido 1- hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP).

12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) está en la forma de una solución acuosa, preferiblemente una solución acuosa que comprende por lo menos un ácido fosfónico en una cantidad de 25 hasta 75% en peso, preferiblemente de 35 hasta 65% en peso y aún más preferiblemente de 45 hasta 60% en peso, con base en el peso total de la solución.

15 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) es una sal de sodio de ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (Na₄HEDP) y por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) es ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP).

20 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la etapa d) se lleva a cabo en que por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido fosfónico de la etapa b) se agrega al material que contiene carbonato de calcio de la etapa a) en una cantidad de 0.05 hasta 2.5% en peso, preferiblemente en una cantidad de 0.05 y 1.5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0.05 hasta 1% en peso y aún más preferiblemente en una cantidad de 0.1 a 1% en peso, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la suspensión obtenida en la etapa d) tiene un pH de 9 hasta 12, preferiblemente de 10 hasta 12 y aún más preferiblemente alrededor de 11.

25 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la suspensión obtenida en la etapa d) se diluye con agua para determinar el contenido de sólidos de de 40 hasta 90% en peso, preferiblemente de 50 hasta 80% en peso y más preferiblemente de 60 hasta 75% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

30 17. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la suspensión obtenida en la etapa d) tiene contenido de sólidos de 50 hasta 88% en peso, preferiblemente de 55 hasta 88% en peso, más preferiblemente de 65 hasta 86% en peso, incluso más preferiblemente de 68 hasta 84% en peso y aún más preferiblemente de 72 hasta 82% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

35 18. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la suspensión obtenida en la etapa d) tiene una viscosidad Brookfield de 50 hasta 5000 mPa·s a 23°C, preferiblemente de 60 hasta 3000 mPa·s a 23°C, más preferiblemente de 100 hasta 1000 mPa·s a 23°C y aún más preferiblemente de 150 hasta 900 mPa·s a 23°C.

40 19. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que la etapa e) se lleva a cabo en que por lo menos un ácido fosfónico de la etapa c) se agrega a la suspensión obtenida en la etapa d) en una cantidad de 0.01 hasta 0.5% en peso, preferiblemente en una cantidad de 0.05 hasta 0.4% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0.075 hasta 0.3% en peso y aún más preferiblemente en una cantidad de 0.075 hasta 0.2% en peso, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

20. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la suspensión obtenida en la etapa e) tiene un pH de 9 hasta 10 y preferiblemente alrededor de 9.4.

45 21. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la suspensión obtenida en la etapa e) tiene una viscosidad Brookfield de 10 hasta 4900 mPa·s a 23°C, preferiblemente de 40 hasta 3000 mPa·s a 23°C, más preferiblemente de 70 hasta 1000 mPa·s a 23°C y aún más preferiblemente de 100 hasta 800 mPa·s a 23°C.

22. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la etapa de molido f) se lleva a cabo después de la etapa e).

23. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que la etapa de molido f) se lleva a cabo a una temperatura de 10°C hasta 110°C, preferiblemente de 20°C hasta 90°C y aún más preferiblemente de 20°C hasta 70°C.
- 5 24. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que etapa de molido f) se lleva a cabo hasta la fracción de material que contiene carbonato de calcio que tiene un tamaño de partícula de menos de 2 µm es de 50 hasta 98% en peso, preferiblemente de 60 hasta 98% en peso, más preferiblemente de 70 hasta 98% en peso, y aún más preferiblemente de 75 hasta 98% en peso, con base en el peso total del material que contiene carbonato de calcio.
- 10 25. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en el que la suspensión obtenida en la etapa f) tiene una viscosidad Brookfield en el rango de 1 a 5000 mPas a 23°C, preferiblemente en el rango de 10 a 4000 mPas a 23°C, más preferiblemente en el rango de 20 a 3000 mPas a 23°C y aún más preferiblemente en el rango de 30 a 1000 mPas a 23°C.
- 15 26. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, en el que el método adicionalmente comprende la etapa g) de concentrar la suspensión obtenida que comprende material que contiene carbonato de calcio de tal manera que el contenido de sólidos en la suspensión es por lo menos 60% en peso, preferiblemente de 60% en peso a 88% en peso, más preferiblemente de 65% en peso a 86% en peso, incluso más preferiblemente de 70% en peso a 84% en peso y aún más preferiblemente de 75% en peso a 82% en peso, con base en el peso total de la suspensión.
- 20 27. El método de acuerdo con la reivindicación 26, en el que de la etapa de concentración g) se lleva a cabo después de la etapa f).
28. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, en el que el método adicionalmente comprende la etapa h) de poner en contacto la suspensión que comprende material que contiene carbonato de calcio obtenida en la etapa f) y/o la etapa g) con silicato de sodio y/o hidróxido de sodio.
- 25 29. El método de acuerdo con la reivindicación 28, en el que la etapa de poner en contacto h) se lleva a cabo porque se agrega silicato de sodio y/o hidróxido de sodio en una cantidad mayor de 0.001% en peso, preferiblemente de 0.01 a 10% en peso, más preferiblemente de 0.05 hasta 5% en peso y aún más preferiblemente de 0.1 a 4% en peso, con base en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.