

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 676 997**

51) Int. Cl.:

**C09C 3/04** (2006.01)

**C09C 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2006 PCT/IB2006/001945**
- 87) Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2007 WO07012935**
- 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2006 E 06779862 (9)**
- 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 1957587**

54) Título: **Proceso para dispersar y/o triturar y/o concentrar carbonato de calcio en medios acuosos usando una solución acuosa que contiene compuestos de circonio**

30) Prioridad:

**25.07.2005 EP 05076705**

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

**27.07.2018**

73) Titular/es:

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

72) Inventor/es:

**BURI, MATTHIAS;  
SCHOELKOPF, JOACHIM y  
KAESSBERGER, MICHAEL**

74) Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones :

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

**ES 2 676 997 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para dispersar y/o triturar y/o concentrar carbonato de calcio en medios acuosos usando una solución acuosa que contiene compuestos de circonio.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio, en el que dicha suspensión que contiene carbonato de calcio se prepara mediante la adición de carbonato de potasio y circonio y, posiblemente, uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En una realización particular, este proceso está caracterizado por que es un proceso de mezclado, en el que:

10 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración  
o

15 el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

20 En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de trituración, en el que:

25 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se tritura la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración  
o

30 el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se tritura la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de dispersión, en el que:

35 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración  
o

40 el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de concentración, en el que:

45 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se concentra la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración  
o

50 el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una

emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se concentra la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

5 En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de dispersión, en el que:

10 el carbonato de calcio, en la forma de una torta de pigmento, tal como una torta de filtro y/o una torta centrífuga y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferentemente un contenido de humedad por encima del 20 % por peso seco de materia mineral, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración  
o

15 el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una torta de pigmento, tal como una torta de filtro y/o una torta centrífuga y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferentemente un contenido de humedad por encima del 20 % por peso seco de materia mineral, y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

20 Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso de fabricación de una suspensión acuosa y/o una dispersión acuosa de viscosidad estable de carbonato de calcio sin el uso de dispersantes de fosfato bien conocidos, que ahora se cree que son contaminantes del medio ambiente.

25 También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de fabricación de una suspensión acuosa y/o una dispersión acuosa de viscosidad estable de carbonato de calcio, en el que la cantidad de policarboxilatos comunes, tales como poliacrilatos o maleatos y/o combinaciones de los mismos, se reduce cuando estos se usan como dispersantes, puesto que estos se derivan de productos petroquímicos que contribuyen a aumentar el "carbono orgánico total" (TOC en inglés) en la atmósfera y el "carbono orgánico disuelto" (DOC en inglés) en agua. El Protocolo de Kioto, firmado el 11 de diciembre de 1997, promueve el respeto del medio ambiente mediante la estabilización y reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, la mitigación del cambio climático y la promoción del desarrollo sostenible. El Protocolo de Kioto reconoce la inmensa importancia de controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, que actualmente provienen principalmente de fuentes industriales y de transporte; el protocolo reconoce además las oportunidades correspondientes que se obtendrán a través de una mejor gestión de los depósitos de carbono y la mejora de los sumideros de carbono en la silvicultura y la agricultura.

35 También es un objeto de la invención proporcionar un proceso de fabricación de una suspensión acuosa y/o una dispersión acuosa de viscosidad estable de carbonato de calcio que puede presentar un alto contenido en sólidos, de más del 65 % por peso seco de materia mineral y, posiblemente, más del 78 % por peso seco de materia mineral, o que puede proporcionar una suspensión que contiene carbonato de calcio producida a partir de una etapa de reconcentración mecánica y/o térmica posterior a al menos una etapa de trituración en seco y/o en húmedo sin el uso de dispersantes y a baja concentración en términos de materia seca (menos del 40 % por peso seco de materia mineral) y, opcionalmente, seguida de una etapa de trituración adicional, que se concentra hasta dar una forma de alto contenido en sólidos de más del 65 % por peso seco de materia mineral y, posiblemente, más del 78 % por peso seco de materia mineral.

40 También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de fabricación de tales suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas estables de carbonato de calcio, posiblemente en una forma de alto contenido en sólidos, manteniendo y/o potenciando tales suspensiones y/o dispersiones acuosas las propiedades ópticas que mantienen y/o aumentan la opacidad y/o el coeficiente de dispersión del producto final, cuando se usan en tales formulaciones de usuario final.

Las suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas obtenidas de este modo también son un objeto de la presente invención.

50 Otro objeto de la presente invención es el pigmento de mineral de carbonato de calcio en seco obtenido después del secado de dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas.

Otro objeto de la presente invención es el uso de dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas y/o pigmentos de minerales de carbonato de calcio en seco, en la fabricación de papel y/o recubrimientos de papel y/o recubrimientos de plástico, como cargas para los plásticos o en composiciones de pintura acuosas y similares.

Las suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas y/o pigmentos de minerales de carbonato de calcio en seco de

materia mineral se usan en la actualidad en diversas aplicaciones y, especialmente cuando contienen carbonato de calcio como material particulado inorgánico, estas se usan sobre todo para producir composiciones que contienen pigmentos o cargas, que pueden usarse, adicionalmente, en la fabricación de papel y/o recubrimientos de papel y/o de plástico, como cargas para los plásticos o en composiciones de pintura acuosas y similares.

5 Con el fin de mantener tales suspensiones en forma estable en términos de viscosidad y evitar fenómenos no deseables, tales como la agregación, la floculación o sedimentación durante la fabricación, el transporte o el almacenamiento de la suspensión, el experto en la materia sabe que resulta necesario obtener suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de material particulado usando agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración. También se sabe bien que la elección de tales agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración puede influir más tarde en algunas de las propiedades características de los productos finales preparados en base a estas suspensiones; por ejemplo, en el caso de pintura acuosa, formulaciones de papel o de recubrimiento de papel, el estado de la técnica incluye documentos relativos a los agentes de dispersión que potencian las propiedades ópticas de los productos finales, tales como la opacidad, el brillo o el coeficiente de dispersión.

15 Los documentos US 5 043 017 y US 5 156 719 abordan un carbonato de calcio finamente dividido que se estabiliza en ácido a través del uso de un agente quelante de calcio, una base de conjugado, tal como polifosfatos, y un ácido débil, siendo este último preferencialmente ácido fosfórico, y un proceso con el fin de obtener tal carbonato de calcio y un papel que contiene tal carbonato de calcio.

20 Estas soluciones cumplen con los requisitos nuevos del experto en la materia, en términos de no uso de determinados productos químicos que se consideran ahora como contaminantes potenciales en aguas residuales y aguas de proceso, a saber, los compuestos de fosfato. De hecho, los productos químicos que contienen fosfatos se someten actualmente a un número creciente de restricciones. En la primavera de 2003, la Unión Europea firmó un Protocolo sobre un Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes. El 7 de octubre de 2004, la Comisión Europea adoptó una propuesta para una Regulación para futuras obligaciones de información: COM (2004) 634. El Anexo I de esta propuesta desglosa las instalaciones y actividades industriales que se tienen en cuenta: la industria mineral se menciona en la página 25 (minería subterránea y operaciones relacionadas, minería a cielo abierto). El Anexo II desglosa 90 productos que se tienen en cuenta: en la página 28 se menciona el total de fósforo. En vista de lo anterior, las soluciones anteriores que desvelan el uso de fosfato y, sobre todo, de ácido fosfórico no pueden ser consideradas como relevantes, eficaces y útiles para el experto en la materia.

30 Tal como se ha sabido durante muchos años en la técnica, otra solución para obtener suspensiones estables de materia de minerales es el uso de homopolímeros acrílicos y/o copolímeros acrílicos con otro monómero soluble en agua. Los documentos FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 127 388, EP 0 129 329 y EP 0 542 644 desvelan el uso de tales polímeros que presentan pesos moleculares bajos para este fin. Aunque estos diversos tipos de agentes de dispersión hacen posible que se obtengan suspensiones acuosas de materia mineral finamente dividida que sean estables con el paso del tiempo, estos no permiten la redispersión o suspensión posterior de la materia mineral en agua, tal como, sobre todo, el carbonato de calcio, al producirse a partir de una etapa de reconcentración térmica y/o mecánica posterior a una etapa de trituración en seco y/o en húmedo sin el uso de dispersante a baja concentración en términos de materia seca (< 40 % por peso seco) y, opcionalmente, seguida por una etapa de trituración adicional. Tal carbonato de calcio triturado de bajo contenido en sólidos, triturado en suspensión acuosa con el uso de cualquier agente adyuvante de la dispersión y/o trituración, es difícil de dispersar para formar suspensiones de alto contenido en sólidos.

45 Frente a este problema, el experto en la materia conoce el documento WO 01 48093 que enseña la selección de homopolímeros de ácido acrílico y/o copolímeros solubles en agua de ácido acrílico con un peso molecular alto (que corresponden a índices de viscosidad que varían de 0,08 a 0,80). Se propone otra solución en el documento EP 0 850 685, que desvela el uso de un copolímero soluble en agua de ácido acrílico y ácido maleico, en una relación determinada y de acuerdo con un determinado peso molecular.

Sin embargo, los polímeros y copolímeros mencionados anteriormente se derivan a partir de productos petroquímicos que son bien conocidos por contribuir a un aumento no deseable del TOC en la atmósfera y del DOC en agua y no cumplen con el Protocolo de Kioto, tal como se ha mencionado anteriormente en el presente documento.

50 Además, ninguno de estos documentos enseña la influencia del agente de dispersión usado sobre las propiedades finales de las formulaciones acuosas que contienen una suspensión de materia mineral obtenida de acuerdo con estas invenciones y, más particularmente, ni aborda la posible potenciación de las propiedades ópticas de pinturas o papel o recubrimientos de papel fabricados usando tales suspensiones: la presente invención permite al experto en la materia cumplir con los requisitos del usuario final en términos de mantener o mejorar las propiedades ópticas de los productos finales.

Además, tal como se señalará en la presente solicitud, el proceso de acuerdo con la invención permite,

adicionalmente, una reducción de la cantidad de dispersantes de policarboxilato para lograr una viscosidad de Brookfield™ cuando se usan en combinación con el compuesto de circonio. Cuando está en combinación con los dispersantes de poliacrilato, el uso de compuestos de circonio de acuerdo con la invención conduce a excelentes resultados en términos de estabilidad y contenido en sólidos de suspensiones de carbonato de calcio redispersadas, que son sorprendentemente equivalentes a o están mejorados por encima de aquellos obtenidos de acuerdo con los documentos WO 01 48093 y EP 0 850 685, y conduce a una reducción del DOC y la emisión de CO<sub>2</sub> fósil, tras la descomposición de dispersante en relación con las suspensiones obtenidas de acuerdo con las patentes anteriores.

El documento US 3.597.251 describe un proceso para la preparación de una suspensión de carbonato de calcio acuosa que contiene de aproximadamente el 55 al 80 % en peso de carbonato de calcio, que comprende mezclar carbonato de calcio y agua con entre aproximadamente el 0,05 y el 0,5 % en peso de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de circonio y óxido de zinc sustancialmente puro y entre aproximadamente el 0,2 y el 2 % en peso de material dispersante de fosfato que contiene entre aproximadamente el 50 y el aproximadamente el 100 % en peso de complejo de fosfato.

El documento US 3.904.130 describe un molino para triturar minerales para su uso como pigmento o carga, teniendo el molino elementos de trituración que comprenden del 30 al 70 % en peso de óxido de circonio, del 0,1 al 5 % en peso de óxido de aluminio y del 5 al 20 % en peso de óxido de silicio.

El documento US 5.217.791 describe una lámina de película impresa que comprende una lámina de película transparente provista de una composición de recubrimiento que contiene uno o más pigmentos, por ejemplo, carbonato de calcio, y uno o más adhesivos, comprendiendo la mejora dichos pigmentos que incluyen uno o más pigmentos que tienen una absorción de aceite de linaza de 10 a 80 ml/100 g, estando presentes dichos uno o más pigmentos en una cantidad del 70 al 100 % en peso del contenido de pigmento total, teniendo dicha lámina de película un brillo de por encima del 50 % y una opacidad del 20 al 60 %, estando impresa dicha lámina de película de tal manera que la diferencia entre la densidad de tinta de una imagen impresa sobre el lado impreso de dicha lámina de película y la densidad de tinta de la imagen impresa sobre el lado no impreso de dicha lámina de película es por debajo del 35 %.

El documento US 5.362.573 describe un proceso de apresto de la superficie de papel o cartón que comprende las siguientes etapas:

a) preparar un compuesto de apresto de superficie acuoso mediante la combinación y el mezclado de una solución acuosa de al menos un polímero o interpolímero dispersable o soluble en agua, una solución o dispersión de materiales auxiliares y una solución acuosa de una sal de metal, seleccionada entre el grupo que consiste en circonio, hafnio y titanio;

b) ajustar el pH de dicho compuesto de apresto acuoso de aproximadamente 5 a aproximadamente 10,5 mediante la adición de álcali, aumentando de este modo el peso molecular de dicho polímero o interpolímero mediante la reacción química o física de dicho polímero o interpolímero con dicha sal de circonio, hafnio o titanio, dando como resultado un aumento de la viscosidad de dicho compuesto de apresto acuoso;

c) aplicar dicho compuesto de apresto de superficie acuoso a la superficie del papel o cartón por medio de una prensa de apresto o una caja de agua de calandria, para inmovilizar dicho compuesto de apresto acuoso sobre la superficie de dicho papel o cartón en el estado húmedo, evitando de este modo la penetración de dicho compuesto de apresto de superficie acuoso en dicho papel o cartón; y

d) secar y curar dicho compuesto de apresto de superficie acuoso mediante la aplicación de calor al papel o cartón tratado, reticulando de este modo dicho polímero o interpolímero contenido en dicho compuesto de apresto de superficie, y también la formación de enlaces con las partículas de pigmento y la fibra presentes en la superficie de dicho papel o cartón, y sujetando de este modo el polímero o interpolímero a la superficie de dicho papel o cartón.

El problema técnico del documento JP 2001 063209 es mejorar la resistencia al agua de cualquiera, o ambos, del papel recubierto y de la tinta basada en agua coagulada a depositar. El material de recubrimiento puede comprender carbonato de calcio y carbonato de amonio y circonio.

Por tanto, el problema técnico a resolver se puede resumir de la siguiente manera: el experto en la materia debe evitar estrictamente el uso de fosfato y debe reducir la cantidad de policarboxilato necesaria para un grado dado de dispersión en las suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de materia mineral, debido a regulaciones más estrictas; además, este también debe desarrollar un proceso con el fin de concentrar materia mineral; de acuerdo con estas regulaciones, este también debe desarrollar un proceso para redispersar el carbonato de calcio producido a partir de una etapa de reconcentración mecánica y/o térmica posterior a al menos una etapa de trituración en seco y/o en húmedo sin el uso de dispersante y a baja concentración en términos de materia seca; por último, este debe

cumplir con los requisitos del usuario final y debe mantener o potenciar algunas de las propiedades ópticas de los productos finales, tales como la opacidad.

En vista del problema técnico, se ha hallado sorprendentemente un proceso nuevo de fabricación de tal suspensión acuosa de carbonato de calcio.

- 5 Este proceso consiste en la fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio, en el que dicha suspensión que contiene carbonato de calcio se prepara mediante la adición de carbonato de potasio y circonio y, posiblemente, uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En una realización particular, este proceso está caracterizado por que es un proceso de mezclado, en el que:

- 10 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración
- 15 o  
el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes
- 20 de la dispersión y/o trituración.

En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de trituración, en el que:

- 25 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se tritura la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.
- o  
el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una
- 30 torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se tritura la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración,

En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de dispersión, en el que:

- 35 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.
- o  
el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una
- 40 torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

- 45 En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de concentración, en el que:

- 50 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se concentra la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.
- o  
el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se concentra la composición resultante, posiblemente con uno o

más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de dispersión, en el que:

5 el carbonato de calcio, en la forma de una torta de pigmento, tal como una torta de filtro y/o una torta centrífuga y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferentemente un contenido de humedad por encima del 20 % por peso seco de materia mineral, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración

10 o el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se mezcla con una torta de pigmento, tal como una torta de filtro y/o una torta centrífuga y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferentemente un contenido de humedad por encima del 20 % por peso seco de materia mineral, y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

15 Cabe indicar que las suspensiones acuosas obtenidas de este modo pueden concentrarse en sentido ascendente adicionalmente por medios bien conocidos por el experto en la materia, tales como a través del uso de un centrifugador o un evaporador, y que las cantidades adicionales de carbonato de calcio, en forma seca (polvo) o en forma de suspensión (suspensión acuosa), pueden introducirse durante esta etapa de concentración en sentido ascendente.

20 Por un lado, las suspensiones acuosas obtenidas son muy estables en términos de viscosidad de Brookfield™. Por otro lado, permiten al experto en la técnica proporcionar al usuario final suspensiones altamente concentradas de materia mineral que se bombea fácilmente y fluye con facilidad y/o concentrar suspensiones de contenido de sólidos inferior hasta dar una forma de contenido de sólidos superior (que contiene más del 45 % por peso seco de la materia mineral, posiblemente el 65 % por peso seco de materia mineral, y posiblemente más del 78 % por peso seco de materia mineral). Además, evitan por completo el uso de agentes dispersantes que contienen compuestos de fosfato. También contribuyen a reducir la cantidad de dispersantes de policarboxilato no compatibles con Kioto y/o agentes adyuvantes de la trituración cuando estos se usan en la presente invención. Finalmente, las formulaciones acuosas y, sobre todo, las formulaciones de papel y de recubrimiento de papel que contienen tales suspensiones acuosas presentan propiedades ópticas iguales o mejores, especialmente en términos de opacidad y/o coeficiente de dispersión.

35 Cabe destacar que tales soluciones acuosas que contienen compuestos de circonio han sido muy conocidas en la técnica durante muchos años, especialmente en lo que respecta a su uso como agentes de reticulación en formulaciones de recubrimiento acuosas, tal como se desvela en "Zirconium compounds find new uses in surface coatings" (Modern paint and coatings, febrero de 1988, 4482, págs. 36-39). El hecho de que las especies poliméricas de circonio puedan interactuar con los grupos funcionales de polímeros orgánicos las hace de gran interés en recubrimientos y tintas a base de agua, en los que estos pueden mejorar tanto la resistencia al calor como la resistencia al frote: tal como se menciona en el artículo "Zirconium compounds in waterbased coatings" (Polymers paint colour Journal, 9 de marzo de 1988, 178, 4209, págs. 154-162), este es, sobre todo, el caso de Bacote™ 20 (AZC: carbonato de amonio y circonio) y de Zirgel™ K (KZC: carbonato de potasio y circonio) fabricados por Magnesium Elektron Ltd. También está bien establecido que algunos de estos compuestos pueden usarse en formulaciones de recubrimiento por chorro de tinta, en las que estos pueden influir en las propiedades reológicas, ópticas y de impresión de estas tintas. Estos resultados se analizan con respecto al ZAA (carbonato de circonio) y el AZC en "Influence of cationic additives on the rheological, optical, and printing properties of ink-jet coatings" (Polymers paint colour Journal, 9 de marzo de 1988, 178, 4209, págs. 154-162). Sin embargo, todos los documentos anteriores se refieren al uso de los compuestos de circonio en las formulaciones acuosas que contienen polímeros orgánicos (principalmente, aglutinantes que se reticulan fuertemente mediante los compuestos de circonio mencionados anteriormente), que es completamente diferente de la presente invención que trata de la reducción o eliminación de polímeros orgánicos, más particularmente policarboxilatos, usados como agentes adyuvantes de la trituración y/o dispersión en las suspensiones acuosas de carbonato de calcio.

55 Finalmente, aunque estos no pueden considerarse estrictamente dentro del campo de aplicación de la presente invención, puesto que no abordan los requisitos del experto en la materia evitando por completo el uso de compuestos de fosfato, proporcionando suspensiones estables con alto contenido en sólidos de más del 45 % por peso seco de materia mineral, posiblemente de más del 65 % por peso seco de materia mineral y posiblemente de más del 78 % por peso seco de materia mineral, manteniendo y/o potenciando las propiedades ópticas de los productos finales y reduciendo el valor de TOC para un grado igual de dispersión de carbonato de calcio), se mencionan los siguientes documentos, puesto que estos desvelan el uso de compuestos de circonio en las suspensiones acuosas de materia mineral, libres de polímeros orgánicos, y la potenciación de las propiedades

ópticas de los productos finales, tales como el papel y los recubrimientos de papel.

El documento US 3 597 251 enseña que el óxido de zinc o el óxido de circonio o las mezclas de los mismos pueden usarse para mejorar la dispersión del carbonato de calcio en agua, conduciendo de este modo a un contenido de sólidos que varía del 55 % al 80 % por peso seco de materia mineral; sin embargo, el uso de los productos mencionados anteriormente se limita a una combinación con dispersantes de fosfato, tal como se indica en la reivindicación 1.

El documento EP 0 206 837 desvela un proceso de preparación de un pigmento de arcilla con el uso de una cantidad suficiente de una fuente iónica de circonio para potenciar las propiedades ópticas de un sustrato que contiene el pigmento. El AZC se desvela como una de las fuentes iónicas de circonio más eficaces para mejorar el brillo, la opacidad y el coeficiente de dispersión de un papel formulado de acuerdo con la presente invención. No obstante, en vista de los ejemplos dados, resulta evidente que, con el fin de obtener suspensiones de alto contenido en sólidos (superior al 60 % por peso seco de materia mineral), deben usarse dispersantes convencionales basados en fosfato (véase el Ejemplo 1, p. 12); cuanto mayor es la concentración de AZC, mayores son las propiedades ópticas, menor es la dispersabilidad de las partículas de mineral (véase el Ejemplo 2, p. 15). Por tanto, el experto en la materia deduce, obviamente, a partir de estos documentos, que, aunque pueden usarse los compuestos de circonio para dispersar minerales, tales como arcilla, y pueden obtenerse suspensiones altamente concentradas, que requieren, sin embargo, el uso de dispersantes basados en fosfato, se disminuye la dispersabilidad del mineral: frente a las nuevas regulaciones sobre contaminantes en la industria minera, que es precisamente lo que quiere evitar este.

Por tanto, con el fin de cumplir con los múltiples requisitos del experto en la materia: sobre todo, evitar el uso de dispersantes que contienen fosfato y minimizar la cantidad de dispersantes basados en policarboxilato y agentes adyuvantes de la trituración, obtener suspensiones estables de carbonato de calcio con alto contenido en sólidos (que contiene más del 78 % por peso seco de materia mineral) y/o concentrar suspensiones de baja concentración de carbonato de calcio en una forma de alto contenido en sólidos (hasta más del 50 % por peso seco de materia mineral, preferentemente hasta más del 65 % por peso seco de materia mineral, lo más preferentemente hasta más del 75 % por peso seco de materia mineral) y mantener o, posiblemente, potenciar las propiedades ópticas (tales como aumentar la opacidad y/o el coeficiente de dispersión) de los productos finales, se ha hallado, sorprendentemente, un proceso nuevo de fabricación de tal suspensión que contiene carbonato de calcio.

Este proceso consiste en la fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio, en el que dicha suspensión que contiene carbonato de calcio se prepara mediante la adición de carbonato de potasio y circonio y, posiblemente, uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En una realización particular, este proceso está caracterizado por que es un proceso de mezclado, en el que:

el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración  
o

el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de trituración, en el que:

el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se tritura la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración  
o

el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se tritura la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de dispersión, en el que:

- 5 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración
- o
- 10 el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de concentración, en el que:

- 15 el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se concentra la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración
- o
- 20 el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se concentra la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

25 En otra realización, este proceso está caracterizado por que es un proceso de dispersión, en el que:

- 30 el carbonato de calcio, en la forma de una torta de pigmento, tal como una torta de filtro y/o una torta centrífuga y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferentemente un contenido de humedad por encima del 20 % por peso seco de materia mineral, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración
- o
- 35 el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se mezcla con una torta de pigmento, tal como una torta de filtro y/o una torta centrífuga y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferentemente un contenido de humedad por encima del 20 % por peso seco de materia mineral, y se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración.

40 También está caracterizado por que el carbonato de potasio y circonio se suministra en la forma de una solución acuosa y/o una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa, que contiene del 0,01 % al 10 % por peso seco de carbonato de potasio y circonio, más preferentemente del 0,03 % al 5 % por peso seco de carbonato de potasio y circonio, y por que no se añade ningún fosfato o compuesto de fosfato. Los compuestos de circonio comerciales pueden usarse de acuerdo con la invención. Un ejemplo no limitante de tal compuesto es:

- Zirmel™ fabricado por MEL CHEMICALS™, del tipo de KZC.

45 El proceso de acuerdo con la invención también está caracterizado por que dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas que contienen carbonato de calcio se producen a partir de una etapa de reconcentración mecánica y/o térmica posterior a al menos una etapa de trituración en seco y/o en húmedo sin el uso de dispersante y a concentración baja en términos de materia seca (menos del 40 % por peso seco) y, opcionalmente, seguida de una etapa de trituración adicional.

50 Este proceso también está caracterizado por que las suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas obtenidas de carbonato de calcio contienen más del 65 % por peso seco de carbonato de calcio y preferentemente más del 78 % por peso seco de carbonato de calcio y, posiblemente, uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos).

Otro objeto de la invención es las suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato de calcio

caracterizadas por que estas se obtienen a través del proceso de acuerdo con la invención.

Tales suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas están caracterizadas por que estas contienen carbonato de potasio y circonio y, posiblemente, uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración,

- 5 Tales suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas también están caracterizadas por que estas pueden producirse a partir de una etapa de reconcentración mecánica y/o térmica posterior a al menos una etapa de trituración en seco y/o en húmedo sin el uso de dispersante y a concentración baja en términos de materia seca (menos del 40 % por peso seco) y, opcionalmente, seguida de una etapa de trituración adicional.

- 10 Tales suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas también están caracterizadas por que estas pueden contener más del 65 % en peso seco de carbonato de calcio y preferentemente más del 78 % por peso seco de carbonato de calcio y, posiblemente, uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos).

Otro objeto de la invención reside en formulaciones acuosas caracterizadas por que estas contienen suspensiones y/o dispersiones acuosas de carbonato de calcio de acuerdo con la invención.

- 15 Otro objeto de la presente invención es el pigmento de mineral de carbonato de calcio en seco obtenido después del secado de dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas.

Otro objeto de la presente invención es el uso de dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas y/o pigmentos de minerales de carbonato de calcio en seco, en la fabricación de papel y/o recubrimientos de papel y/o de plástico, como cargas para plásticos o para composiciones de pintura acuosas y similares.

- 20 Los ejemplos adicionales pueden ayudar al experto en la materia a comprender mejor la invención de acuerdo con la presente solicitud, pero no deben considerarse como limitantes.

## Ejemplos

### Nota:

- 25 Todas las "viscosidades de Brookfield™" mencionadas en el siguiente texto se refieren a viscosidades de Brookfield™ medidas usando el equipo comercializado con el mismo nombre, a 100 rpm, con el uso del módulo n.º 3.

### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio, en un proceso de fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio, sin el uso de dispersantes de fosfato.

- 30 De forma más precisa, este ilustra el uso de un compuesto de circonio, en un proceso de fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio mediante la dispersión de carbonato de calcio en agua y, después, mediante la concentración en sentido ascendente, sin el uso de dispersantes de fosfato.

### Ensayo n.º 1.

Este ensayo ilustra la invención.

- 35 Se suspendieron 450 g de un polvo de carbonato de calcio fabricado por OMYA™ con el nombre Millicarb™ OG en 249 g de agua.

La suspensión presentó un contenido en sólidos del 64 % (en peso seco de materia mineral) y una viscosidad de Brookfield™ igual a 1730 mPa.s.

- 40 Después, la adición del 0,70 % (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) de Zirmel™ 1000, que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™, se obtuvo una suspensión estable de carbonato de calcio con una viscosidad de Brookfield™ igual a 40 mPa.s. No se usó ni fue necesario ningún polímero de acrilato ni fosfato para esta reducción de la viscosidad.

La suspensión obtenida se concentró en sentido ascendente después por medio de un evaporador de laboratorio, con una adición adicional del 0,39 % (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) de Zirmel™ 1000.

- 45 El contenido de sólidos final fue igual al 76,0 % (en peso seco de materia mineral) y la suspensión presentó una viscosidad de Brookfield™ estable igual a 170 mPa.s. No se usó ni fue necesario ningún polímero de acrilato ni fosfato para alcanzar esta concentración del 76 % de sólidos a esta viscosidad notablemente baja.

El resultado anterior demuestra la acción de dispersión del KZC.

**Ejemplo 2**

Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio, en combinación con dispersantes de tipo poliacrilato, añadiéndose dichos dispersantes de tipo poliacrilato antes o durante la adición del compuesto de circonio, en un proceso de fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio que parte de una torta de filtro o de polvo seco de carbonato de calcio y que evita el uso de fosfato para soportar los dispersantes.

De forma más precisa, este se refiere al uso de un compuesto de circonio en combinación con dispersantes de tipo poliacrilato, en un proceso para dispersar y, en un caso, para concentrar en sentido ascendente adicionalmente polvo seco o una torta de filtro de carbonato de calcio.

Finalmente, este ilustra que el uso del proceso de acuerdo con la invención produce una dispersión de carbonato de calcio con buena estabilidad en términos de viscosidad de Brookfield™ y permite una reducción en cantidad de los dispersantes de poliacrilato necesarios a un mismo contenido de sólidos.

En cuanto al Ejemplo 2 y los ejemplos adicionales, el carbono orgánico disuelto (DOC) fue de dos agentes dispersantes representativos de la técnica anterior (el polímero de poliacrilato de sodio y el copolímero de poliacrilato de sodio/maleinato de sodio) que se midieron y fueron, respectivamente, iguales al 14,6 % calculado sobre materia seca y el 11,7 % calculado sobre materia seca.

Estas mediciones se llevaron a cabo usando un aparato comercializado por la empresa DR LANGE™ con el nombre LCK 386. El principio de la medición se basa en un proceso de dos etapas, en el que el carbono inorgánico total se expulsa, en primer lugar, con la ayuda de un agitador y el carbono orgánico total se oxida, después, hasta dar dióxido de carbono.

El dióxido de carbono pasa a través de una membrana a una cubeta indicadora, en la que este provoca un cambio de color, que se evalúa con un fotómetro.

En cuanto al Ejemplo 2 y los ejemplos adicionales, se calculó el carbono orgánico (DOC) para cada ensayo, basándose en los valores de referencia de dispersante puro mencionados anteriormente en el presente documento.

Ensayo n.º 2.

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

Una torta de filtro de carbonato de calcio (mármol de base de Noruega), con un contenido de sólidos del 65 % por peso seco de materia mineral y con las siguientes características granulométricas (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

- un diámetro medio igual a 0,63 µm,
- el 92 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µm,
- el 71 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µm,
- el 11 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µm,

se dispersó usando el 0,70 % (en peso seco de aditivos activos por peso seco de materia mineral) de un agente dispersante basado en poliacrilato de sodio/fosfato de sodio, que es una mezcla de poliacrilato de sodio parcialmente neutralizado (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC) y fosfatos de sodio, producida mediante el mezclado del 40 % de poliacrilato de sodio y el 85 % de ácido fosfórico sólido en una relación 2:1 con respecto al peso seco activo de cada aditivo.

La suspensión obtenida se concentró en sentido ascendente después por medio de un evaporador de laboratorio. El contenido de sólidos final de la suspensión de carbonato fue igual al 72,5 % por peso seco de materia mineral y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 125 mPa.s. El contenido de poliacrilato de sodio fue igual al 0,47 %, expresado en peso seco de polímero por peso seco de materia mineral.

El valor de DOC fue igual al 0,10 %.

Ensayo n.º 3.

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

La misma torta de filtro de carbonato de calcio usada en el Ensayo n.º 2, pero al 70 % de sólidos, se dispersó usando el 0,90 % de poliacrilato de sodio (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC),

contenido de activo basado en peso seco de materia mineral.

La suspensión obtenida tuvo una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm por encima de 1000 mPa.s.

El valor de DOC fue igual al 0,26 %.

Ensayo n.º 4.

5 Este ensayo ilustra la técnica anterior.

Una torta de filtro de carbonato de calcio (mármol de base de Vermont), con un contenido de sólidos del 61 % por peso seco de materia mineral y con las siguientes características granulométricas (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

- un diámetro medio igual a 0,71 µm,
- 10 - el 90 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µm,
- el 64 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µm,
- el 7 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µm,

se dispersó usando el 0,70 % (en peso seco de aditivos activos por peso seco de materia mineral) de un copolímero de poliacrilato de sodio/maleinato de sodio (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC, y una relación molar de ácido acrílico : ácido maleico igual a 7 : 3), contenido activo basado en peso seco de materia mineral, y se concentró en sentido ascendente hasta el 71,7 % de sólidos.

15 La suspensión obtenida tuvo una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm igual a 230 mPa.s.

La suspensión obtenida se concentró en sentido ascendente adicionalmente hasta el 73,1 % de sólidos mediante la adición de un 0,2 % adicional por peso de pigmento seco para una adición total del 0,9 % por peso del mismo copolímero de poliacrilato de sodio/maleinato de sodio.

20 La suspensión obtenida tuvo una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm igual a 260 mPa.s.

No fue posible una concentración en sentido ascendente adicional sin el uso de más del 1 % del mismo polímero orgánico por peso seco de materia mineral.

El valor de DOC fue igual al 0,37 %.

25 Ensayo n.º 5.

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

Se suspendieron 1812 g de un polvo de carbonato de calcio fabricado por OMYA™ con el nombre Hydrocarb™ 90-OG en 499 g de agua.

30 La suspensión presentó un contenido en sólidos del 78,3 % (en peso seco de materia mineral) y una viscosidad de Brookfield™ igual a 605 mPa.s.

Ensayo n.º 6.

Este ensayo ilustra el uso de un compuesto de carbonato de amoníaco y circonio.

La misma torta de filtro de carbonato de calcio usada en el Ensayo n.º 2 se dispersó usando una combinación de:

- el 0,26 % de poliacrilato de sodio (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC, tal como se usa en el Ensayo 3), contenido de activo basado en peso seco de materia mineral,
- 35 - el 0,258 % en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral, de un compuesto de carbonato de amonio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™ con el nombre de Bacote™ 20.

La suspensión obtenida se concentró en sentido ascendente después por medio de un evaporador de laboratorio.

El contenido de sólidos final de la suspensión de carbonato fue igual al 75,5 % por peso seco de materia mineral y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 390 mPa.s. Incluso a tal contenido alto de sólidos en la suspensión, el contenido de poliacrilato de sodio debería reducirse en casi un tercio hasta solo el 0,26 %, en comparación con el Ensayo 3.

- 5 El valor de DOC fue igual al 0,075 %. Este valor es inferior al de los obtenidos para los Ensayos n.º 2, 3 y 4: como tal, el proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia reducir significativamente el valor de DOC, incluso a un contenido de sólidos comparable o superior.

### Ensayo n.º 7.

Este ensayo ilustra la invención.

- 10 La misma torta de filtro de carbonato de calcio usada en el Ensayo n.º 2 se dispersó usando una combinación de:
- el 0,26 % de un poliacrilato de sodio (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC, tal como se usa en el Ensayo 3), contenido de activo basado en peso seco de materia mineral,
  - el 0,28 % en peso seco de polímero por peso seco de materia mineral, de un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™ con el nombre de Zirmel™ 1000.
- 15 La suspensión obtenida se concentró en sentido ascendente después por medio de un evaporador de laboratorio. El contenido de sólidos final fue igual al 72,6 % por peso seco de materia mineral y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 460 mPa.s.  
El valor de DOC fue igual al 0,075 %. Este valor es inferior al de los obtenidos para los Ensayos n.º 2, 3 y 4: como tal, el proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia reducir significativamente el valor de
- 20 DOC, al tiempo que usar un compuesto de circonio diferente, en comparación con el Ensayo 6.

### Ensayo n.º 8.

Este ensayo ilustra la invención.

La misma torta de filtro de carbonato de calcio usada en el Ensayo n.º 2, ajustada a un contenido de sólidos del 53 % por peso seco de materia mineral, se dispersó usando una combinación de:

- 25 - el 0,34 % de poliacrilato de sodio (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC, tal como se usa en el Ensayo 3), contenido de activo basado en peso seco de materia mineral,
- el 0,52 % en peso seco de polímero por peso seco de materia mineral, de un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™ con el nombre de Zirmel™ 1000.

La suspensión obtenida se concentró en sentido ascendente después por medio de un evaporador de laboratorio.

- 30 El contenido de sólidos final fue igual al 74,1 % por peso seco de materia mineral y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 255 mPa.s.

- Los resultados anteriores demuestran que resulta posible dispersar el carbonato de calcio de acuerdo con la invención, mediante el uso de un compuesto de circonio en combinación con un dispersante de poliacrilato, evitando de este modo el uso de dispersante de fosfato. Además, estos demuestran que resulta posible lograr un contenido
- 35 de sólidos superior con respecto a la técnica anterior y mantener la estabilidad de la suspensión acuosa obtenida en términos de viscosidad de Brookfield™.

Finalmente, para una viscosidad de Brookfield™ similar y un contenido de sólidos superior, los resultados anteriores demuestran que un proceso de acuerdo con la invención permite que se reduzca la cantidad de dispersantes de poliacrilato necesaria.

- 40 El valor de DOC fue igual al 0,075 %. Este valor es inferior al de los obtenidos para los Ensayos n.º 2, 3 y 4: como tal, el proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia reducir significativamente el valor de DOC.

### Ensayo n.º 9.

Este ensayo ilustra la invención.

- 45 La misma torta de filtro de carbonato de calcio usada en el Ensayo n.º 2, ajustada a un contenido de sólidos del 20 % por peso seco de materia mineral, se dispersó usando una combinación de:

- el 0,34 % de un poliacrilato de sodio (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC, tal como se usa en el Ensayo 3), contenido de activo basado en peso seco de materia mineral,
- el 0,52 % en peso seco de polímero por peso seco de materia mineral, de un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™ con el nombre de Zirmel™ 1000.

5 La suspensión obtenida se concentró en sentido ascendente después por medio de un evaporador de laboratorio. Para los contenidos de sólidos siguientes, se obtuvieron suspensiones estables de carbonato de calcio, que presentaban las siguientes viscosidades de Brookfield™:

- al 69,6 % de contenido de sólidos (en peso seco de materia mineral), se obtuvo una viscosidad de Brookfield™ de 395 mPa.s,
- 10 - al 71,7 % de contenido de sólidos (en peso seco de materia mineral), se obtuvo una viscosidad de Brookfield™ de 480 mPa.s,
- al 75,1 % de contenido de sólidos (en peso seco de materia mineral), se obtuvo una viscosidad de Brookfield™ de 800 mPa.s.

15 Los resultados anteriores demuestran que un proceso que usa un compuesto de circonio de acuerdo con la invención permite que se concentre una torta de filtro de carbonato de calcio de bajo contenido en sólidos hasta dar una forma de alto contenido en sólidos.

Además, las suspensiones obtenidas de acuerdo con la invención siguen estables en términos de viscosidad de Brookfield™.

20 El valor de DOC fue igual al 0,11 %. Este valor es inferior al de los obtenidos para los Ensayos n.º 2, 3 y 4: como tal, el proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia reducir significativamente el valor de DOC.

#### Ensayo n.º 10.

Este ensayo ilustra la invención.

25 A 1981 g de la suspensión del Ensayo 5, se añadió el 0,084 % (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) de Zirmel™ 1000, que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™.

La suspensión de carbonato de calcio obtenida presentó un contenido de sólidos del 78,3 % (en peso seco de materia mineral) y una viscosidad de Brookfield™ de 255 mPa.s.

30 A 1636 g de la suspensión de 3D, se añadió el 0,359 % (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) de Zirmel™ 1000, que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™.

Se obtuvo una suspensión muy estable de carbonato de calcio con un contenido de sólidos del 78,3 % (en peso seco de materia mineral) y una viscosidad de Brookfield™ de 215 mPa.s.

Los resultados anteriores demuestran la acción de dispersión de KZC.

### **Ejemplo 3**

35 Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio en un proceso de fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio.

De forma más precisa, este se refiere al uso de un compuesto de circonio en un proceso para triturar un carbonato de calcio.

40 Finalmente, este ilustra que el uso de un compuesto de circonio como agente adyuvante de la trituración y como agente adyuvante de la dispersión, de acuerdo con la invención, produce una suspensión de carbonato de calcio triturada de alto contenido en sólidos con una buena estabilidad en términos de viscosidad de Brookfield™.

#### Ensayo n.º 11.

Una suspensión de carbonato de calcio del 56 % en peso seco de materia mineral se trituró en agua, con el uso de Zirmel™ 1000, que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™.

45 La granulometría de las partículas se determinó después usando un Sedigraph™ 5100 comercializado por MICROMERITICS™ y en función de la cantidad del compuesto de circonio usado.

- cuando se usó el 0,38 % (por peso seco de materia mineral) de Zirmel™ 1100, el 24 % (en peso de materia mineral) de las partículas tuvo un diámetro medio inferior a 1  $\mu$ m,
- cuando se usó el 0,69 % (por peso seco de materia mineral) de Zirmel™ 1100, el 36 % (en peso de materia mineral) de las partículas tuvo un diámetro medio inferior a 1  $\mu$ m,
- 50 - cuando se usó el 1,28 % (por peso seco de materia mineral) de Zirmel™ 1100, el 50 % (en peso de materia

- mineral) de las partículas tuvo un diámetro medio inferior a 1 µm,
- cuando se usó el 3,80 % (por peso seco de materia mineral) de Zirmel™ 1100, el 75 % (en peso de materia mineral) de las partículas tuvo un diámetro medio inferior a 1 µm,

5 Los resultados anteriores demuestran que un proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia triturar el carbonato de calcio en agua hasta un nivel deseado de finura, sin el uso de compuestos de fosfato o poliacrilato.

#### Ejemplo 4

10 Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio, en combinación con dispersantes de tipo poliacrilato, en un proceso de fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio, evitando al mismo tiempo el uso de fosfato para soportar los dispersantes.

De forma más precisa, este se refiere al uso de un compuesto de circonio en combinación con dispersantes de tipo poliacrilato, en un proceso para dispersar y concentrar en sentido ascendente carbonato de calcio.

15 Finalmente, este ilustra que el uso del proceso de acuerdo con la invención produce una dispersión de carbonato de calcio estable en términos de viscosidad de Brookfield™ y permite que se reduzca la cantidad de dispersantes de poliacrilato necesaria para la viscosidad.

#### Ensayo n.º 12.

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

1 m<sup>3</sup> de una suspensión del 72,6 % de sólidos de carbonato de calcio con las siguientes características granulométricas (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

- 20
- un diámetro medio igual a 0,80 µm,
  - el 88 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior 2 µm,
  - el 61 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µm,
  - el 8 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µm,

25 se produjo a partir de una suspensión acuosa de carbonato de calcio con un contenido de sólidos del 18,7 % por peso seco de materia mineral mediante el uso del 0,35 % (en peso seco de aditivos activos por peso seco de materia mineral) de un agente de dispersión basado en poliacrilato de sodio/fosfato de sodio, que es una mezcla de poliacrilato de sodio parcialmente neutralizado (con un peso molecular P<sub>m</sub> igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC) y fosfatos de sodio, producida mediante el mezclado del 40 % de poliacrilato de sodio y el 85 % de ácido fosfórico sólido en una relación 2:1 con respecto al peso seco activo de cada aditivo.

30 La suspensión se produjo mediante concentración en sentido ascendente térmica por medio de un evaporador piloto. El contenido de sólidos final de la suspensión de carbonato fue igual al 72,6 % por peso seco de materia mineral y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 200 mPa.s.

El valor de DOC fue igual al 0,062 %.

35 El contenido de fosfato de trisodio (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) en la muestra con respecto al peso seco de materia mineral fue del 0,20 %.

#### Ensayo n.º 13.

Este ensayo ilustra la técnica anterior.

1 m<sup>3</sup> de una suspensión de alto contenido en sólidos de carbonato de calcio con las siguientes características granulométricas (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

- 40
- un diámetro medio igual a 0,61 µm,
  - el 94 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µm,
  - el 73 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µm,
  - el 14 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µm,

- 5 se produjo a partir de una suspensión acuosa de carbonato de calcio con un contenido de sólidos del 18,7 % por peso seco de materia mineral usando el 0,68 % (en peso seco de aditivos activos por peso seco de materia mineral) de un agente de dispersión basado en poliacrilato de sodio/fosfato de sodio, que es una mezcla de poliacrilato de sodio parcialmente neutralizado (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC) y fosfatos de sodio, producida mediante el mezclado del 40 % de poliacrilato de sodio y el 85 % de ácido fosfórico sólido en una relación 2 : 1 con respecto al peso seco activo de cada aditivo.

La suspensión se produjo mediante concentración en sentido ascendente térmica en un evaporador piloto.

El contenido de sólidos final de la suspensión de carbonato fue igual al 72,3 % por peso seco de materia mineral y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 248 mPa.s.

- 10 El valor de DOC fue igual al 0,125 %.

El contenido de fosfato de trisodio ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) en la muestra con respecto al peso seco de materia mineral fue del 0,40 %.

#### Ensayo n.º 14.

Este ensayo ilustra la invención.

- 15 1 m<sup>3</sup> de una suspensión de alto contenido en sólidos de carbonato de calcio con las siguientes características granulométricas (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

- un diámetro medio igual a 0,86  $\mu\text{m}$ ,
- el 89 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2  $\mu\text{m}$ ,
- el 59 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1  $\mu\text{m}$ ,
- 20 - el 6 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2  $\mu\text{m}$ ,

se produjo a partir de una suspensión acuosa de carbonato de calcio con un contenido de sólidos del 22,0 % por peso seco de materia mineral usando el 0,22 % (en peso seco de aditivos activos por peso seco de materia mineral) de un poliacrilato de sodio (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC) y el 0,23 % de Zirmel™ 1000, que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™.

- 25 La suspensión se sometió a concentración en sentido ascendente térmica por medio de un evaporador piloto.

El contenido de sólidos final de la suspensión de carbonato fue igual al 71,2 % por peso seco de materia mineral y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 440 mPa.s.

El valor de DOC fue igual al 0,062 %. El nivel de fosfato en este ejemplo de la invención podría eliminarse por completo en comparación con el Ensayo n.º 12.

- 30 Ensayo n.º 15.

Este ensayo ilustra la invención.

1 m<sup>3</sup> de una suspensión de alto contenido en sólidos de carbonato de calcio con las siguientes características granulométricas principales (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

un diámetro medio igual a 0,69  $\mu\text{m}$ ,

- 35 - el 94 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2  $\mu\text{m}$ ,
- el 72 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1  $\mu\text{m}$ ,
- el 7 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2  $\mu\text{m}$ ,

se produjo a partir de una suspensión acuosa de carbonato de calcio con un contenido de sólidos del 17,8 % por peso seco de materia mineral usando el 0,28 % (en peso seco de aditivos activos por peso seco de materia mineral) de un poliacrilato de sodio (con un peso molecular  $P_m$  igual a 12.000 Dalton, medido mediante GPC) y el 0,26 % de Zirmel™ 1000, que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™.

- 40 La suspensión se sometió concentración en sentido ascendente térmica por medio de un evaporador piloto. El contenido de sólidos final de la suspensión de carbonato fue igual al 71,2 % por peso seco de materia mineral y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 840 mPa.s.

Después de la adición de un 0,1 % adicional de Zirmel™, la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 420 mPa.s.

El valor de DOC fue igual al 0,081 %.

El nivel de fosfato en este ejemplo de la invención se eliminó por completo en comparación con el Ensayo n.º 13.

- 5 Mediante la comparación con los Ensayos n.º 12 y 13, los Ensayos n.º 14 y 15 demuestran que el uso de un compuesto de circonio, en combinación con poliacrilato, de acuerdo con la invención, produce dispersiones acuosas estables de carbonato de calcio en términos de la viscosidad de Brookfield™, sin el uso de fosfato.

#### **Ejemplo 5**

- 10 Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio, en un proceso de fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio, sin el uso de dispersantes de fosfato mediante la adición del compuesto de circonio directamente a una torta de filtro de carbonato de calcio.

En este ejemplo, el proceso de acuerdo con la invención también está caracterizado por que se introduce un carbonato de calcio en forma seca durante la etapa de concentración en sentido ascendente.

- 15 Finalmente, este ejemplo también muestra que un proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia dispersar el carbonato de calcio en agua con el fin de obtener un contenido de sólidos alto (superior al 70 % en peso seco de materia mineral) y una buena estabilidad en términos de viscosidad de Brookfield™.

#### Ensayo n.º 16.

Este ensayo ilustra la invención.

- 20 450 g de una torta de filtro de carbonato de calcio con un contenido de sólidos del 65,5 % (en peso seco de materia mineral), que tiene las siguientes características granulométricas principales (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

- el 98 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µm,
- el 77 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µm,
- el 13,7 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µm,

- 25 y que no contiene ningún otro producto químico, se dispersaron usando el 0,60 % de Zirmel™ 1000, en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral, que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™, y se amasaron. Al tiempo que se agitaba, se añadió adicionalmente el 0,03 % más (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) de un dispersante basado en poliacrilato fabricado por COATEX™ con el nombre Coatex™ GUN.

- 30 La suspensión obtenida se concentró en sentido ascendente después por medio de un evaporador de laboratorio, con una adición adicional posterior del 0,10 % (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) de Bacote™ 20, que es un compuesto de carbonato de amonio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™.

El contenido de sólidos final fue igual al 71,0 % (en peso seco de materia mineral) y la suspensión fue estable presentando una viscosidad de Brookfield™ igual a 270 mPa.s.

- 35 El valor de DOC fue igual al 0,009 %. Este valor es significativamente inferior al obtenido para el Ensayo n.º 13 que ilustra la técnica anterior: el proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia reducir significativamente la cantidad de dispersantes basados en policarboxilato, reduciendo de este modo el valor de DOC.

#### Ensayo n.º 17.

- 40 Este ensayo ilustra el uso de un compuesto de carbonato de amoníaco y circonio,

967 g de una torta de filtro de carbonato de calcio con un contenido de sólidos del 65,5 %, que tiene las siguientes características granulométricas principales (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

- el 98 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µm,
- el 77 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µm,

- el 13,7 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µm,

y que no contiene ningún otro producto químico, se fluidizaron mediante la adición del 0,60 % de Bacote 20 (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral), que es un compuesto de carbonato de amoníaco y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™, y se amasaron. Al tiempo que se agitaba, se añadió adicionalmente el 0,03 % de Coatex™ GXN (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral), que es un dispersante basado en poliacrilato fabricado por COATEX™ con el nombre Coatex™ GXN.

La suspensión presentó un contenido de sólidos del 65,0 % (en peso seco de materia mineral) y, después, se concentró en sentido ascendente mediante la adición del mismo carbonato de calcio en la forma de un polvo seco de pulverización hasta que se logró un contenido de sólidos del 71,2 %.

- 10 Después de la adición del 0,60 % (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) de Bacote™ 20 y el 0,03 % (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) de Coatex™ GXN, se obtuvo una suspensión estable de carbonato de calcio con una viscosidad de Brookfield™ igual a 280 mPa.s.

- 15 El valor de DOC fue igual al 0.009 %. Este valor es significativamente inferior al obtenido para el Ensayo n.º 13 que ilustra la técnica anterior: el proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia reducir significativamente la cantidad de dispersantes basados en policarboxilato, reduciendo de este modo el valor de DOC.

#### Ensayo n.º 18.

Este ensayo ilustra el uso de un compuesto de carbonato de amoníaco y circonio.

- 20 964 g de una torta de filtro de carbonato de calcio con un contenido de sólidos del 65,5 %, que tiene las siguientes características granulométricas principales (medidas mediante el Sedigraph™ 5100):

- el 98 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µm,
- el 77 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µm,
- el 13,7 % en peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µm,

- 25 y que no contiene ningún otro producto químico, se fluidizaron mediante la adición de una mezcla del 0,30 % de Bacote™ 20 (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral), que es un compuesto de carbonato de amoníaco y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™, y el 0,30 % de Zirmel™ 1000 (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral), que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™, y se amasaron.

- 30 Al tiempo que se agitaba, se añadió adicionalmente el 0,03 % más de Coatex™ GXN (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral). La suspensión presentó un contenido de sólidos del 65,5 % (en peso seco de materia mineral) y, después, se concentró en sentido ascendente mediante la adición del mismo carbonato de calcio en la forma de un polvo seco de pulverización y en presencia del 0,03 % de Coatex™ GXN (en peso seco de aditivo activo por peso seco de materia mineral) hasta que se logró un contenido de sólidos del 71,0 %. El valor de DOC fue igual al 0,009 %.

- 35 Después de la adición de una mezcla del 0,30 % de Bacote™ 20 y el 0,3 % de Zirmel™ 1000, que es un compuesto de carbonato de potasio y circonio fabricado por MEL CHEMICALS™, y el 0,03 % de Coatex™ GXN, en peso seco de aditivo activo por peso seco de polvo de mineral seco de pulverización añadido, y el ajuste del pH a 10 por medio de una solución de hidróxido de potasio, se obtuvo una suspensión estable de carbonato de calcio con una viscosidad de Brookfield™ igual a 173 mPa.s. El valor de DOC fue igual al 0,017 %. Estos valores de DOC son significativamente inferiores a los obtenidos para el Ensayo n.º 13 que ilustra la técnica anterior: el proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la materia reducir significativamente la cantidad de dispersantes basados en policarboxilato, reduciendo de este modo el valor de DOC.

- 45 Además, los Ensayos n.º 16 a 18 demuestran claramente que el proceso de acuerdo con la invención permite fabricar una suspensión que contiene carbonato de calcio estable, sin el uso de dispersantes de fosfato, mediante la adición del compuesto de circonio directamente a una torta de filtro de carbonato de calcio, después concentración en sentido ascendente y, después, adición del carbonato de calcio en una forma seca.

#### **Ejemplo 6**

- 50 Este ejemplo ilustra el uso de una suspensión que contiene carbonato de calcio, que contiene carbonato de potasio y circonio y se fabrica usando el proceso de acuerdo con la invención, en la producción de colores de recubrimiento que se usan adicionalmente para recubrir papel.

Este ejemplo también ilustra papeles de acuerdo con la invención, que tienen algunas de sus propiedades ópticas potenciadas por el uso de una suspensión que contiene carbonato de calcio, que contiene carbonato de potasio y

circonio de acuerdo con la invención.

En este ejemplo, se formularon composiciones de recubrimiento de papel, usando diversas suspensiones de carbonato de calcio que representan la técnica anterior y otras que representan la invención.

5 La composición de cada color de recubrimiento fue la siguiente (expresada en términos de partes en peso de productos en seco): Suspensión que contiene carbonato de calcio (carbonato de calcio fabricado por OMYA™): 80

Suspensión que contiene carbonato de calcio (carbonato de calcio fabricado por OMYA™):	80
Hydragloss™ 90 (arcilla de HUBER™):	20
Coatex™ GXN (dispersante fabricado por COATEX™):	0,1
DOW™ Latex 966 (aglutinante de látex fabricado por DOW™ CHEMICALS):	11
CMC Finnfix™ 10 (carboximetilcelulosa fabricada por METSA SERLA™):	0,5
PVA Mowiol™ 6-98 (alcohol polivinílico fabricado por CLARIANT™):	0,4
Blancophor™ P (abrillantador óptico fabricado por CIBA™):	0,6

Los colores de recubrimiento se compararon después de los recubrimientos individuales de doble lado sobre un papel de base libre de madera de 58 g/m<sup>2</sup> a una velocidad de recubridor de 1.200 m/min; los pesos de recubrimiento aplicados fueron de 11,0 y 12,5 g/m.

10 Los papeles se calandrarón a cargas de línea de 250 y 270 kN/m, a una temperatura de 80 °C usando un supercalandrador Voith™ Sulzer con 11 rollos de presión.

En todos los casos, la opacidad se midió usando un Elephro™ 3000 de acuerdo con la norma DIN 53146.

#### Ensayo n.º 19.

Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa la suspensión de carbonato de calcio obtenida para el Ensayo n.º 12.

La opacidad medida después del calandrado a 250 kN/m y normalizada a 83 g/m<sup>2</sup> fue igual al 88,0 %.

15 La opacidad medida después del calandrado a 270 kN/m y normalizada a 83 g/m<sup>2</sup> fue igual al 87,8 %.

#### Ensayo n.º 20.

Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa la suspensión de carbonato de calcio obtenida para el Ensayo n.º 13.

La opacidad medida después del calandrado a 250 kN/m y normalizada a 83 g/m<sup>2</sup> fue igual al 88,0 %.

La opacidad medida después del calandrado a 270 kN/m y normalizada a 83 g/m<sup>2</sup> fue igual al 87,6 %.

#### Ensayo n.º 21.

Este ensayo ilustra la invención y usa la suspensión de carbonato de calcio obtenida para el Ensayo n.º 14.

La opacidad medida después del calandrado a 250 kN/m y normalizada a 83 g/m<sup>2</sup> fue igual al 88,2 %.

La opacidad medida después del calandrado a 270 kN/m y normalizada a 83 g/m<sup>2</sup> fue igual al 88,2 %.

25 Los resultados anteriores indican que las dispersiones acuosas que contienen papel de acuerdo con la invención muestran valores de opacidad iguales a ligeramente mejorados.

#### Ensayo n.º 22.

Este ensayo ilustra la invención y usa la suspensión de carbonato de calcio obtenida para el Ensayo n.º 15.

La opacidad medida después del calandrado a 250 kN/m y normalizada a 83 g/m<sup>2</sup> fue igual al 88,3 %.

La opacidad medida después del calandrado a 270 kN/m y normalizada a 83 g/m<sup>2</sup> fue igual al 87,8 %.

30 Los resultados anteriores indican que las dispersiones acuosas que contienen papel de acuerdo con la invención

muestran valores de opacidad iguales a ligeramente mejorados.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso de fabricación de una suspensión que contiene carbonato de calcio **caracterizado por que** dicha suspensión que contiene carbonato de calcio se prepara mediante la adición de carbonato de potasio y circonio y, posiblemente, con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración; en el que

a) este es un proceso de trituración, en el que:

el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se tritura la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración;

o

el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se tritura la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración;

o

b) este es un proceso de dispersión, en el que

el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración;

o el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración; o

c) este es un proceso de concentración, en el que:

el carbonato de calcio, en una forma seca y/o en la forma de una dispersión acuosa o de una suspensión acuosa o de una torta de filtro acuosa, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y se concentra la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración;

o el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa y/o de una solución acuosa, se añade a una dispersión acuosa o una suspensión acuosa o una torta de filtro acuosa de carbonato de calcio y se concentra la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración; o

d) este es un proceso de dispersión, en el que:

el carbonato de calcio, en la forma de una torta de pigmento, seleccionada entre una torta de filtro y/o una torta centrífuga y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferentemente un contenido de humedad por encima del 20 % por peso seco de materia mineral, se añade a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa que contiene carbonato de potasio y circonio y la composición resultante se dispersa, posiblemente, con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración;

o

el carbonato de potasio y circonio, en una forma seca y/o en la forma de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa, se mezcla con una torta de pigmento, seleccionada entre una torta de filtro y/o una torta centrífuga y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferentemente un contenido de humedad por encima del 20 % por peso seco de materia mineral, y la composición resultante se mezcla, posiblemente, con uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos) que actúan como agentes adyuvantes de la dispersión y/o trituración, y

el proceso también está **caracterizado por que** si el carbonato de potasio y circonio se suministra en la forma de una solución acuosa y/o de una suspensión acuosa y/o de una emulsión acuosa, este contiene del 0,01 % al 10 % por peso seco de carbonato de potasio y circonio, más preferentemente del 0,03 % al 5 % por peso seco de carbonato de potasio y circonio, y **por que** no se añade ningún fosfato o compuesto de fosfato.

- 5 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas que contienen carbonato de calcio se producen a partir de una etapa de concentración mecánica y/o térmica posterior a al menos una etapa de trituración en seco y/o en húmedo sin el uso de dispersante y a baja concentración en términos de materia seca (menos del 40 % por peso seco) y, opcionalmente, seguida de una etapa de trituración adicional.
- 10 3. Suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato de calcio **caracterizadas por que** estas se obtienen a través del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 y, por lo tanto, contienen más del 65 % por peso seco de carbonato de calcio y preferentemente más del 78 % por peso seco de carbonato de calcio y, posiblemente, uno o más aditivos libres de fosfato adicionales (seleccionados entre policarboxilatos).
- 15 4. Proceso para obtener un pigmento de mineral de carbonato de calcio en seco, **caracterizado por** el secado de suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato de calcio de acuerdo con la reivindicación 3.
5. Pigmento de mineral de carbonato de calcio en seco **caracterizado por que** este se obtiene mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 4.
- 20 6. Uso de suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato de calcio de acuerdo con la reivindicación 3 y/o de pigmentos de mineral de carbonato de calcio en seco de acuerdo con la reivindicación 5, en la fabricación de papel y/o recubrimientos de papel y/o de plástico, como cargas para plásticos o para composiciones de pintura acuosas.