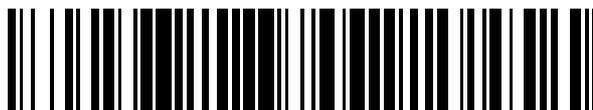


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 818**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C02F 1/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2010** **E 10170110 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012** **EP 2410023**

54 Título: **Proceso para la preparación de material de carbonato cálcico tratado en superficie y uso del mismo en el control de material orgánico en un medio acuoso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BURI, MATTHIAS;
RENTSCH, SAMUEL;
GANE, PATRICK A.C.;
GANTENBEIN, DANIEL y
SCHOELKOPF, JOACHIM

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 397 818 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 la preparación de material de carbonato cálcico tratado en superficie y uso del mismo en el control de material orgánico en un medio acuoso

5

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de material de carbonato cálcico tratado en superficie, al material de carbonato cálcico tratado en superficie obtenido con el mismo, y al uso de este material de carbonato cálcico tratado en superficie para el control de material orgánico, así como a un material compuesto de carbonato cálcico tratado en superficie y material orgánico y a sus usos.

10

[0002] El material orgánico caracterizado como “pegajoso”, es decir que presenta un relativamente alto grado de pegajosidad y/o adhesividad con respecto a ciertas superficies, presenta problemas en una variedad de contextos. Los materiales orgánicos oleosos, tales como crudos y sus derivados, liberados en medios acuosos naturales han venido estando asociados a catástrofes medioambientales cuando tales sustancias se adhieren a las superficies internas o externas de las especies (como p. ej. a las alas de los pájaros o a las superficies pulmonares) que están en contacto con este medio ambiente.

15

[0003] Se han desarrollado una serie de tratamientos para retirar el petróleo de la superficie del agua. Materiales tales como serrín, fibras de turba, tierra de diatomeas, perlita y vermiculita expandida han sido todos ellos usados para absorber petróleo, como se menciona en la US 3.414.511. Persiguiendo el mismo objetivo, la US 3.855.152 y la US 4.011.175 se refieren al uso de perlita expandida mezclada con asfalto, fibras de celulosa y arcilla para formar una mezcla a esparcir sobre los derrames de petróleo.

20

[0004] El estado de la técnica también se refiere a materiales tratados en superficie con esta finalidad, como en la US 3.382.170, en donde se emplea perlita expandida recubierta con silicona. En la JP 74 45.467 se recubren gránulos de perlita con polipropileno para producir gránulos oleofílico-hidrofóbicos para el tratamiento de los derrames de petróleo, mientras que la US 3.696.051 se refiere al uso de vermiculita recubierta con un compuesto ciclopentadienílico metálico. En la US 2.464.204, un agregado mineral tal como arena es mezclado con asfalto de petróleo y fueloil y calentado para formar partículas agregadas que tienen un revestimiento de carbono sólido. La US 5.035.804 se refiere a composiciones que comprenden un material particulado de grano fino, tal como perlita o vermiculita expandida, o arena, recubierto con una capa oleofílico/hidrofóbica que comprende azufre, un sulfato metálico, un nitrato de metal alcalino y aceite hidrocarbúrico quemado.

25

30

[0005] Los materiales orgánicos pegajosos, incluyendo por ejemplo a los cauchos silicónicos y a los desespumantes, también presentan un problema en la industria papelera, donde se sabe que se producen “problemas con la brea” o “problemas con los residuos pegajosos”, que se describen principalmente como una deposición de material pegajoso orgánico separado de una suspensión en agua ya sea sobre el equipo de fabricación del papel o bien como manchas en el propio papel continuo.

35

[0006] La fuente primaria de fibra en la fabricación del papel es la madera, que es reducida a sus fibras constituyentes durante la pulpación mediante combinaciones de molienda y tratamiento térmico y químico. Durante este proceso la resina natural contenida dentro de la madera es liberada al agua de proceso en forma de gutículas microscópicas. Estas gutículas reciben el nombre de brea. Surgen problemas cuando la brea coloidal se desestabiliza de la forma de emulsión original y se deposita sobre las superficies en el circuito del extremo húmedo de una fábrica de papel, donde las partículas pueden formar aglomerados que finalmente se desprenden y aparecen como manchas visibles en el papel cuyo color va del amarillo al negro.

40

45

[0007] Hoy en día cada vez más el pH en la fabricación de papel es neutro o ligeramente alcalino, de forma tal que la eliminación de la brea ya no sigue siendo un corolario automático del uso del alumbre. El incremento del pH hacia el pseudo-neutro es una tendencia creciente en los papeles mecánicos, y así es también de creciente importancia el estudio de la eliminación de la brea bajo estas condiciones. Además, las pulpas mecánicas llevan mucho más materia disuelta y coloidal que las pulpas químicas y las pulpas recicladas.

50

[0008] Para indicar la totalidad de la referencias, la Solicitante desearía mencionar las siguientes solicitudes de patente a su nombre que se refieren al control de brea. La WO 2008/077877 menciona un material de bentonita y talco molido en húmedo que es útil para capturar brea blanca. La WO 2008/113839 se refiere a un proceso para el control de brea en un medio acuoso, en el que se añade al medio carbonato cálcico natural tratado mediante reacción superficial o una suspensión acuosa que comprende carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial y que tiene un pH de más de 6,0 medido a 20°C, en donde el carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial es un producto de reacción de carbonato cálcico natural con dióxido de carbono y uno o varios ácidos.

55

60

[0009] Además, la Solicitante desearía mencionar las siguientes solicitudes de patente a su nombre que se refieren a carbonato cálcico tratado en superficie y destinado a ser usado en aplicaciones en plásticos. La WO 2005/121257 se refiere a un pigmento mineral seco que está caracterizado por el hecho de que contiene un producto formado in situ por

la reacción múltiple entre un carbonato cálcico y uno o varios dadores de iones H_3O^+ de moderadamente fuertes a fuertes, CO_2 gaseoso y uno o varios compuestos de fórmula R-X, donde R-X representa a un radical carbónico y X representa a grupos tales como grupos carboxílicos, grupos amina, grupos hidroxilo, grupos fosfónicos o sus mezclas. La WO 2008/125955 menciona un proceso para la preparación de un producto de carga mineral tratada que tiene una reducida cantidad de volátiles, donde el proceso comprende los pasos de tratar a al menos una carga mineral seca con al menos una sal del Grupo II o del Grupo III de un ácido monocarboxílico alifático de C_8 a C_{24} para producir un producto intermedio de carga mineral, seguido por el de tratar al producto intermedio de carga mineral con al menos un ácido monocarboxílico alifático de C_8 a C_{24} para producir un producto de carga mineral tratada. Finalmente, la WO 2010/023144 se refiere a un producto de carga mineral tratada que comprende: al menos una carga mineral y una capa de tratamiento situada sobre la superficie de dicha(s) carga(s) mineral(es), donde dicha capa de tratamiento comprende al menos un ácido carboxílico alifático saturado de C_8 a C_{24} ; y al menos una sal catiónica divalente y/o trivalente de uno o varios ácidos carboxílicos alifáticos saturados de C_8 a C_{24} , donde la relación en peso de la totalidad de dichas sales de ácidos carboxílicos alifáticos : la totalidad de dichos ácidos carboxílicos alifáticos es de 51:49 a 75:25; y dicha capa de tratamiento está presente en una cantidad de al menos $2,5 \text{ mg/m}^2$ de dicha carga mineral.

[0010] Por último, la Solicitante desearía mencionar las patentes europeas EP 2 281 853 y EP 2 363 435, las cuales mencionan el uso de AMP y PEI, respectivamente, como aditivos en una suspensión de mineral usados para incrementar el pH de la suspensión, limitando al mismo tiempo los cambios de conductividad. La patente europea EP 2 329 712 menciona el uso de alcanolaminas primarias de monoalcoholes como potenciadores de biocidas, mientras que la patente europea EP 2 366 456 menciona polialquiléniminas modificadas como adyuvantes a la flotación.

[0011] El talco está aceptado como eficaz agente de control para depósitos de brea y ha sido usado en el tratamiento de derrames de petróleo. Se supone que el talco reduce la pegajosidad de sustancias orgánicas tales como la brea y los crudos cubriendo las superficies de sus aglomerados oleosos.

[0012] Sin embargo, dado que es necesario apuntar no tan sólo al material orgánico que resida en la superficie de un medio acuoso, sino también al material orgánico coloidal que esté dispersado dentro de este medio ambiente, es deseable contar un agente de tratamiento realizado en forma de una suspensión acuosa. Los agentes de tratamiento tales como el talco presentan el inconveniente de que deben ser extensivamente tratados en superficie y/o cizallados mecánicamente a fin de mojarse suficientemente como para entrar en la masa de la fase acuosa.

[0013] Por consiguiente, sigue habiendo necesidad de materiales alternativos y económicos que estén fácilmente disponibles, que puedan ser puestos en forma de una suspensión acuosa y que sean capaces de controlar material orgánico tanto dentro de sistemas acuosos como en la superficie de los mismos.

[0014] El objetivo anteriormente indicado ha sido sorprendentemente alcanzado por el proceso inventivo para la preparación de material de carbonato cálcico tratado en superficie con una o varias sales de un ácido graso de C_5 - C_{28} , el material de carbonato cálcico tratado en superficie obtenido mediante el mismo, y la adición de este carbonato cálcico tratado en superficie o de una suspensión acuosa que comprenda a este carbonato cálcico tratado en superficie a un medio acuoso, a fin de controlar el material orgánico contenido en el medio acuoso.

[0015] Es también un objeto de la presente invención el producto obtenido mediante el proceso de control, es decir, un material compuesto hecho de material de carbonato cálcico tratado en superficie y material orgánico. Tales materiales compuestos pueden encontrar una variedad de aplicaciones, incluyendo aquéllas en las que se les aplica como cargas en papel.

[0016] A los efectos de la presente invención, la expresión "control" de un material orgánico en un medio acuoso significará: (1) la reducción de la pegajosidad de este material orgánico, y/o (2) la asociación de este material orgánico para formar un material compuesto, y/o (3) la reducción de la demanda química de oxígeno (COD) de la fase acuosa. Ésta última puede ser medida como se indica más adelante en la parte de los Ejemplos. La formación de un material compuesto es evaluada en virtud de una disminución de la turbidez del medio acuoso, y puede ser medida como se describe más adelante en la parte de los Ejemplos.

[0017] El proceso para la preparación de material de carbonato cálcico tratado en superficie según la presente invención comprende los pasos siguientes:

- a) prever al menos un material con contenido de carbonato cálcico;
- b) prever al menos una sal de un ácido graso de C_5 - C_{28} seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de sales alcanolaminas primarias de monoalcoholes, sales polietileniminas, y mezclas de las mismas;
- c) tratar dicho material con contenido de carbonato cálcico del paso a) poniéndolo en contacto con dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) del paso b);
- d) obtener un material de carbonato cálcico tratado en superficie.

[0018] Preferiblemente, el carbonato cálcico de dicho material con contenido de carbonato cálcico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de carbonato cálcico natural molido, dolomita, carbonato cálcico precipitado y

mezclas de los mismos. Dicho carbonato cálcico puede estar presente en dicho material con contenido de carbonato cálcico en combinación con adicionales minerales, tales como talco y/o mica.

5 **[0019]** El vocablo “dolomita” se refiere a mineral de dolomita y es carbonato de calcio y magnesio, es decir, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. El mineral de dolomita se encuentra ya sea en roca de dolomita, que consta esencialmente por entero de dolomita, o bien en asociación con carbonato cálcico en caliza dolomítica.

10 **[0020]** En el significado que se le da a la expresión en la presente invención, el “carbonato cálcico natural molido” (GNCC) es un carbonato cálcico obtenido de fuentes naturales, tales como caliza, mármol o creta, y procesado mediante un tratamiento tal como el de molienda, el de tamizado y/o el de fraccionamiento en húmedo y/o en seco, por ejemplo por un ciclón, un clasificador o una centrífuga.

15 **[0021]** En el significado que se le da a la expresión en la presente invención, el “carbonato cálcico precipitado” (PCC) es un material sintetizado que es generalmente obtenido mediante precipitación a continuación de la reacción de dióxido de carbono y cal en un medio acuoso o bien mediante precipitación de una fuente de iones de carbonato y calcio en agua. El PCC puede ser vaterita metaestable, calcita estable o aragonita. En una realización, este PCC puede ser molido.

20 **[0022]** Dicho GNCC o PCC puede ser tratado mediante reacción superficial para así formar un carbonato cálcico tratado mediante reacción superficial, siendo éstos materiales que comprenden GNCC y/o PCC y una sal insoluble y al menos parcialmente cristalina no de carbonato cálcico que se extiende desde de la superficie de al menos parte del carbonato cálcico. Tales productos tratados mediante reacción superficial pueden ser por ejemplo preparados según la WO 00/39222, la WO 2004/083316, la WO 2005/121257, la WO 2009/074492, la patente europea EP 2 264 108 y la patente europea EP 2 264 109.

25 **[0023]** Dicho material con contenido de carbonato cálcico del paso a) preferiblemente contiene al menos un 50%, y preferiblemente al menos un 90% en peso de carbonato cálcico con respecto al peso total de dicho material con contenido de carbonato cálcico.

30 **[0024]** En una realización preferida, las de un 10 a un 90%, preferiblemente las de un 30 a un 85%, y más preferiblemente las de un 60 a un 80% en peso de las partículas de material de carbonato cálcico presentan, antes del tratamiento, un diámetro de partícula de menos de 1 μm según medición efectuada de acuerdo con el método de medición que se describe en la parte de los Ejemplos más adelante.

35 **[0025]** En otra realización preferida, las de un 80 a un 97%, y preferiblemente las de un 90 a un 98% en peso de las partículas de material de carbonato cálcico presentan, antes del tratamiento, un diámetro de partícula de menos de 2 μm según medición efectuada de acuerdo con el método de medición que se describe en la parte de los Ejemplos más adelante.

40 **[0026]** En otra realización preferida, el diámetro medio de las partículas de material de carbonato cálcico presenta, antes del tratamiento, un valor d_{50} de 0,4 a 5 μm , y preferiblemente de 0,5 a 1 μm , según medición efectuada de acuerdo con lo indicado en la parte de los Ejemplos más adelante.

45 **[0027]** En una realización preferida, el material de carbonato cálcico presenta una superficie específica según BET (BET = Brunauer, Emmett y Teller) antes del tratamiento de 1 a 200 m^2/g , y preferiblemente de 7 a 15 m^2/g , según medición efectuada con el acuerdo con el método de medición que se indica en la parte de los Ejemplos más adelante.

50 **[0028]** En una realización, dicho material con contenido de carbonato cálcico del paso a) se prevé en forma de una suspensión acuosa. En esta realización, dicha suspensión tiene un contenido de material con contenido de carbonato cálcico situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 1% en peso hasta un 79% en peso, más preferiblemente desde un 3% en peso hasta un 78% en peso, y aún más preferiblemente desde un 55% en peso hasta un 75% en peso, sobre la base del peso de la suspensión. A pesar de que dicho material con contenido de carbonato cálcico puede ser dispersado con un dispersante o premolido con un adyuvante de molienda, tal como un dispersante o adyuvante de molienda basado en poliácido, se prefiere que dicho material con contenido de carbonato cálcico en suspensión esté libre de dispersante o adyuvante de molienda. Si se emplea dispersante o adyuvante de molienda, se prefiere que el mismo sea dosificado en una pequeña cantidad, es decir, en una cantidad de un 0,02 a un 0,5% en peso en seco con respecto al peso en seco de material con contenido de carbonato cálcico. En una realización alternativa, el dispersante o adyuvante de molienda está presente en una cantidad que corresponde a la de 0,05 a 1 mg/m^2 de material con contenido de carbonato cálcico, determinándose el m^2 de material con contenido de carbonato cálcico sobre la base de la medición de la superficie específica según BET que se describe en la parte de los Ejemplos más adelante.

55 **[0029]** Según la presente invención, al menos un material de carbonato cálcico es tratado en superficie con una o varias sales de un ácido graso de C_5 - C_{28} seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de sales alcanolaminas primarias de monoalcoholes, sales polietileniminas y mezclas de las mismas.

- [0030]** En una realización preferida, dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es una sal de un ácido graso de C_6-C_{24} , y más preferiblemente una sal de un ácido graso de C_8-C_{18} .
- 5 **[0031]** En una realización preferida, dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es una sal de un ácido graso que tiene un número de yodo de menos de 5 g de $I_2/100$ g de sal de ácido graso. La determinación del número de yodo es perfectamente conocida para el experto en la materia, y supone concretamente una adición de yodo a una muestra de 100 g de ácido graso seguida por una retrotitulación de la solución de yodo sobrante con tiosulfato sódico.
- 10 **[0032]** En una realización preferida, dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es una sal de un ácido graso lineal si dicho ácido graso es un ácido graso de C_6-C_9 .
- [0033]** En una realización preferida en grado sumo, dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es una mezcla de sal(es) de ácido palmítico y sal(es) de ácido esteárico, preferiblemente en una relación en peso basada en los ácidos grasos de ácido palmítico : ácido esteárico de 2:1 a 1:2.
- 15 **[0034]** Dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es preferiblemente neutralizada en un porcentaje de un 30 a un 110% molar con dicha alcanolamina primaria de monoalcohol y/o una polietilenimina. En el caso de una sal polietilenimina, dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es preferiblemente neutralizada en un porcentaje de un 35 a un 45% molar. En el caso de una alcanolamina primaria de monoalcohol, dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es preferiblemente neutralizada en un porcentaje de un 90 a un 100% molar. La neutralización en % molar se determina sobre la base del número de moles de ácido graso a neutralizar. Una neutralización en % molar de más de un 100% molar significa que durante el proceso de neutralización se añade un exceso de alcanolamina primaria de monoalcohol y/o de una polietilenimina.
- 20 **[0035]** Si dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es una sal polietilenimina, se prefiere que dicha polietilenimina sea lineal. En este caso, dicha polietilenimina preferiblemente tiene un peso molecular de 140 a 700 g/mol, y preferiblemente de 146 a 232 g/mol. A los efectos de la presente invención, el "peso molecular" de la polietilenimina lineal se calcula directamente a partir de la respectiva fórmula química.
- 25 **[0036]** Dicha polietilenimina puede también ser una polietilenimina ramificada, que preferiblemente tendrá un peso molecular de 550 a 50.000 g/mol, y más preferiblemente de 800 a 25.000 g/mol. El "peso molecular" de las polialquileniminas ramificadas antes de la modificación según el significado que se le da a la expresión en la presente invención es el peso molecular medio en peso según medición efectuada mediante técnicas de difusión de luz (LS).
- 30 **[0037]** Si dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es una sal alcanolamina primaria de monoalcohol, dicha alcanolamina primaria de monoalcohol es preferiblemente seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de etanolamina, propanolaminas, butanolaminas, pentanolaminas y mezclas de las mismas.
- 35 **[0038]** En una realización preferida en grado sumo, dicha sal de un ácido graso de C_5-C_{28} es una sal de 1-amino-2-propanol de un ácido graso de C_5-C_{28} .
- 40 **[0039]** Dicho(s) material(es) con contenido de carbonato cálcico es (son) preferiblemente tratado(s) con un total de un 0,1 a un 3% en peso, y preferiblemente de un 0,5 a un 2% en peso, sobre la base del peso en seco de dicho(s) material(es) con contenido de carbonato cálcico, de dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C_5-C_{28} .
- 45 **[0040]** En una realización alternativa, dicho(s) material(es) con contenido de carbonato cálcico es (son) tratado(s) con un total de 0,2 a 5 mg de dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C_5-C_{28} por m^2 de material con contenido de carbonato cálcico, y preferiblemente con 0,5 a 2 mg de dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C_5-C_{28} por m^2 de material con contenido de carbonato cálcico, donde dicho m^2 de material con contenido de carbonato cálcico se determina sobre la base de las mediciones según BET efectuadas como se describe en la parte de los Ejemplos más adelante.
- 50 **[0041]** Dicho material con contenido de carbonato cálcico puede ser tratado poniendo a dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C_5-C_{28} en contacto con dicho material con contenido de carbonato cálcico ya sea en seco o en húmedo, tal como p. ej. en un ambiente acuoso.
- 55 **[0042]** Este proceso de tratamiento en seco o en húmedo puede tener lugar mezclando y/o moliendo dicha(s) sal(es) de ácido graso de C_5-C_{28} con dicho material con contenido de carbonato cálcico a una temperatura de 5 a 150°C.
- 60 **[0043]** La molienda puede llevarse a cabo en un molino y puede resultar de una operación de molienda autógena en la cual las partículas a moler son sometidas a impactos mutuos, o bien puede resultar de impactos adicionales con uno o varios otros medios de molienda, tales como bolas de molienda, barras de molienda o husillos de molienda. Tal molienda con medios de molienda puede tener lugar, por ejemplo, en un molino de bolas, tal como el fabricado por la empresa Dynamill, un molino de vibración o un molino de rueda. En dependencia del tipo de molienda, dicha molienda puede tener lugar en una cámara de molienda estacionaria o rotativa. Dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C_5-C_{28}

puede(n) ser añadida(s) al material con contenido de carbonato cálcico que se aporta y/o al interior de la cámara molienda, antes del proceso de molienda y/o durante el mismo.

5 **[0044]** En el caso de un molino de bolas, las bolas de molienda que se emplean preferiblemente tienen una dureza Brinell de entre 510 y 600. Preferiblemente, dichas bolas de molienda están hechas de hierro, tal como aleaciones basadas en hierro con molibdeno o cromo, porcelana y/o silicatos, y tienen un diámetro medio de bola de entre 0,1 y 5 mm, preferiblemente de entre 0,2 y 3 mm, y más preferiblemente de entre 0,5 y 5 mm. Según otro aspecto preferido, estas bolas de molienda están presentes en una relación en peso con respecto al material a moler contenido en el

10 **[0045]** En el caso en el que el proceso de tratamiento es un proceso de tratamiento en húmedo, el ambiente de tratamiento acuoso puede preverse previendo dicho material con contenido de carbonato cálcico en forma de una suspensión acuosa y/o previendo dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C₅-C₂₈ en forma de una solución o suspensión acuosa.

15 **[0046]** Dicha solución o suspensión salina preferiblemente tiene un contenido de sólidos de un 5 a un 50% en peso. Es también posible usar una sal seca; y en un caso de este tipo dicha sal es preferiblemente líquida a 23°C.

20 **[0047]** Si el proceso de tratamiento es un proceso de tratamiento húmedo, la suspensión acuosa obtenida puede, en una realización, ser secada, obteniéndose con ello el carbonato cálcico tratado en superficie en forma de gránulos o de un polvo.

25 **[0048]** Si el proceso de tratamiento es un proceso de tratamiento en seco, los gránulos o el polvo obtenidos pueden ser introducidos en un medio acuoso, siendo con ello obtenido el carbonato cálcico tratado en superficie en forma de una suspensión acuosa.

[0049] Como se ha mencionado anteriormente, el material de carbonato cálcico tratado en superficie obtenido mediante el proceso de la presente invención es un adicional objeto de la presente invención.

30 **[0050]** Preferiblemente, el material de carbonato cálcico tratado en superficie comprende de un 97 a un 99% en peso de un material de carbonato cálcico, de un 0,1 a un 3% en peso de sal(es) monoalcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol(es) y/o polietilenimina(s) de ácido(s) graso(s) de C₅-C₂₈ y de un 0 a un 1,5% en peso de sal(es) de calcio y/o magnesio de ácido(s) graso(s) de C₅-C₂₈.

35 **[0051]** Además, sorprendentemente se ha descubierto que el material de carbonato cálcico tratado en superficie obtenido mediante el proceso según la presente invención puede ventajosamente ser usado para controlar material orgánico en un medio acuoso.

40 **[0052]** Así, no tan sólo el uso del material de carbonato cálcico tratado en superficie obtenido mediante el proceso según la presente invención para controlar material orgánico en un medio acuoso es un aspecto, sino que también lo es un proceso para el control de material orgánico en un medio acuoso, en donde dicho material de carbonato cálcico tratado en superficie o una suspensión acuosa que comprende material de carbonato cálcico tratado en superficie es añadido(a) al medio, en donde el carbonato cálcico es tratado en superficie con una o varias sales de un ácido graso de C₅-C₂₈ seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de sales alcanolaminas primarias de monoalcoholes y sales polietileniminas.

45 **[0053]** Dicho(s) material(es) orgánico(s) en un medio acuoso que puede(n) ser controlado(s) mediante el uso de dicho carbonato cálcico tratado en superficie incluye(n) a los miembros del grupo que consta de cualquier (cualesquiera) material(es) orgánico(s) lipofílico(s), tal(es) como crudos, derivados de crudos, residuos pegajosos, cauchos silicónicos, brea blanca (tal como la que procede de látex), brea y mezclas de los mismos.

50 **[0054]** A los efectos de la presente invención, el material orgánico que puede ser controlado mediante la presente invención incluye a los miembros del grupo que consta de materiales orgánicos puros y/o materiales en los cuales uno o varios materiales inorgánicos están parcial o totalmente cubiertos por un material orgánico. Los crudos, que también reciben el nombre de petróleo crudo, comprenden una mezcla de hidrocarburos de varios pesos, y en concreto parafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos y asfálticos, junto con compuestos orgánicos que contienen azufre y/o nitrógeno y/o oxígeno. La composición exacta del petróleo crudo es a menudo función del yacimiento de petróleo del cual el mismo es extraído. El petróleo crudo puede ser en general extraído de pozos de petróleo o de arenas petrolíferas o arenas impregnadas de brea.

60 **[0055]** Los derivados de petróleo crudo incluyen a los miembros del grupo que consta de compuestos orgánicos obtenidos mediante destilación o refinación de petróleo crudo y compuestos orgánicos obtenidos del craqueo térmico o catalítico de fracciones de petróleo crudo.

5 [0056] En el sentido en el que se la utiliza en la presente invención, la expresión “residuos pegajosos” significa materiales orgánicos pegajosos resultantes del reciclaje de papel. Durante el reciclaje de papel, las colas de aplicación en caliente, los aglutinantes y otros materiales termoplásticos, por ejemplo de lomos de libros y de cintas adhesivas o de desespumantes basados en silicona, pueden conducir a la formación de los así llamados “residuos pegajosos”. Éstos
10 presentan la mayoría de las veces distintos grados de hidrofobicidad. Dichos residuos pegajosos tienden a ser materiales orgánicos flexibles tales como aglutinantes de estireno-butadieno, látex en general, que también recibe el nombre de “brea blanca” cuando ocasiona problemas en el extremo húmedo de la máquina para fabricar papel, caucho, acrilatos de vinilo, poliisopreno, polibutadieno, colas de aplicación en caliente, etc. Bajo ciertas condiciones, estos compuestos pueden devenir pegajosos y depositarse en la máquina para fabricar papel. Los depósitos pueden conducir a roturas en el papel o bien pueden aparecer en forma de manchas visibles, a menudo oscurecidas por el calor, en el producto final, redundando en una pérdida de calidad del papel y en tiempos de parada para limpiar la máquina para fabricar papel.

15 [0057] La composición química de la brea está en general dividida en cuatro clases de componentes lipofílicos: I) grasas y ácidos grasos, II) ésteres esterílicos y esteroides, III) terpenoides, y IV) ceras. La composición química depende de la fuente de fibras, tal como la variedad de árbol, y del cultivo estacional a partir del cual se produce la muestra.

20 [0058] La formación de brea puede describirse conceptualmente como un desarrollo que se produce por tres mecanismos principales. La primera ruta mecanística es la formación de una película orgánica de material, que puede ser transparente o translúcida. Su espesor varía según su concentración, y la película necesita un núcleo para formar una coalescencia inicial. Tal como sugiere su mecanismo de formación, a este tipo de brea se le llama pelicular. El segundo tipo de brea es uno que es capaz de coagularse y formar glóbulos de 0,1 - 1,0 μm de diámetro, y esta brea recibe por consiguiente el nombre de brea globular. El tercer tipo de brea que se desarrolla comúnmente es una forma aglomerada o forma de bola de brea y se observa a menudo en los sistemas que tienen los mayores problemas de deposición de brea. Las bolas que se forman son de 1 - 120 μm de diámetro. En el estado pelicular o globular, la brea no ocasiona generalmente problemas, pero una vez que se han formado aglomerados, empiezan entonces a producirse problemas de calidad del papel.

30 [0059] En una realización preferida, la brea en dicho medio acuoso es no iónica y/o aniónica.

35 [0060] La cantidad total de tal material orgánico en el medio acuoso antes de la adición de dicho carbonato cálcico tratado en superficie, evaluada sobre la base de la Demanda Química de Oxígeno (COD), es preferiblemente de 1.000 a 5.000 mg de O_2/dm^3 , según medición efectuada de acuerdo con el método de medición que se indica en la parte de los Ejemplos más adelante.

40 [0061] El pH, según medición efectuada como se indica en la parte de los Ejemplos más adelante, del medio acuoso antes de la adición de dicho carbonato cálcico tratado en superficie es preferiblemente de más de 6, y más preferiblemente de más de 7.

45 [0062] En el proceso para el control de material orgánico según la presente invención, el carbonato cálcico tratado en superficie es añadido al medio acuoso con contenido de material orgánico por cualquiera de los métodos de aportación convencionales que son conocidos para el experto en la materia. El carbonato cálcico tratado en superficie puede ser añadido en forma de suspensión acuosa, tal como p. ej. la suspensión que se ha descrito anteriormente. Como alternativa, dicho carbonato cálcico tratado en superficie puede ser añadido en forma sólida, tal como p. ej. en forma de gránulos o bien en forma de un polvo o bien en forma de una torta. Dentro del contexto de la presente invención, es también posible prever una fase inmóvil, p. ej. en forma de una torta o capa, que comprenda al carbonato cálcico tratado en superficie, pasando el medio acuoso a través de dicha fase inmóvil.

50 [0063] Preferiblemente, el carbonato cálcico tratado en superficie es puesto en suspensión en el medio acuoso con contenido de material orgánico, p. ej. mediante procedimientos de agitación. La cantidad de carbonato cálcico tratado en superficie depende del tipo de material orgánico a controlar. Preferiblemente, dicho carbonato cálcico tratado en superficie es aportado de manera dosificada al medio acuoso en una cantidad que corresponde a un porcentaje de un 0,05 a un 5% en peso, más preferiblemente de un 0,1 a un 1% en peso, y con la máxima preferencia de un 0,15 a un 0,5% en peso por cada 1.000 mg de O_2/dm^3 , en donde dichos mg de O_2/dm^3 se determinan mediante el método de medición de la COD que se describe en la parte de los Ejemplos más adelante.

55 [0064] En una realización preferida de la presente invención, el carbonato cálcico tratado en superficie es añadido a un medio acuoso con contenido de brea, tal como pulpa mecánica, como p. ej. madera molida, TMP (pulpa termomecánica) o pulpa quimiotermomecánica (CTMP), así como pulpa química, como p. ej. pulpa kraft o pulpa al sulfato, o pulpa reciclada usada en el proceso de fabricación de papel.

[0065] La pulpa con contenido de brea que puede ser sometida al proceso de la presente invención particularmente procede de pulpa de madera, que es el material más común que se usa para fabricar papel. La pulpa de madera

generalmente procede de árboles de madera blanda tales como la píceca, el pino, el abeto, el alerce y la cicuta, pero también de algunas maderas duras tales como las de eucalipto y abedul.

[0066] La brea que puede ser controlada según la presente invención puede comprender especies tales como grasas y ácidos grasos, ésteres esterilicos y esteroides, terpenoides y ceras. La composición química depende de la fuente de fibra, tal como la variedad de árbol, y del cultivo estacional a partir del cual se produzca la muestra.

[0067] Opcionalmente pueden añadirse aditivos a la muestra de agua a tratar. Éstos podrían incluir a agentes para el ajuste del pH, etc.

[0068] Tras haber sido consumada la adsorción, los materiales compuestos hechos de carbonato cálcico tratado en superficie, material orgánico y opcionales materiales adicionales pueden ser separados del medio acuoso por procedimientos de separación convencionales que son conocidos para el experto en la materia, tales como los de sedimentación, centrifugación y filtración.

[0069] Es también un objeto de la presente invención el material compuesto que se forma al poner a dicho carbonato cálcico tratado en superficie en contacto con dicho material orgánico en un medio acuoso.

[0070] Un material compuesto de este tipo encuentra usos entre los que se incluyen el uso como carga en papel.

[0071] En el caso en el que el material compuesto queda formado a continuación del contacto de dicho carbonato cálcico tratado en superficie con petróleo crudo que comprende azufre o derivados de petróleo crudo que comprenden azufre, este material compuesto presenta la clara ventaja de que al ser quemado, este azufre es reducido.

[0072] Los ejemplos siguientes ilustrarán la presente invención, pero no pretenden limitar la invención en modo alguno.

EJEMPLOS

Métodos de medición

Superficie específica según BET de un material (m²/g)

[0073] Los valores de superficie específica según BET fueron determinados usando nitrógeno y el método de BET según ISO 9277.

Distribución del tamaño de partículas (% másico de partículas con un diámetro < X) y diámetro medio ponderado de grano (d₅₀) de material particulado

[0074] El diámetro medio ponderado de grano y la distribución másica del diámetro de grano de un material particulado fueron determinados mediante el método de sedimentación, es decir, mediante un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición fue efectuada con un Sedigraph^{MF} 5100 (MF = marca de fábrica).

[0075] El método y el aparato de medida son conocidos para el experto en la materia y son comúnmente usados para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición es realizada en una solución acuosa de un 0,1% en peso de Na₄P₂O₇. Las muestras fueron dispersadas usando un agitador de alta velocidad y agitación ultrasónica.

Medición del pH de una suspensión

[0076] El pH de una suspensión fue medido a 23°C usando un medidor del pH Mettler Toledo^{MF} Seven Easy equipado con la correspondiente unidad de expansión de pH Mettler Toledo^{MF} y un electrodo de pH Mettler Toledo InLab® 730 Expert Pro.

[0077] Se realiza primeramente una calibración de tres puntos (según el método del segmento) del aparato de medida usando soluciones tampón comercialmente disponibles que tienen unos valores pH de 4, 7 y 10 a 20°C (de Aldrich^{MF}).

[0078] Los valores pH que se indican son los valores de punto final detectados por el aparato de medida (el punto final es cuando la señal medida se diferencia en menos 0,1 mV de la media a lo largo de los últimos 6 segundos).

Contenido de sólidos en peso (% en peso) de un material en suspensión

[0079] El peso de sólidos se determinada dividiendo el peso del material sólido por el peso total de la suspensión acuosa.

[0080] El peso del material sólido se determina pesando el material sólido obtenido evaporando la fase acuosa de la suspensión y secando el material obtenido hasta llegar a un peso constante.

Análisis gravimétrico de una suspensión (mg/dm³)

[0081] Para un análisis gravimétrico, una muestra de 100 cm³ de fase acuosa fue puesta en un cubilete de aluminio previamente pesado y secada en un horno (a 90°C, 24 h) para obtener una cantidad total de residuo no volátil en la fase acuosa, es decir, todo el material orgánico e inorgánico que no fue adsorbido en la superficie del mineral.

Análisis de la turbidez de una suspensión (NTU)

[0082] Se usaron muestras de 45 cm³ para analizar la turbidez ocasionada por partículas de brea coloidal por medio de un aparato NOVASINA 155 Modelo NTM-S (152). Este aparato de medida transmite luz en el espectro del infrarrojo cercano a través de una sonda de fibra óptica donde el haz emergente es difundido por las pequeñas partículas en suspensión. La luz retrodifusa a 180° es captada por las fibras ópticas paralelas en la sonda y enfocada sobre un fotodiodo. La señal resultante es amplificada y visualizada directamente en Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU), definidas como la intensidad de luz a una longitud de onda especificada difusa, atenuada o absorbida por partículas en suspensión, a un ángulo especificado por el método con respecto al camino de la luz incidente, en comparación con un patrón sintético preparado químicamente. La interferencia de la luz ambiente es eliminada mediante la adopción de una señal de transmisión modulada, eliminándose la necesidad de sistemas de manipulación de muestras herméticos a la luz.

Demanda química de oxígeno (COD, mg de O₂/dm³)

[0083] Fueron usadas muestras de 2 cm³ para realizar los análisis de la demanda química de oxígeno (COD), que dieron un valor para el contenido de material orgánico total, es decir, para el material orgánico no adsorbido. El análisis de la COD expresa la cantidad de oxígeno que es necesaria para la oxidación de los materiales orgánicos para su conversión en CO₂, y dicha cantidad fue medida usando un Lange CSB LCK 014, para una gama de valores de 1000-10000 mg dm⁻³ con una cubeta LASA 1/plus.

Equivalencia de detector de corriente de flujo (SCD, µEq/g)

[0084] La valoración SCD mide la carga de la fracción coloidal en suspensión y la evaluación fue efectuada usando del instrumental Mutek PCD-02.

Valoración del polielectrolito (PET, µEq/g)

[0085] El contenido de polielectrolito en la suspensión acuosa se determina usando un Memotitrator Mettler DL 55 equipado con un Photrode DP 660 comercializado por la Mettler-Toledo de Suiza. La medición del contenido de polielectrolito fue realizada pesando una muestra de la suspensión de carbonato cálcico en un recipiente de titración y diluyendo dicha muestra con agua desionizada hasta un volumen de aproximadamente 40 ml. A continuación, 10 ml de poli(cloruro de N,N-dimetil-3,5-dimetileno-piperidinio) catiónico 0,01M (PDDPC; obtenido de la ACROS Organics, de Bélgica) son añadidos lentamente bajo agitación al interior del recipiente de titración dentro de un periodo de 5 min., y entonces el contenido del recipiente es agitado por espacio de otros 20 min. Después la suspensión es filtrada a través de un filtro de membrana de éster mixto de 0,2 µm (Ø 47 mm) y lavada con 5 ml de agua desionizada. El filtrado así obtenido es diluido con 5 ml de tampón de fosfato pH 7 (Riedel-de Haën, Alemania) y entonces se añade lentamente al filtrado una solución de polivinilsulfato potásico (KPVs; obtenido de la SERVA Feinbiochemica, de Heidelberg) 0,01M para titular el exceso de reactivo catiónico. El punto final de titulación es detectado por un Photrode DP660, que es ajustado a un valor de 1200 a 1400 mV en agua desionizada, antes de tal medición. El cálculo de la carga se realiza según la evaluación siguiente:

$$Q_{atro} = \frac{((V_{PDDPC} * I_{PDA}) - V_{KPVs}) * (-1000)}{E_P * Fk} \quad [\mu\text{Val/g}]$$

$$w_{atro} = \frac{Q_{atro}}{K_{DM} * 100} \quad [\%]$$

Cálculo del peso de muestra óptimo:

$$E_P = \frac{60}{w_{DM} * K_{DM} * Fk}$$

Cálculo del peso de muestra adaptado para un consumo de 4 ml:
$$E_{4ml} = \frac{E_1 * 6}{(10 - V_{KPVS,1})}$$

Abreviaturas:

[0086]

E_p = peso de la muestra [g]

w_{DM} = contenido de agente dispersante en [%]

K_{DM} = constante del agente dispersante [μ Val/0,1 mg de agente dispersante]

FK = contenido de sólidos [%]

V_{PDDPC} = volumen PDDPC [ml]

V_{KPVS} = volumen KPVS [ml]

t_{PDDPC} = título PDDPC

E_{DM} = peso de agente dispersante [mg]

Q = Carga [μ Val/g]

W_{atro} = contenido de agente dispersante absolutamente seco [%]

E_1 = Peso de la muestra del experimento a optimizar [g]

$V_{KPVS,1}$ = consumo experimental de KPVS [ml] del experimento a optimizar

Iones en solución (ppm)

[0087] Los iones en un medio acuoso fueron medidos mediante cromatografía iónica usando un Cromatógrafo Iónico Dionex DX 120.

Potencial zeta (mV)

[0088] El potencial zeta fue medido usando un Zetasizer Nano ZS a 25°C. El análisis de los datos resultantes fue llevado a cabo de acuerdo con la ecuación de coagulación de Smoluchowski según M. Smoluchowski: "Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen", (Phys Z, 17 (1916) 557-571 y 585-599).

Materiales

Muestra 1

[0089] La Muestra 1 contenía los minerales talco, clorita y magnesita y era originaria de Finlandia. La pureza del talco era de aproximadamente un 97%, lo cual fue confirmado por análisis de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) [Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One] y de fluorescencia de rayos X (XRF) [XRF Secuencial ARL 9400].

[0090] Dicha muestra fue molida con un molino de chorro, lo que redundó en una superficie específica según BET de 9 m^2g^{-1} y en un d_{50} de 2,2 μm .

Muestra 2

[0091] Fueron mezclados juntamente 284 g de ácido esteárico, 89,2 g de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y 100 g de agua para formar una solución de AMP-sal de ácido esteárico (de aquí en adelante "FAS 1"). Fueron preparados 5.600 g con respecto a la materia mineral seca de un lechada con un 70% en peso de sólidos de mármol de origen noruego, en la cual las de un 75% en peso de las partículas tenían un diámetro de partículas de menos de 1 μm y una superficie específica de 9,2 m^2/g dispersando una torta de filtro con aproximadamente un 70% en peso de sólidos de mármol molido en forma de sólidos inferiores (a un 20% en peso en ausencia de dispersante) de tal finura usando un 0,5% en peso con respecto al mármol seco de una sal de sódica de copolímero de ácido acrílico - ácido maleico (que tenía un $M_w = 12.000$ g/mol), a temperatura ambiente. La solución de AMP-sal de ácido esteárico "FAS 1" fue añadida a una temperatura de 60°C a la lechada, que fue también calentada hasta 60°C, para así alcanzar una adición de sal de ácido graso de un 1,0% en peso sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico. El contenido final de sólidos de la suspensión era de un 68% en peso, la viscosidad Brookfield a 100 rpm medida tras 1 min. era de 300 mPa-seg., y el pH a 23°C era de 8,34. Este producto representa un producto según la invención.

Muestra 3

[0092] Fueron mezclados juntamente 10,12 g de ácido octanoico, 6,27g de 1-amino-2-propanol (AMP) y 17 g de agua para formar una solución de AMP-sal de ácido octanoico (de aquí en adelante "FAS2"). El total de FAS2 fue entonces mezclado, a temperatura ambiente, con 2.000 g, con respecto a la materia mineral seca, de una suspensión de un 20% en peso de sólidos de mármol de origen noruego (molido en húmedo a razón de un 20% en peso en ausencia de

dispersante), en la cual las de un porcentaje de un 75% en peso de las partículas tenían un diámetro de partículas de menos de 1 μm , y en el cual dichas partículas tenían una superficie específica de 9,2 m^2/g . Esto corresponde a una adición de sal de ácido graso de un 0,82% en peso en seco sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico. Este producto representa un producto según la invención.

5

Muestra 4

[0093] Fueron mezclados juntamente 14,1 g de una mezcla de ácidos grasos de coco (que constaba de un 5% en peso de ácido caprílico, un 6% en peso de ácido cáprico, un 52% en peso de ácido láurico, un 20% en peso de ácido mirístico, un 9% en peso de ácido palmítico, un 2% en peso de ácido esteárico, un 4% en peso de ácido oleico y un 2% en peso de ácido linoleico), 6,6 g de 1-amino-2-propanol (AMP) y 5 g de agua para formar una solución de AMP-sal de ácido graso de coco (de aquí en adelante "FAS3"). El total de FAS3 fue entonces mezclado, a temperatura ambiente, con 2.000 g, con respecto al peso en seco de materia mineral, de una suspensión de un 20% en peso de sólidos (molidos en húmedo a razón de un 20% en peso en ausencia de dispersante) de mármol de origen noruego, en la cual las de un 75% en peso de las partículas tenían un diámetro de partículas de menos de 1 μm , y teniendo dichas partículas una superficie específica de 9,2 m^2/g . Esto corresponde a una adición de sal de ácido graso de un 1,03% en peso en seco sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico. Este producto representa un producto según la invención.

20

Muestra 5

[0094] Fueron mezclados juntamente 10,12 g de ácido octanoico y 0,7 g de tetraetilentríamina (TETA) para formar una mezcla de TETA-sal de ácido octanoico / ácido octanoico (de aquí en adelante "FAS4"). El total de FAS4 fue entonces mezclado, a temperatura ambiente, con 2.000 g, con respecto al peso en seco de materia mineral, de una suspensión con un 35% en peso de sólidos (molidos en húmedo a razón de un 35% en peso en ausencia de dispersante) de mármol de origen noruego, en la cual las de un 75% en peso de las partículas tenían un diámetro de partículas de menos de 1 μm y una superficie específica de 9,2 m^2/g , a temperatura ambiente. Esto correspondía a una adición de ácido graso / sal de ácido de graso de un 0,54% en peso en seco sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico. Este producto representa un producto según la invención.

30

Muestra 6

[0095] Fueron usados 5 g de FAS 1 para tratar en seco 500 g de mármol italiano molido en seco que tenía un diámetro medio de 1,7 μm . El tratamiento en seco se hizo en una Mezcladora MTI activada a 3.000 rpm mientras se calentaba el producto hasta una temperatura de 130°C. Esto correspondía a una adición de sal de ácido graso de un 1,0% en peso en seco sobre la base del peso en seco de carbonato cálcico. Este producto representa un producto según la invención.

35

Medio acuoso que comprende material orgánico

40

Medio acuoso que comprende brea

[0096] Se tomaron 6,0 kg de la pulpa húmeda recién hecha (con un contenido de sólidos de un 3,2% en peso) del lado de aceptación del tamiz a una temperatura de 90°C antes del paso de blanqueo (blanqueo con peróxido) en una máquina de fabricación integral de pulpa y papel en Suiza en febrero de 2010. El agua de proceso en el punto de muestreo tan sólo se hizo circular en la instalación de fabricación de pulpa termomecánica (TMP) y no contenía cargas. La TMP así obtenida y que fue usada como fuente de brea para los experimentos siguientes constaba de un 70% en peso de píceas, estando el resto compuesto de abeto y una pequeña parte de pino. El pH de la muestra de pulpa era de 6,1 a 25°C. La pulpa fue prensada en húmedo a través de un filtro de un tamaño de poro de 2 μm (papel filtro, circular 602 EH). El filtrado, al que se llama de aquí en adelante "Filtrado de TMP", fue recuperado y analizado; y los resultados están indicados en la siguiente Tabla 1.

50

Tabla 1

Propiedad	Valor
Turbidez (NTU)	406
COD (mg de O ₂ /dm ³)	4070
pH	7,16
Conductividad (mS/cm)	0,922
Gravimetría (mg/dm ³)	3160
Potencial zeta (mV)	-8,3 +/- 5,36
PET (µEq/g)	-1,62
SCD (µEq/g)	-0,75
Iones en solución (ppm)	
Na ⁺	131
K ⁺	41
Ca ²⁺	43
Mg ²⁺	5
Cl ⁻	12
SO ₄ ²⁻	63

Ensayos en medio que comprende brea

5 [0097] 2,0 g de cada uno de los materiales anteriormente enumerados fueron introducidos en matraces junto con muestras de 200 g de Filtrado de TMP y con 18,0 g de agua. Los matraces fueron entonces cerrados herméticamente y agitados en un agitador rotativo (que giraba a aproximadamente 100 rpm) por espacio de un periodo de tiempo de 2 horas a temperatura ambiente.

10 [0098] A continuación de ello, los contenidos de cada uno de los matraces fueron introducidos en una centrífuga Rotina 420, que giraba con una fuerza centrífuga relativa de 2.580 RCF, y fueron centrifugados por espacio de un periodo de tiempo de 15 minutos.

[0099] Cada uno de los supernatantes recuperados fue analizado para determinar la turbidez, la COD, la gravimetría y el balance iónico.

Tabla 2

Muestra	1	2	3	4	5
Comparativa (CO) / Invención (IN)	CO Talco	IN	IN	IN	IN
Turbidez (normalizada) el 100% corresponde a 350 NTU ± 10 NTU	53% ±2%	43% ±2%	19 ± 1%	18% ±4%	15% ±1%
El 100% de COD corresponde a 3.644 mg de O ₂ /dm ³ ± 90 mg de O ₂ /dm ³	90% ±1%	92% ±2%	87% ± 4%	86% ±2%	88% ±3%

15 [0100] Los resultados anteriormente indicados demuestran que el carbonato cálcico tratado en superficie de la presente invención actúa igual de bien como el talco o mejor que el mismo de cara a controlar la brea de madera.

Ensayos en medio que comprende aceite

20

Estado de la técnica:

25 [0101] 600 g de agua desmineralizada fueron introducidos en un vaso de boca ancha de vidrio; y luego fueron añadidos 20 g de aceite de transmisión ASE 55 327 / ASE para altas presiones (de OL, de Berna, Suiza) para formar una capa sobre la superficie superior del agua. A continuación de ello, fueron añadidos sobre el aceite 20 g de talco (Muestra 1). El contenido del vaso de boca ancha fue agitado manualmente con moderación usando una varilla de vidrio.

[0102] El aceite fue en su mayor parte fijado por el mineral de talco y se sedimentó en el fondo del vaso de boca ancha de vidrio. La masa de agua y la superficie del agua siguieron estando visiblemente turbias.

30

Invención:

[0103] Se repitió el mismo protocolo que se ha descrito anteriormente, añadiendo 20 g de Muestra 6 en lugar de talco.

35 [0104] El aceite fue en su mayor parte fijado por el mineral de carbonato cálcico tratado en superficie y se sedimentó en el fondo del vaso de boca ancha de vidrio. La masa de agua devino visiblemente diáfana y no podía observarse aceite en la superficie del agua.

REIVINDICACIONES

1. Proceso que es para la preparación de material de carbonato cálcico tratado en superficie y comprende los pasos siguientes:
- 5 a) prever al menos un material con contenido de carbonato cálcico;
- b) prever al menos una sal de un ácido graso de C₅-C₂₈ seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de sales alcanolaminas primarias de monoalcoholes, sales polietileniminas, y mezclas de las mismas;
- c) tratar dicho material con contenido de carbonato cálcico del paso a) poniéndolo en contacto con dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) del paso b);
- 10 d) obtener un material de carbonato cálcico tratado en superficie.
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el carbonato cálcico de dicho material con contenido de carbonato cálcico del paso a) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de carbonato cálcico natural molido, dolomita, carbonato cálcico precipitado y mezclas de los mismos, conteniendo dicho material con contenido de carbonato cálcico al menos un 50%, y preferiblemente al menos un 90% en peso de carbonato cálcico con respecto al peso total de dicho material con contenido de carbonato cálcico.
- 15 3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que** las de un porcentaje de un 10 a un 90%, preferiblemente de un 30 a un 85%, y más preferiblemente de un 60 a un 80% en peso de las partículas de material de carbonato cálcico del paso a) presentan un diámetro de partículas de menos de 1 µm.
- 20 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por el hecho de que** el material de carbonato cálcico del paso a) presenta un valor d_{50} de 0,4 a 5 µm, y preferiblemente de 0,5 a 1 µm.
- 25 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por el hecho de que** el material de carbonato cálcico del paso a) presenta una superficie específica según BET de 1 a 200 m²/g, y preferiblemente de 7 a 15 m²/g.
- 30 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por el hecho de que** dicho material con contenido de carbonato cálcico del paso a) se pone en forma de una suspensión acuosa, que preferiblemente tiene un contenido de material con contenido de carbonato cálcico situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 1% en peso hasta un 79% en peso, más preferiblemente desde un 3% en peso hasta un 78% en peso, y aún más preferiblemente desde un 55% en peso hasta un 75% en peso, sobre la base del peso de la suspensión.
- 35 7. Proceso según la reivindicación 6, **caracterizado por el hecho de que** dicha suspensión de material con contenido de carbonato cálcico comprende de 0,05 a 1 mg de dispersante o adyuvante de molienda por m² de material con contenido de carbonato cálcico.
- 40 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por el hecho de que** dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ es una sal de un ácido graso de C₆ - C₂₄, y preferiblemente una sal de un ácido graso de C₈ - C₁₈.
- 45 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por el hecho de que** dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ es una sal de un ácido graso que tiene un número de yodo de menos 5 g de I₂/100 g de sal de ácido graso.
- 50 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por el hecho de que** dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ es una sal de un ácido graso lineal si dicho ácido graso es un ácido graso de C₆ - C₉.
- 55 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por el hecho de que** dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ es una mezcla de sal(es) de ácido palmítico y sal(es) de ácido esteárico, preferiblemente en una relación en peso sobre la base de los ácidos grasos de ácido palmítico : ácido esteárico de 2:1 a 1:2.
- 60 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por el hecho de que** dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ es preferiblemente neutralizada en un porcentaje de un 30 a un 110% molar con dicha alcanolamina primaria de monoalcohol y/o una polietilenimina, en donde dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ preferiblemente es neutralizada en un porcentaje de un 35 a un 45% molar en el caso de una sal polietilenimina, y dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ preferiblemente es neutralizada en un porcentaje de un 90 a un 100% molar en el caso de una sal alcanolamina primaria de monoalcohol.
13. 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por el hecho de que**, si dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ es una sal polietilenimina, dicha polietilenimina es lineal, teniendo preferiblemente un peso molecular de 140 a 700 g/mol, y más preferiblemente de 146 a 232 g/mol.

14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por el hecho de que**, si dicha sal de un ácido graso de C₅ - C₂₈ es una sal alcanolamina primaria de monoalcohol, dicha alcanolamina primaria de monoalcohol es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de etanolamina, propanolaminas, butanolaminas, pentanolaminas y mezclas de las mismas, y preferiblemente es una sal de 1-amino-2-propanol de un ácido graso de C₅ - C₂₈.
15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por el hecho de que** dicho material con contenido de carbonato cálcico es tratado con un total de un 0,1 a un 3% en peso, y preferiblemente de un 0,5 a un 2% en peso, sobre la base del peso en seco de dicho material con contenido de carbonato cálcico, de dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C₅ - C₂₈.
16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por el hecho de que** dicho material con contenido de carbonato cálcico es tratado con un total de 0,2 a 5mg de dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C₅ - C₂₈ por m² de material con contenido de carbonato cálcico, y preferiblemente con un total de 0,5 a 2 mg de dicha(s) sal(es) de ácido(s) graso(s) de C₅ - C₂₈ por m² de material con contenido de carbonato cálcico.
17. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado por el hecho de que** el proceso de tratamiento del paso c) es un proceso de tratamiento en húmedo, en donde la suspensión acuosa obtenida es preferiblemente secada, obteniéndose con ello el carbonato cálcico tratado en superficie en forma de gránulos o de un polvo.
18. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado por el hecho de que** el proceso de tratamiento del paso c) es un proceso de tratamiento en seco, en donde los gránulos o el polvo obtenidos son preferiblemente introducidos en un medio acuoso, obteniéndose con ello el carbonato cálcico tratado en superficie en forma de suspensión acuosa.
19. Material de carbonato cálcico tratado en superficie obtenido mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
20. Material de carbonato cálcico tratado en superficie según la reivindicación 19, **caracterizado por el hecho de que** comprende de un 97 a un 99% en peso de un material de carbonato cálcico, de un 0,1 a un 3% en peso de sal(es) polietilenimina(s) y/o monoalcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol(es) de ácido(s) graso(s) de C₅ - C₂₈ y de un 0 a un 1,5% en peso de sal(es) de calcio y/o magnesio de ácido(s) graso(s) de C₅ - C₂₈.
21. Proceso para el control de material orgánico en un medio acuoso, **caracterizado por el hecho de que** se añade al medio material de carbonato cálcico tratado en superficie o una suspensión acuosa que comprende material de carbonato cálcico tratado en superficie según la reivindicación 19 o 20.
22. Proceso según la reivindicación 21, **caracterizado por el hecho de que** dicho material orgánico en un medio acuoso es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de crudos, derivados de crudos, residuos pegajosos, brea o mezclas de los mismos, siendo dicha brea preferiblemente no iónica y/o aniónica.
23. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 21 o 22, **caracterizado por el hecho de que** la cantidad total de material orgánico en el medio acuoso antes de la adición de dicho carbonato cálcico tratado en superficie, evaluada sobre la base de la Demanda Química de Oxígeno (COD), es de 1.000 a 5.000 mg de O₂/dm³.
24. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, **caracterizado por el hecho de que** el pH del medio acuoso antes de la adición de dicho carbonato cálcico tratado en superficie es de más de 6, y preferiblemente de más de 7.
25. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, **caracterizado por el hecho de que** dicho carbonato cálcico tratado en superficie es aportado de manera dosificada a dicho medio acuoso en una cantidad que corresponde a un porcentaje de un 0,05 a un 5% en peso, más preferiblemente de un 0,1 a un 1% en peso, y con la máxima preferencia de un 0,15 a un 0,5% en peso por cada 1.000 mg de O₂/dm³, en donde dichos mg de O₂/dm³ se determinan mediante el método de medición de la COD.
26. Material compuesto obtenido mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25.
27. Uso del material compuesto de la reivindicación 26 como carga en papel.
28. Uso de un carbonato cálcico tratado en superficie según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20 para el control de material orgánico en un medio acuoso.