

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 958**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2008 E 08734734 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2134652**

54 Título: **Partículas esféricas de carbonato cálcico**

30 Prioridad:

07.04.2007 DE 102007016580
21.04.2007 DE 102007018975

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.09.2015

73 Titular/es:

SCHAEFER KALK GMBH & CO. KG (100.0%)
LOUISE-SEHER-STRASSE 6
65582 DIEZ, DE

72 Inventor/es:

VUCAK, MARIJAN;
GORNA, KATARZYNA y
WEGNER, GERHARD

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

Observaciones :

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

ES 2 545 958 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).

PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE CARBONATO CÁLCICO**DESCRIPCIÓN**

- 5 La presente invención se refiere a partículas esféricas de carbonato cálcico, a procedimientos para fabricarlas así como a su utilización.
- El carbonato cálcico, CaCO_3 , es una sal cálcica del ácido carbónico, que hoy en día se utiliza en muchos sectores de la vida diaria. Así se utiliza en particular como aditivo o modificador en papel, pinturas, plásticos, tintas, adhesivos y productos farmacéuticos. En plásticos sirve el carbonato cálcico sobre todo como sustancia de relleno, para sustituir al relativamente caro polímero.
- 10 En la naturaleza aparece el carbonato cálcico en diversas fases. Básicamente se diferencia entre las fases hidratadas y las fases anhidras. La calcita, vaterita y dragonita son estructuras sin agua alojada y presentan la misma estequiometría (polimorfía). Además existen dos fases hidratadas cristalinas de carbonato cálcico: El monohidrato y un hexahidrato (ikaita).
- 15 Además de las formas cristalinas, se conoce también el carbonato cálcico amorfo (ACC). El ACC es una fase metaestable que se presenta con un contenido en agua variable y en la que los átomos no tienen una estructura ordenada, sino que presentan una imagen irregular y por lo tanto disponen sólo de un orden de corto alcance, pero no de un orden de largo alcance. El ACC es inestable y se transforma a temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ en calcita. La presencia de agua acelera este proceso y la cristalización tiene lugar ya a bajas temperaturas.
- 20 El ACC puede fabricarse partiendo de muchos y diversos materiales de partida y bajo muchas y diversas condiciones de reacción, por ejemplo a partir de una solución de cloruro cálcico, que reacciona con bicarbonato sódico en presencia de iones de magnesio, con carbonato amónico o con carbonato sódico o mediante hidrólisis de dimetilcarbonato en una solución de cloruro cálcico.
- 25 La última ruta se debate en particular en la tesis doctoral de M. Faatz "Precipitación controlada de carbonato cálcico amorfo mediante liberación homogénea de carbonato", Universidad Johannes Gutenberg, Mainz 2005, investigándose con más precisión dos variantes de síntesis.
- 30 Por un lado reaccionan en 100 ml de solución acuosa 0,001 mol de cloruro cálcico con 0,001 mol de carbonato de dimetilo en presencia de 0,002 mol de hidróxido sódico. Como alternativa se hacen reaccionar en 100 ml de solución acuosa 0,001 mol de cloruro cálcico con 0,005 mol de carbonato de dimetilo en presencia de 0,010 mol de hidróxido sódico. Los precipitados obtenidos se separan y secan en cada caso, faltando indicaciones más precisas sobre el secado. Ambas vías dan lugar a partículas de carbonato cálcico amorfas más o menos esféricas, que presentan un contenido en agua residual de 0,4 mol a 0,6 mol de agua alojada, referido a 1 mol de carbonato cálcico o bien de 7% en peso a 10% en peso de agua, referido al peso total.
- 35 En el marco de este trabajo se investigó también la idoneidad de las partículas de ACC como sustancia de relleno en polietileno de molecularidad ultraelevada (UHMW-PE), dispersándose las partículas para evitar la escisión de la cadena in situ en las cadenas polímeras crecientes. Los polímeros rellenos obtenidos de esta manera poseen un pico de fusión en la gama de 137°C a 139°C , inferior al del UHMW-PE puro (146°C).
- 40 Partiendo de esta base, tenía la presente invención el objetivo básico de mostrar posibilidades para proporcionar partículas de carbonato cálcico con mejores propiedades. En particular deben ser adecuadas las partículas de carbonato cálcico como sustancia de relleno para polímeros, no debiendo influir en lo posible desfavorablemente la adición de la sustancia de relleno en particular sobre las características mecánicas de los polímeros, sino que en lo posible deben incluso mejorarlas. A la vez deben poder fabricarse las sustancias de relleno de la forma más sencilla, en lo posible a gran escala técnica y económicamente.
- 45 Este objetivo, así como otros no citados concretamente, que se derivan directamente de los contextos anteriores, se logra proporcionando partículas esféricas de carbonato cálcico con todas las características de la presente reivindicación 1. Las reivindicaciones secundarias referidas a la reivindicación 1 describen en particular variantes convenientes de las partículas esféricas de carbonato cálcico. Las demás reivindicaciones se refieren a procedimientos de fabricación especialmente ventajosos para las partículas esféricas de carbonato cálcico correspondientes a la invención y significan aplicaciones especialmente convenientes de las partículas esféricas de carbonato cálcico correspondientes a la invención, que se encuentran bajo protección.
- 50 Mediante la aportación de partículas esféricas de carbonato cálcico con un diámetro promedio de partículas en la gama de $0,05\text{ }\mu\text{m}$ a $1,75\text{ }\mu\text{m}$ y un contenido de agua de como máximo 5,0 % en peso, referido a su peso total,
- 55
- 60
- 65

- siendo la proporción de carbonato cálcico cristalino inferior al 90% en peso y
- pudiendo obtenerse las partículas de carbonato cálcico mediante un procedimiento en el que

i) el cloruro cálcico reacciona con dialquilcarbonato en presencia de un hidróxido de metal alcalino en solución acuosa, utilizándose los componentes en las siguientes concentraciones:

- a) CaCl_2 : 15 mmol/l hasta 45 mmol/l;
- b) dialquilcarbonato: 15 mmol/l hasta 45 mmol/l;
- c) hidróxido de metal alcalino: 20 mmol/l hasta 50 mmol/l

ii) se separa y seca el producto obtenido,

se logra de manera no predecible sin más poder acceder a partículas esféricas de carbonato cálcico con perfil de características mejorado y mayor estabilidad a largo plazo, especialmente adecuadas como sustancia de relleno para polímeros, ya que las mismas pueden dispersarse de la forma más sencilla y extremadamente homogénea en el polímero. Los compuestos de polímero resultantes se caracterizan por un espectro de características claramente mejorado y presentan en particular características mecánicas claramente mejoradas, como una mayor resistencia a la tracción, un mayor módulo de tracción y un mayor alargamiento de rotura, así como una superficie claramente más lisa.

Además resultan mediante la solución correspondiente a la invención numerosas ventajas adicionales:

Las partículas esféricas de carbonato cálcico correspondientes a la invención pueden fabricarse de manera relativamente sencilla a gran escala técnica y económicamente.

Debido al rapidísimo y a la vez extremadamente cuidadoso procedimiento de fabricación de la presente invención, se logra sorprendentemente acceder a partículas esféricas de carbonato cálcico con un contenido en agua inferior al 5,0 % en peso. Esto no era de esperar, en particular porque el carbonato cálcico amorfo de por sí es muy inestable y se transforma a elevadas temperaturas normalmente en calcita, acelerándose además esta transformación en presencia de agua.

Las partículas de carbonato cálcico correspondientes a la invención son isotropas y poseen una figura muy regular y de forma esférica, así como una distribución de tamaños de partículas relativamente estrecha. No se observan la formación de mayores agregados, encontrándose más bien las partículas correspondientes a la invención predominantemente aisladas. De ello resultan numerosas ventajas en las aplicaciones, como una dispersabilidad más uniforme, una mayor facilidad de elaboración y una mejor mecánica y calidad de la superficie en los polímeros rellenos con partículas de carbonato cálcico correspondientes a la invención.

Las partículas de carbonato cálcico de la presente invención son relativamente estables en cuanto a forma y características y por lo tanto excelentes para la inclusión termoplástica en plásticos, por ejemplo mediante extrusión. Contrariamente a ello, es casi imposible un tratamiento termoplástico del carbonato cálcico amorfo de Faatz debido a las grandes cantidades de agua estructural y a la inestabilidad de las partículas que de ello resulta.

La presente invención se refiere a partículas esféricas de carbonato cálcico. A diferencia de otras formas conocidas correspondientes al estado de la técnica, no están constituidas por lo tanto las partículas de carbonato cálcico por ejemplo por agujas, romboedros y/o somatoides (carbonato cálcico precipitado; PCC) o por partículas de forma irregular (carbonato cálcico molido; GCC), sino por partículas esféricas que preferiblemente se encuentran predominantemente en forma aislada. No obstante se aceptan pequeñas desviaciones respecto a la forma esférica perfecta, siempre que no varíen básicamente las propiedades de las partículas, en particular su dispersabilidad. Así puede presentar la superficie de las partículas faltas puntuales ocasionales o depósitos adicionales.

El diámetro medio de las partículas de carbonato cálcico es de 0,05 μm a 1,75 μm , con especial referencia inferior a 1,5 μm , en particular inferior a 1,2 μm . Además es favorablemente el diámetro medio de las partículas mayor que 0,1 μm , preferiblemente mayor que 0,2 μm , en particular mayor que 0,3 μm . El mismo se determina convenientemente mediante evaluación de fotos REM (microscopio electrónico de barrido), teniéndose en cuenta preferiblemente sólo partículas con un tamaño de al menos 0,01 μm y un promedio numérico entre preferiblemente al menos 20, de manera especialmente preferente al menos 40 partículas.

La distribución de tamaños de las partículas es relativamente estrecha y preferiblemente tal que al menos un 90 % en peso de todas las partículas de carbonato cálcico presentan un diámetro de partículas en la gama del diámetro medio de partícula -30% hasta el diámetro medio de partícula +30%.

El factor de forma de las partículas, definido actualmente como el cociente entre el diámetro mínimo de las partículas y el diámetro máximo de las partículas, es convenientemente en al menos un 90%, más favorablemente en al menos un 95% de todas las partículas mayor que 0,90, de manera especialmente preferente mayor que 0,95. En este contexto se tienen en cuenta preferiblemente sólo partículas con un tamaño de partículas en la gama de 0,1 μm a 2,0 μm .

Las partículas de carbonato cálcico correspondientes a la invención se caracterizan además por un contenido en agua relativamente bajo. Las mismas presentan, referido a su peso total, un contenido en agua (humedad residual a 105 °C) de como máximo un 5,0% en peso, preferiblemente de como máximo un 2,5% en peso, con preferencia de como máximo un 1,0% en peso, con especial preferencia de como máximo un 0,75% en peso, con más preferencia de como máximo un 0,5% en peso, en particular de como máximo un 0,4% en peso.

La superficie específica de las partículas de carbonato cálcico se encuentra preferiblemente en la gama de 2 m²/g hasta 20 m²/g, con especial preferencia en la gama de 4 m²/g a 12 m²/g.

En el marco de una primera forma de realización especialmente preferente de la presente invención, las partículas de carbonato cálcico son al menos parcialmente amorfas. El concepto de "amorfas" designa en este contexto aquellas modificaciones del carbonato cálcico en las que los átomos no configuran al menos en parte estructuras ordenadas, sino una figura irregular y por lo tanto sólo disponen de un orden de corto alcance, pero no de un orden de largo alcance. De ello han de diferenciarse modificaciones cristalinas del carbonato cálcico, como por ejemplo calcita, vaterita y aragonita, en las que los átomos presentan tanto un orden de corto alcance como también un orden de largo alcance. No obstante actualmente no se excluye categóricamente la presencia de componentes cristalinos. No obstante la proporción correspondiente a la invención de carbonato cálcico cristalino es inferior al 90% en peso, preferiblemente inferior al 75% en peso, favorablemente inferior al 50% en peso, de manera especialmente preferente inferior al 30% en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 15% en peso, en particular inferior al 7% en peso.

En el marco de otra forma de realización especialmente preferente de la presente invención, la proporción de carbonato cálcico cristalino es relativamente alta y preferiblemente mayor del 10% en peso, preferiblemente mayor del 25% en peso, favorablemente mayor del 50% en peso, de manera especialmente preferente mayor del 70% en peso y muy especialmente preferente mayor del 80% en peso.

Para determinar las proporciones amorfas y cristalinas se ha acreditado de manera muy especial la difracción de rayos X con un estándar interno, preferiblemente óxido de aluminio, junto con un refinamiento de Rietveld.

La fabricación de partículas esféricas de carbonato cálcico puede realizarse de manera conocida por ejemplo mediante hidrólisis de dialquilcarbonato, preferiblemente dimetilcarbonato, en una solución de cloruro cálcico. La reacción se realiza convenientemente en presencia de un hidróxido de metal alcalino, con especial preferencia hidróxido sódico. Los componentes se utilizan entonces favorablemente en las siguientes concentraciones:

- | | | |
|----|---------------------------------|---|
| 40 | a) CaCl ₂ : | 5 mmol/l hasta 45 mmol/l, en particular 17 mmol/l hasta 35 mmol/l |
| | b) dialquilcarbonato: | 5 mmol/l hasta 45 mmol/l, en particular 17 mmol/l hasta 35 mmol/l |
| | c) hidróxido de metal alcalino: | 20 mmol/l hasta 50 mmol/l, con especial preferencia 25 mmol/l hasta 45 mmol/l, en particular 28 mmol/l hasta 35 mmol/l. |

Además la relación molar entre cloruro cálcico e hidróxido de metal alcalino en la mezcla de reacción es preferiblemente mayor que 0,5:1 y se encuentra con especial preferencia en la gama de > 0,5:1 hasta 1:1, en particular en la gama de 0,6:1 hasta 0,9:1.

La relación molar de cloruro cálcico a dialquilcarbonato en la mezcla de reacción se encuentra favorablemente en la gama de 0,9: 1,5 hasta 1,1: 1, con especial preferencia en la gama de 0,95: 1 hasta 1: 0,95. En el marco de una variante muy especialmente conveniente de la presente invención se utilizan el dialquilcarbonato y el cloruro cálcico equimolarmente.

La reacción se realiza preferentemente a una temperatura en la gama de 15°C a 30°C.

El tamaño concreto de las partículas de carbonato cálcico puede controlarse de manera de por sí conocida mediante la sobresaturación.

Las partículas de carbonato cálcico se precipitan bajo las condiciones antes citadas desde la mezcla de reacción y pueden separarse de manera de por sí conocida por ejemplo mediante centrifugado y limpiarse dado el caso mediante lavado con acetona y secarse en el armario de secado al vacío.

Para los fines de la presente invención se secan las partículas de carbonato cálcico así obtenidas tal que presentan el contenido en agua residual deseado. Para ello se ha acreditado especialmente el secado a una temperatura en la gama de 150 °C a 220 °C, preferiblemente en la gama de 160 °C a 210 °C, con especial preferencia en la gama de 170 °C a 210 °C, en particular en la gama de 180 °C a 200 °C. El secado se realiza preferentemente en el armario de secado por circulación de aire. Entonces se secan las partículas de carbonato cálcico convenientemente durante al menos 3h, con especial preferencia al menos 6h, en particular al menos 20h.

Las partículas de carbonato cálcico correspondientes a la invención son básicamente adecuadas para todas las aplicaciones señaladas para el carbonato cálcico. A las mismas pertenece en particular la utilización como aditivo o modificador en papel, pinturas, plásticos, tintas, adhesivos y productos farmacéuticos, en particular como sustancia de relleno preferiblemente de polímeros orgánicos.

5

Los compuestos de polímero especialmente convenientes contienen, referido en cada caso a su volumen total, de 99,9 % en volumen hasta 50,0 % en volumen, con especial preferencia de 95,0 % en volumen hasta 50,0 % en volumen al menos de un polímero y de 0,1 % en volumen hasta 50,0 % en volumen, con especial preferencia de 5,0 % en volumen a 50 % en volumen de partículas esféricas de carbonato cálcico.

10

Los polímeros que pueden elaborarse termoplásticamente, preferiblemente los polímeros que pueden elaborarse termoplásticamente a temperaturas en la gama de 100 °C a 250 °C, en particular polietileno, como LLDPE, HDPE, polipropileno (PP), poliestireno (PS) y ácido poliláctico, se prefieren especialmente en este contexto.

15

La incorporación de la sustancia de relleno al polímero puede realizarse de manera de por sí conocida, por ejemplo mediante elaboración termoplástica, habiéndose acreditado muy especialmente procedimientos de extrusión en el marco de la presente invención.

Figuras

20

Las adjuntas figuras muestran:

figura 1 fotos REM de partículas de carbonato cálcico en función de la concentración de cloruro cálcico en la mezcla de reacción

25

figura 2 espectros FTIR (espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier) de partículas de carbonato cálcico en función de la concentración de cloruro cálcico en la mezcla de reacción

figura 3 imágenes de difracción de rayos X de partículas de carbonato cálcico en función de la concentración de cloruro cálcico en la mezcla de reacción

30

figura 4 fotos REM de partículas de carbonato cálcico en función de la concentración de cloruro cálcico y de la concentración de base en la mezcla de reacción

figura 5 curvas DSC (calorimetría diferencial de barrido) de partículas de carbonato cálcico en función de la concentración de cloruro cálcico y de la concentración de base en la mezcla de reacción

figura 6 imagen de difracción de rayos X de partículas de carbonato cálcico desecadas "20-30"

figura 7 fotos REM de partículas de carbonato cálcico desecadas "20-30" y de Precarb 400

35

figura 8 fotos REM de LLDPE, PS, PP y PLA rellenos

figura 9 curvas tensión-alargamiento de HDPE, LLDPE y PP dado el caso rellenos

figura 10 curvas de viscosidad de LLDPE y HDPE dado el caso rellenos

figura 11 módulo de memoria y módulo de pérdidas de LLDPE y HDPE dado el caso rellenos.

40

Ejemplos y ejemplos comparativos

A continuación se mostrará la invención mediante varios ejemplos y ejemplos comparativos, sin que de ello tenga que derivarse una limitación de la invención a estas formas de realización concretas.

45

Caracterización

Las características de las partículas de carbonato cálcico y de los compuestos de polímero se determinaron como sigue.

50

Microscopio electrónico

Las fotos de microscopio electrónico de barrido se tomaron con un aparato del tipo LEO 1530 Gemini con una tensión de aceleración de 3 kV (polvo) o con un microscopio electrónico de alta tensión (Zeiss, DSM 962) a 15 kV (compuestos de polímero). Las muestras extruidas se rompieron en nitrógeno líquido y se rociaron con una capa de oro-paladio.

55

Espectroscopia de infrarrojos

Los espectros IR se tomaron con un espectrómetro Nicolet 730 FTIR, mezclándose las muestras con KBr.

60

Dispersión Roentgen

La forma cristalina de las partículas de carbonato cálcico se determinó mediante dispersión Roentgen (radiación Cu Ka).

65

DSC

ES 2 545 958 T3

5 Las mediciones DSC se realizaron bajo nitrógeno sobre un Mettler-Toledo DSC 30S. El ajuste se realizó con indio. Las mediciones se realizaron bajo nitrógeno seco, libre de oxígeno (velocidad del flujo: 40 ml/min). Se eligió un peso para la muestra entre 15 mg y 20 mg. Las muestras se calentaron primeramente de 25 °C a 230 °C, se enfriaron a continuación hasta 25 °C y se calentaron por segunda vez de 25 °C a 230 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Termogravimetría

10 La termogravimetría se realizó con un Mettler-Toledo ThermoSTAR TGA bajo nitrógeno en la gama de 25 °C a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Superficie específica (BET)

15 La superficie específica de las partículas se determinó mediante el procedimiento BET (analizador Micrometrics Gemini 2360) sobre la adsorción de nitrógeno. Las muestras se desgasificaron para los ensayos de adsorción a 130 °C durante al menos 3 h (FlowPrep 060 Degasser).

Absorción de aceite

20 La absorción de aceite se midió con diisononil ftalato (DINP) según el procedimiento de escariado análogo a EN ISO 787-5. En esta prueba se mezcla DINP con la muestra y se escaria con una espátula sobre una superficie lisa, hasta que se forma una pasta dura a modo de kit, que no se rompe ni se separa. La absorción de aceite en g/100g de muestra se calculó mediante

25 $\text{absorción de aceite} = (\text{g de DINP absorbido} / \text{peso de la muestra, g}) \times 100$

Viscosidad de fusión

30 La viscosidad de fusión de los polímeros puros y de los compuestos se determinó mediante el reómetro ARES de TA Instruments. Tras un ensayo de pasada de alargamiento, se midió la viscosidad compleja de los materiales en la zona lineal utilizando placas paralelas con un diámetro de 13 mm a lo largo de una gama de frecuencias de 0,01 s⁻¹ a 100 s⁻¹.

Características mecánicas

35 Las características mecánicas se determinaron mediante ensayos de tracción, que se realizaron sobre un Instron 4200, dotado de una caja dinamométrica de 0,1 kN o 1 kN. La velocidad transversal era de 10 mm/min. Para las mediciones se cortaron probetas (2 mm x 15 mm x 0,16 mm ± 0,02 mm) de una película que se obtuvo fundiendo las barras extruídas en una prensa hidráulica a una temperatura de 180 °C y bajo una presión de 40 kN. Se probaron al menos 4 muestras para cada material a la temperatura ambiente.

Síntesis de las partículas de carbonato cálcico

45 El dihidrato de cloruro cálcico y dimetilcarbonato se disolvieron en agua MilliQ a 20 °C. Una solución de hidróxido sódico y agua MilliQ se fabricó en un recipiente separado a 20 °C. Ambas soluciones se mezclaron muy rápidamente y el precipitado que se formó se separó de la lejía madre mediante centrifugado, se lavó con acetona y se secó en vacío a la temperatura ambiente. Las concentraciones de cloruro cálcico, dimetilcarbonato e hidróxido sódico utilizadas en los correspondientes ejemplos en la mezcla de reacción, así como los productos obtenidos, se compendian en la tabla 1. En la misma se indica también el código utilizado en las imágenes para la asociación de los ejemplos.

Tabla 1

Ejemplo "código"	cloruro cálcico [mM]	Dimetilcarbonato [mM]	hidróxido sódico [mM]	Producto [% de la teoría]
B1 "20-20"	20	20	20	19
B2 "20-30"	20	20	30	29
B3 "20-40"	20	20	40	35
B4 "20-50"	20	20	50	40
B5 "25-30"	25	25	30	25
B6 "25-40"	25	25	40	35
B7 "25-50"	25	25	50	44
B8 "30-20"	30	30	20	10
B9 "30-30"	30	30	30	17
B10 "30-40"	30	30	40	31
B11 "30-50"	30	30	50	40

ES 2 545 958 T3

B12 "40-20"	40	40	20	7
B13 "40-30"	40	40	30	12
B14 "50-20"	50	50	20	4
B15 "60-20"	60	60	20	3
R16 "80-20"	80	80	20	
R17 "100-100"	100	100	100	16
x: no corresponde a la invención				

El procedimiento de la presente invención permite fabricar bolas de carbonato cálcico muy regulares con una estrecha distribución de los tamaños de las partículas.

5 La morfología de las partículas de carbonato cálcico obtenidas se muestra a modo de ejemplo en la figura 1 para algunos ejemplos. El diámetro medio de las partículas descendió de 790 nm para B1 "20-20" hasta 430 nm para B15 "60-20". La distribución del tamaño de las partículas resultó más amplia cuando se aumentó la concentración de cloruro cálcico en la mezcla de reacción. Las partículas mantenían su forma esférica hasta una concentración de cloruro cálcico de 60 mM. Pero un incremento adicional de la
10 concentración de cloruro cálcico dio lugar a un material con una forma difícil de determinar y además se observaron cantidades menores de grandes partículas esféricas con un diámetro de hasta 3-4 μm .

Los ensayos FTIR de las muestras presentaban en todos los casos las características esenciales del carbonato cálcico amorfo (figura 2A). Se observaban una banda ancha de 863 cm^{-1} , una absorción a 1075 cm^{-1} , una banda ancha a 1440 cm^{-1} así como una absorción ancha a aprox. 3350 cm^{-1} y a 1640 cm^{-1} debido a las moléculas de agua. Para materiales obtenidos para mayores concentraciones del reactante se observan bandas de absorción para calcita (712 cm^{-1}) débilmente configuradas. Resultó interesante que mostraban las mismas muestras una semana después de la síntesis un espectro de absorción FTIR típico de material cristalino con bandas de absorción muy características, que indican la presencia de vaterita
15 (1088, 745 cm^{-1}) y calcita (875 y 712 cm^{-1}) (figura 2B).

Los ensayos de difracción con rayos X confirmaron que para el material fabricado para una concentración de cloruro cálcico de 60 mM se obtuvo un espectro usual para calcita y vaterita. No obstante, el espectro muestra también que los polimorfos cristalinos no son el componente dominante, sino que una gran parte del material sigue siendo amorfo. Esto muestra que las bandas observadas en el espectro FTIR no son típicamente "amorfas" ni "cristalinas", lo cual indica la presencia de material cristalino débilmente configurado.
20

El tiempo de inducción para el precipitado, caracterizado por la aparición de turbidez, crece al aumentar la concentración de cloruro cálcico y dimetilcarbonato. Una gran cantidad de dialquilcarbonato hace posible que se alcance con más rapidez la cantidad de dióxido de carbono necesaria para la nucleación, pero implica también un elevado consumo de bases al inicio del procedimiento, lo cual origina un abrupto descenso del valor del pH. A continuación, se obstaculiza el crecimiento de las partículas como consecuencia del descenso sucesivo de la concentración de dióxido de carbono.
25

A mayores concentraciones de los componentes desciende la cantidad del producto y el diámetro de las partículas es más pequeño. La reducción de la cantidad de bases utilizadas en el procedimiento ralentiza la hidrólisis del dimetilcarbonato e influye en el nivel de sobresaturación. Pero no obstante la concentración de la base no debe ser demasiado baja, ya que caso contrario varía rápidamente el nivel de sobresaturación en el curso de la formación del precipitado y en consecuencia comienza a transformarse el carbonato cálcico amorfo formado al principio en vaterita y calcita. Así en muestras fabricadas con demasiado poca base se encontraron pequeñas cantidades de partículas esféricas con un diámetro de 3-4 μm . Además el carbonato cálcico amorfo es muy inestable en estas muestras y se transforma al cabo de una semana a la temperatura ambiente en calcita.
30

Para aumentar la cantidad del producto es necesario utilizar mayores concentraciones de base, ya que el valor del pH más alto acelera la hidrólisis del alquilcarbonato y esto origina la formación de una cantidad suficiente de dióxido de carbono en el sistema (ver tabla 1). Las fotos REM muestran que la forma de las partículas se ve influida fuertemente por la concentración de los componentes y que materiales fabricados a partir de soluciones de alta concentración (B10 "30-40" ó R17 "100-100") tienen tamaños de partículas menores y aglomeran más intensamente (figura 4). Las mediciones FTIR y de difracción de rayos X confirman la morfología amorfa de los materiales que se fabrican a partir de mezclas de reacción en las que la concentración de base inicial es mayor que 20 mM.
35

La concentración de los componentes determina no sólo el tamaño de las partículas, sino también las propiedades térmicas del material. En función de la concentración inicial muestran las partículas de carbonato cálcico una o dos transiciones térmicas acusadas en las curvas DSC (figura 5). La primera transición endotérmica se asocia a la liberación de agua adsorbida y agua estructural. Esta transición incluye usualmente dos señales que pueden diferenciarse más o menos. Una señal ancha con un máximo a 100 $^{\circ}\text{C}$ - 120 $^{\circ}\text{C}$ está configurada más fuerte en el carbonato cálcico, que precipita para un pH inferior. La
40
45
50
55
60

segunda señal pequeña se presenta en la zona de 150 °C - 170 °C. La posición y forma de esta señal depende a su vez del pH con el que precipitan las partículas de carbonato cálcico. Con un pH más alto, puede observarse la señal a una temperatura algo superior y se ensancha.

5 La pequeña transición exotérmica en las curvas DSC a aproximadamente 290 °C se asocia a la liberación completa de agua que implica la transformación del carbonato cálcico amorfo en calcita. Pero en materiales que precipitan a concentraciones mayores de cloruro cálcico y dimetilcarbonato, pero inferiores concentraciones de base, no siempre se observa esta transición. Aquí se observa más bien un crecimiento uniforme de la línea de base en lugar de una señal (figura 5 B5 "25-30"). Además se registra también un descenso de la entalpia del proceso endotérmico.

10 La liberación del agua observada mediante la DSC corresponde a la pérdida de peso observada en la TGA. Para muestras que se sintetizan con más de 20 mM de base, se encuentra la cantidad de agua medida en la gama de 8% en peso hasta 10% en peso sobre el peso total de los materiales. Los carbonatos de calcio que se obtienen con menos base contienen mucha menos agua y la proporción relativa desciende hasta un 2% en peso cuando aumenta la concentración de cloruro cálcico. No obstante estos materiales son al menos parcialmente cristalinos.

15 Para los fines de la presente invención es adecuado en particular el carbonato cálcico amorfo B2 "20-30". El mismo está constituido por partículas muy regulares, no aglomeradas, con un diámetro promedio de partículas en la gama de 0,9 µm hasta 1,2 µm, en función del recipiente de reacción utilizado. El material no está contaminado con formas de carbonato cálcico cristalinas y muestra una estabilidad de almacenamiento a largo plazo superior a los 3 meses, aun cuando se sabe que el carbonato cálcico amorfo de por sí no es estable y se transforma en presencia de la humedad a lo largo del tiempo espontáneamente en formas cristalinas.

Secado del carbonato cálcico amorfo

20 El ejemplo B2 se secó en el horno de secado a una temperatura predeterminada durante un tiempo predeterminado. Entonces tuvo lugar una cristalización parcial para formar calcita, lo cual no obstante no varió nada en cuanto a la morfología esférica. La superficie específica (BET) aumentó de 2 m²/g a 12 m²/g. El contenido en agua residual del ACC desecado se determinó mediante termogravimetría (TGA). Los resultados se compendian en la tabla 2.

35 Tabla 2

ensayo	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	contenido en agua residual [% en peso]
V1	RT	0	9
V2	120	1	6,7
V3	120	3	5,7
V4	120	6	4,3
V5	120	24	2,5
V6	160	1	2,2
V7	160	3	1,5
V8	160	6	1,3
V9	160	24	0,9
V10	180	1	1,0
V11	180	3	0,5
V12	180	6	0,3
V13	180	24	0,3
V14	200	1	0
V15	200	3	0
V16	200	6	0
V17	200	24	0

40 Un secado del material a 80 °C durante 72 horas al aire activó la cristalización del material y la imagen de difracción de rayos X mostraba débiles reflexiones de calcita. El contenido en agua tras este secado era según TGA aprox. 2% en peso.

45 Por lo demás rige: Cuanto más elevada sea la temperatura y el tiempo de secado, tanto mayor es la cantidad de agua liberada. La pérdida de agua viene acompañada por una transformación del material en calcita (fig. 6). Las imágenes de difracción de rayos X muestran no obstante que este mismo proceso de cristalización se presenta lentamente incluso a temperaturas más altas. Incluso después de 6 h a 200 °C sigue siendo el material amorfo, al menos parcialmente.

La morfología de las partículas no varía durante el secado. Sólo la superficie de las bolas se vuelve algo más rugosa (ver figura 7A). Algunas de las partículas esféricas presentan una superficie reestructurada y pequeñas partículas con diámetros de unos 30 nm – 40 nm dentro de las bolas (inserción en la figura 7A), que pueden asociarse a la calcita. El tamaño de los cristales, determinado a partir de las imágenes de difracción de rayos X de Debye-Scherrer, indica cristales con un diámetro en la gama de 25 nm- 35 nm.

Compuestos de polímero

El carbonato cálcico amorfo desecado V16 se incorporó en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y ácido poliláctico (PLA). Como referencia se utilizó un carbonato cálcico precipitado (Precarb 400 de Schaefer Kalk GmbH & Co. KG) con partículas con forma de aguja (aragonita) y somatoides (calcita), que se utiliza comercialmente como sustancia de relleno funcional para por ejemplo compuestos duros de PVC. Ambas sustancias de relleno se utilizaron sin modificación de la superficie.

Las características del carbonato cálcico amorfo desecado V16 y de un material comercial (Precarb 400) se muestran en la tabla 3 y en la figura 7. Ambos materiales se diferencian claramente en la forma de las partículas. El carbonato cálcico amorfo V16 posee una forma esférica regular, mientras que Precarb 400 está compuesto en parte por agujas con un elevado factor de forma. La superficie específica y la absorción DNP son algo inferiores en el carbonato cálcico V16, pero la accesibilidad de la superficie es comparable.

Tabla 3

Parámetro	V16	Precarb 400
polimorfo	calcita/vaterita/amorfa	aragonita/calcita
forma de las partículas y tamaño medio de las partículas	Bolas 1,15 µm	agujas y somatoide 1,16 µm x 0,20 µm
superficie específica (BET)	12,2 m ² /g	8,4 m/g
absorción DNP	51 g/100 g	68 g/100 g

El polvo de V16 desecado o bien el polvo Precarb 400 se mezcló primeramente con el polvo o granulado polímero mecánicamente. 5 g de esta mezcla se extrusionaron a continuación con una extrusora de husillo doble. La temperatura de extrusión era de 230 °C para LLDPE, HDPE y PP y 200 °C para PLA. La extrusión se realizó a una velocidad del husillo de 100 rpm en atmósfera de nitrógeno. Las cantidades de polímero y de sustancia de relleno utilizadas en cada caso se compendian en la tabla 4.

Tabla 4

compuesto	polímero	sustancia de relleno	proporción de relleno en la mezcla utilizada [% en peso] ([Vol.-%])	proporción de relleno en el compuesto [% en peso]
C1	LLDPE	Precarb 400	23,1 (10)	20,8
C2	LLDPE	V16	23,1 (10)	21,1
C3	HDPE	Precarb 400	23,1 (10)	23,7
C4	HDPE	V16	23,1 (10)	25,0
C5	PP	Precarb 400	23,1 (10)	14,5
C6	PP	V16	23,1 (10)	19,3
C7	PP	Precarb 400	64,3 (40)	56,4
C8	PP	V16	64,3 (40)	55,2
C9	PS	Precarb 400	23,8 (10)	18,9
C10	PS	V16	23,8 (10)	19,9
C11	PLA	Precarb 400	19,5 (10)	4,3
C12	PLA	V16	19,5 (10)	22,6
C13	PLA	Precarb 400	40,0 (20)	41,3
C14	PLA	V16	40,0 (20)	32,9

Ya en la formación del compuesto se observó que los compuestos con V16 son más fáciles de fabricar. Especialmente en la estadísticamente desfavorable mezcla previa de granulado y polvo en el ácido poliláctico difícil de elaborar se realiza la incorporación de un 20% en peso de carbonato cálcico amorfo desecado con bastante más precisión que en el Precarb 400 convencional.

La proporción de la sustancia de relleno inorgánica en el compuesto se determinó mediante ensayos TGA y se indica igualmente en la tabla 4. Los valores determinados coincidían bien en la mayoría de los casos con las cantidades utilizadas.

La calidad de la dispersión de la sustancia de relleno puede enjuiciarse en base a las fotos REM (fig. 8). En todos los casos se logró una distribución razonable de las partículas de carbonato cálcico. No obstante el uso de V16 condujo a mejores resultados. No se observaron grandes agregaciones, lo que indica que las fuerzas de cizalla durante la extrusión eran suficientemente grandes. Por el contrario para Precarb 400 se encontraron ocasionalmente pequeñas agregaciones, que no se rompieron durante la elaboración. Las partículas alargadas de este material tienden a una orientación preferente en la dirección de extrusión, aún cuando se observaron también algunas partículas con orientación perpendicular a la dirección de extrusión. Esto indica que las fuerzas de cizalla no eran suficientes para orientar perfectamente todas las partículas.

5

Además poseen los materiales extrusionados con Precarb 400 una superficie más rugosa que los materiales extrusionados con V16.

10

Los ensayos en las superficies de rotura mostraron puntos defectuosos entre las partículas de carbonato cálcico y la matriz polímera, atribuibles a una compatibilidad no optimizada de los componentes inorgánicos y de los componentes orgánicos. Algunas de las partículas se soltaron al romperse el polímero. En las fotos REM de los compuestos basados en ácido poliláctico puede observarse una adhesión algo mayor del polímero a la sustancia de relleno inorgánico. Posiblemente funciona el ácido láctico formado durante la extrusión como aglutinante entre el polímero y la superficie de carbonato cálcico.

15

Aun cuando el secado del carbonato cálcico amorfo dio lugar a cristales de calcita más pequeños en las bolas, soportó el V16 las fuerzas de cizalla durante la extrusión y no se rompió.

20

En las mediciones DSC mostraron los compuestos de LLDPE, HDPE y los de PP sólo una endotermia en la fusión y al enfriarse sólo una señal de cristalización (tabla 5). Las características térmicas de las poliolefinas semicristalinas no se ven prácticamente influidas por las sustancias de relleno, lo cual indica que las interacciones entre el polímero y la sustancia de relleno son tan pequeñas que pueden despreciarse. No obstante, en PLA como matriz dan lugar ambas sustancias de relleno a una reducción de la temperatura de vitrificación y de fusión, que es proporcional al contenido en sustancia de relleno.

25

Tabla 5

Material	ΔH_m (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _g (°C)
LLDPE	90,0	127,2	104,0	-
C1	104,8	129,3	105,8	-
C2	112,9	129,6	104,8	-
HDPE	167,0	136,8	109,8	-
C3	160,0	140,0	105,2	-
C4	164,7	139,0	106,7	-
PP	66,7	169,0	111,3	-
C5	71,1	165,4	116,6	-
C6	71,3	167,4	116,1	-
C7	69,5	163,7	120,9	-
C8	70,5	163,1	126,4	-
PLA	31,5	159,8	-	68,2
C11	26,3	159,4	-	61,9
C12	23,9	158,2	-	60,8
C13	32,5	162,0	-	59,3
C14	22,5	161,2	-	59,9

La influencia de las sustancias de relleno sobre el comportamiento en cuanto a alargamiento se compendia en la tabla 6. Básicamente originan ambas sustancias de relleno un incremento del módulo de Young y una reducción de la resistencia a la tracción y del alargamiento de rotura. El alargamiento de rotura descende para todos los compuestos frente al material sin relleno, aun cuando el descenso es menor para polímeros rellenos con partículas esféricas de carbonato cálcico. Las partículas alargadas de Precarb 400 originan el fallo para un alargamiento de rotura muy pequeño. Esto ha de atribuirse probablemente a la forma de las partículas o a una distribución heterogénea de las partículas en la matriz polímera.

35

40

Tabla 6

Material	resistencia a la tracción	módulo de tracción	alargamiento de rotura
LLDPE	22 ± 0,8	161 ± 4	686 ± 24
C1	13 ± 3,7	168 ± 40	390 ± 182
C2	20 ± 2,5	169 ± 26	689 ± 60
HDPE	38 ± 4	631 ± 27	531 ± 51
C3	27 ± 3,7	844 ± 157	511 ± 47
C4	23 ± 6,4	823 ± 46	415 ± 186
PP	47 ± 2,6	798 ± 91	933 ± 29
C5	28 ± 2,2	1029 ± 95	58 ± 14
C6	32 ± 5	990 ± 40	651 ± 129

5 En las curvas tensión-alargamiento (figura 9) es inferior el límite elástico del polímero relleno, observándose para los polímeros rellenos con V16 los valores mínimos. La reducción del límite elástico debería ser proporcional al factor $(1-\phi)$, siendo ϕ la proporción en volumen de la sustancia de relleno cuando bajo las sollicitaciones se sueltan las partículas de la matriz polímera. Para los materiales rellenos con V16 la reducción del límite elástico fue de aprox. 10%, mientras que para materiales rellenos con Precarb 400 sólo se observó aprox. 5%. Esto indica una adhesión débil de los polímeros a las partículas.

10 La presencia de las sustancias de relleno sólidas en los polímeros termoplásticos influye sobre su facilidad de elaboración. En las figuras 10A y 10B se muestran la viscosidad compleja (η^*) de los LLDPE y HDPE sin relleno y de los rellenos con 10% en volumen de carbonato cálcico para frecuencias en la gama de 0,01 s⁻¹ a 100 s⁻¹ a 190 °C y 200 °C. Los valores de viscosidad de cada sistema descienden debido al efecto de la viscosidad estructural al aumentar el coeficiente de oscilación. Las partículas de la sustancia de relleno aumentan la viscosidad de los compuestos comparada con la de los polímeros sin relleno. La diferencia entre LLDPE relleno con V16 y LLDPE relleno con Precarb 400 es a bajas frecuencias aprox. 20%, mientras que para HDPE esta diferencia es sólo de aprox. 6%. Para frecuencias mayores desciende la diferencia entre las viscosidades de los polímeros no rellenos y rellenos. La mayor viscosidad de los materiales rellenos con Precarb 400 puede atribuirse a la orientación parcial de las partículas durante la extrusión.

15 El módulo de cizalla complejo como función de la frecuencia se representa en las figuras 11C y 11D para LLDPE y HDPE no relleno y relleno. Las muestras rellenas muestran comportamientos de fluencia similares a los de los polímeros no rellenos. Puede observarse un débil aumento del módulo de memoria (G') y del módulo de pérdidas (G'') al aumentar la frecuencia para todas las muestras. Los valores de G' y G'' eran mayores para los polímeros rellenos. El LLDPE que contenía Precarb 400 mostraba un aumento importante del módulo de memoria a bajas frecuencias, que podría atribuirse a la formación de aglomerados.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas esféricas de carbonato cálcico con un diámetro promedio de partículas en la gama de 0,05 μm a 1,75 μm y un contenido de agua de como máximo 5,0 % en peso, referido a su peso total, **caracterizadas porque**
- la proporción de carbonato cálcico cristalino es inferior al 90% en peso y
 - pueden obtenerse las partículas de carbonato cálcico mediante un procedimiento en el que
- 10 i) el cloruro cálcico reacciona con dialquilcarbonato en presencia de un hidróxido de metal alcalino en solución acuosa, utilizándose los componentes en las siguientes concentraciones:
- a) CaCl_2 : 15 mmol/l hasta 45 mmol/l;
 - b) dialquilcarbonato: 15 mmol/l hasta 45 mmol/l;
 - c) hidróxido de metal alcalino: 20 mmol/l hasta 50 mmol/l
- 15 ii) se separa y seca el producto obtenido.
2. Partículas de carbonato cálcico según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** las partículas de carbonato cálcico presentan un contenido en agua de como máximo un 1,0% en peso referido a su peso total.
- 20 3. Partículas de carbonato cálcico según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas porque** al menos un 90,0 % en peso de todas las partículas de carbonato cálcico presentan un tamaño de partículas en la gama de diámetro promedio de las partículas -30% hasta diámetro promedio de las partículas +30%.
- 25 4. Partículas de carbonato cálcico según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** para al menos un 90% de todas las partículas el cociente entre diámetro mínimo de las partículas y diámetro máximo de las partículas es mayor que 0,90.
- 30 5. Partículas de carbonato cálcico según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** la proporción de carbonato cálcico cristalino es inferior al 50% en peso referido a su peso total.
- 35 6. Partículas de carbonato cálcico según la reivindicación 5, **caracterizadas porque** los cristales de carbonato cálcico presentan un tamaño de partículas inferior a 50 μm .
- 40 7. Partículas de carbonato cálcico según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las partículas de carbonato cálcico tienen una superficie específica en la gama de 2 m^2/g a 20 m^2/g .
- 45 8. Partículas de carbonato cálcico según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las partículas de carbonato cálcico pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se elige la relación molar entre cloruro cálcico e hidróxido de metal alcalino en la mezcla de reacción superior a 0,5:1.
- 50 9. Partículas de carbonato cálcico según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las partículas de carbonato cálcico pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se elige la relación molar entre cloruro cálcico y dialquilcarbonato en la mezcla de reacción en la gama de 0,9: 1,5 hasta 1,1: 1.
- 55 10. Partículas de carbonato cálcico según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las partículas de carbonato cálcico pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se realiza la reacción a una temperatura en la gama de 15°C hasta 30°C.
- 60 11. Partículas de carbonato cálcico según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las partículas de carbonato cálcico pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se utiliza dimetilcarbonato como dialquilcarbonato e hidróxido sódico como hidróxido de metal alcalino.
- 65 12. Partículas de carbonato cálcico según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las partículas de carbonato cálcico pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se separa el producto de reacción y se seca a una temperatura en la gama de 150 °C a 220 °C.
13. Utilización de carbonato cálcico amorfo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 como aditivo o modificador en papel, pinturas, plásticos, tintas, adhesivos y productos farmacéuticos.

ES 2 545 958 T3

14. Compuesto de polímero que contiene carbonato cálcico amorfo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 5 15. Compuesto de polímero según la reivindicación 14, que contiene, referido en cada caso a su volumen total, 99,9 % en volumen hasta 50,0 % en volumen de al menos un polímero y 0,1 % en volumen hasta 50,0 % en volumen de partículas esféricas de carbonato cálcico.
- 10 16. Compuesto de polímero según la reivindicación 14 ó 15, que contiene al menos un polímero que puede elaborarse termoplásticamente.
17. Compuesto de polímero según la reivindicación 14, 15 ó 16, que contiene polietileno, polipropileno, poliestireno y/o ácido poliláctico.

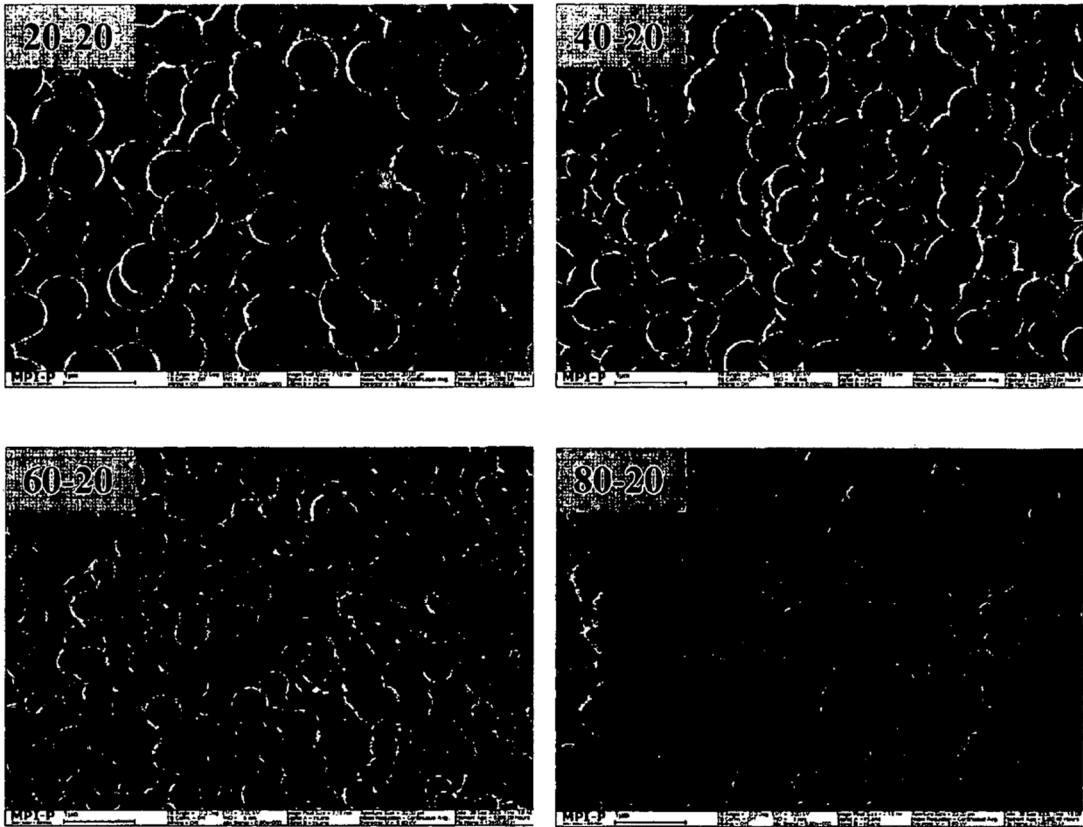


Figura 1

Fotos REM de partículas de carbonato cálcico obtenidas con una concentración de cloruro cálcico (concentración de dimetilcarbonato) de 20 mM, 40 mM, 60 mM u 80 mM y una concentración de hidróxido sódico de 20 mM en la mezcla de reacción.

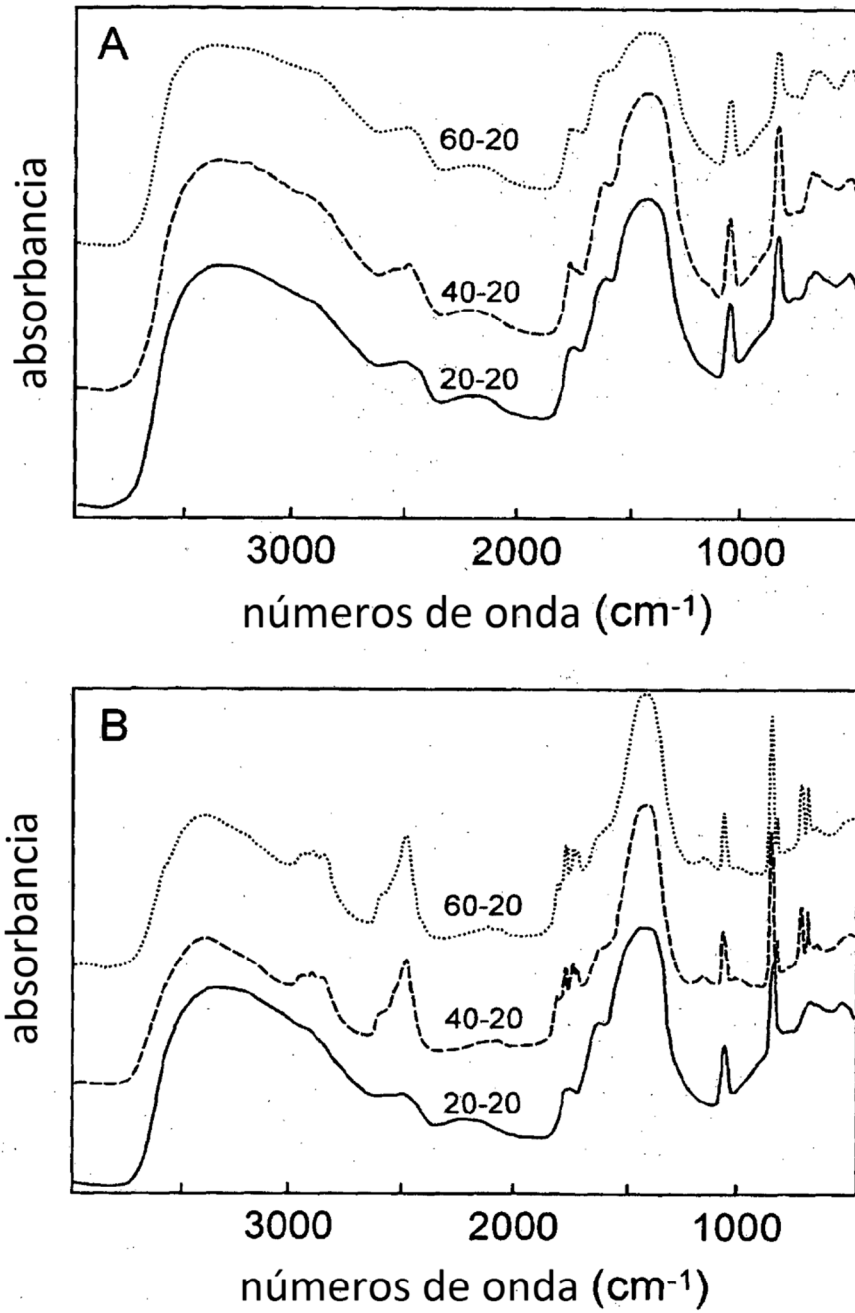


Figura 2

Espectros FTIR de partículas de carbonato cálcico obtenidas con una concentración de cloruro cálcico (concentración de dimetilcarbonato) de 20 mM, 40 mM o 60 mM y una concentración de hidróxido sódico de 20 mM en la mezcla de reacción: (A) espectro 1 día después de la síntesis; (B) espectro de la misma muestra 1 semana después de la síntesis.

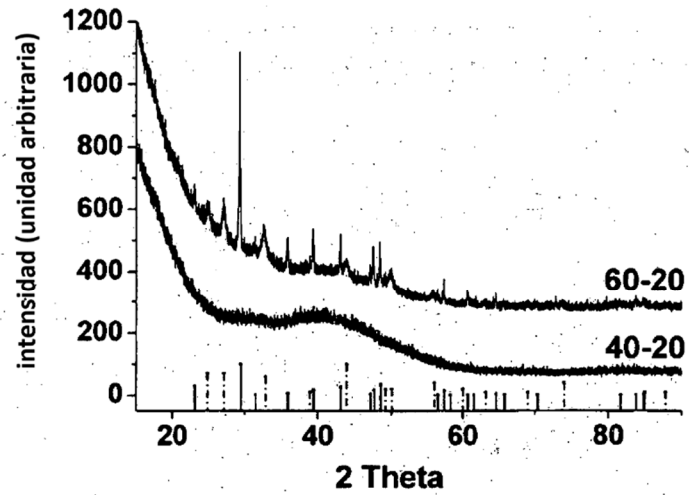


Figura 3

Imágenes de difracción de rayos X de partículas de carbonato cálcico obtenidas con una concentración de cloruro cálcico (concentración de dimetilcarbonato) de 40 mM o 60 mM y una concentración de hidróxido sódico de 20 mM en la mezcla de reacción; reflexiones Bragg previsibles para calcita (líneas continuas); reflexiones Bragg previsibles para vaterita (líneas discontinuas).

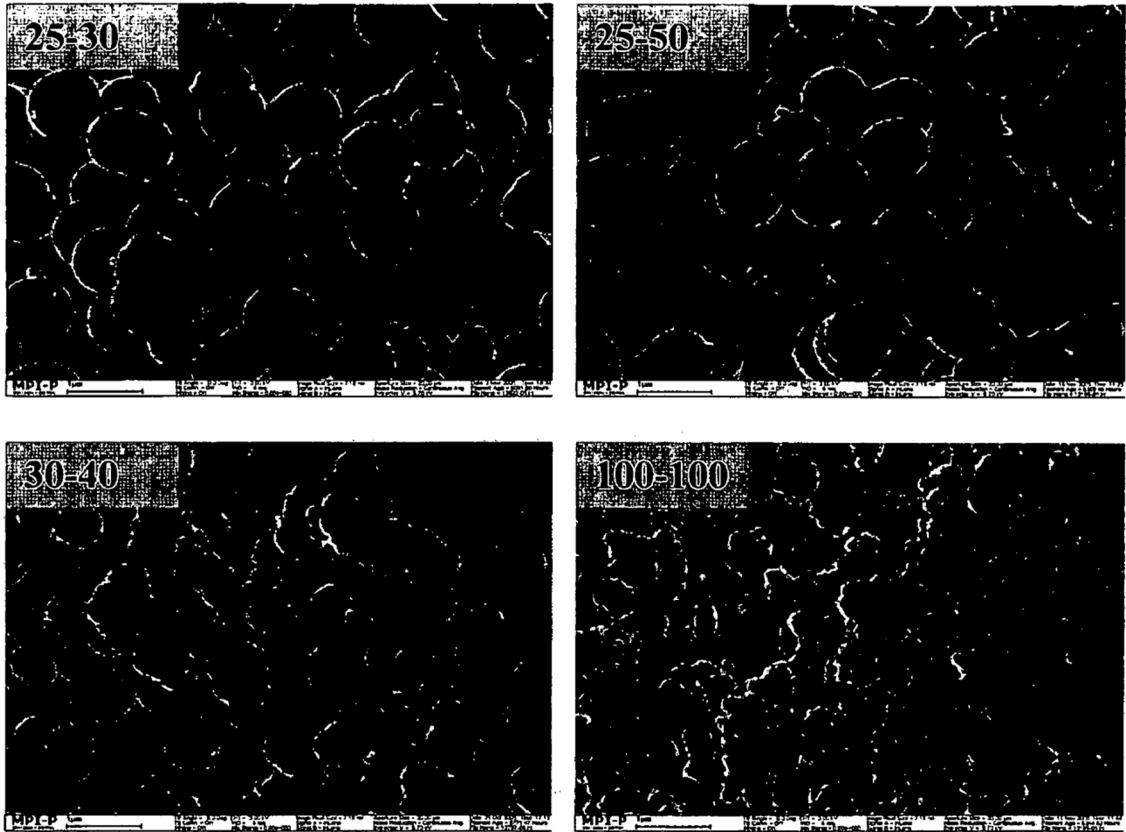


Figura 4

Fotos REM de partículas de carbonato cálcico en función de la concentración de cloruro cálcico (concentración de dimetilcarbonato) y de la concentración de base en la mezcla de reacción.

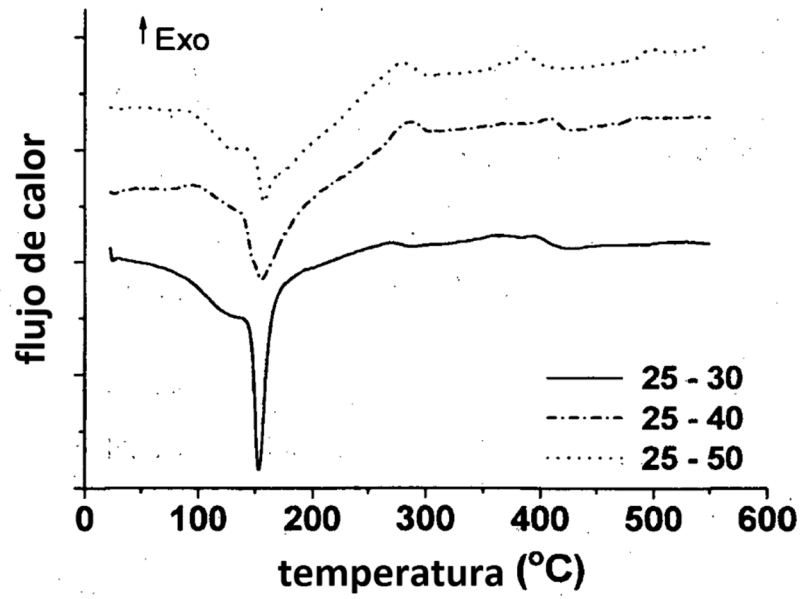
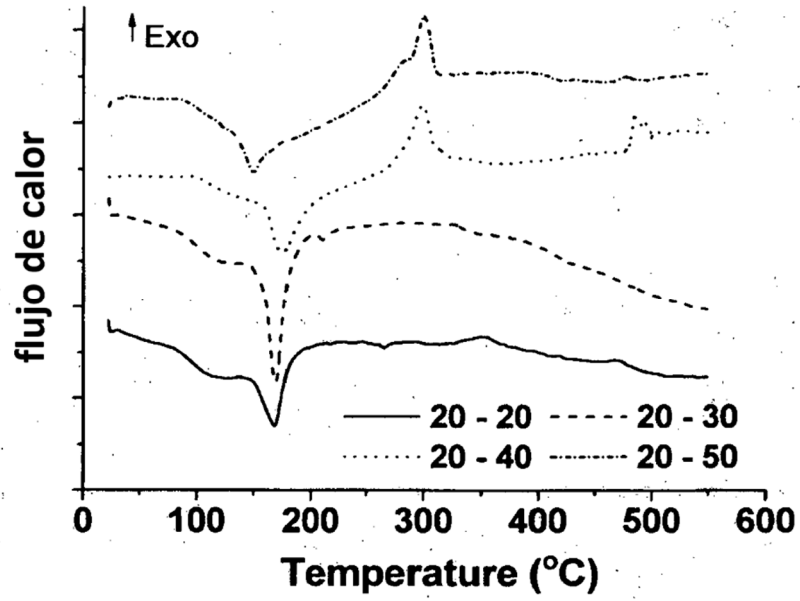


Figura 5

Curvas DSC de partículas de carbonato cálcico en función de la concentración de cloruro cálcico (concentración de dimetilcarbonato) y de la concentración de base en la mezcla de reacción.

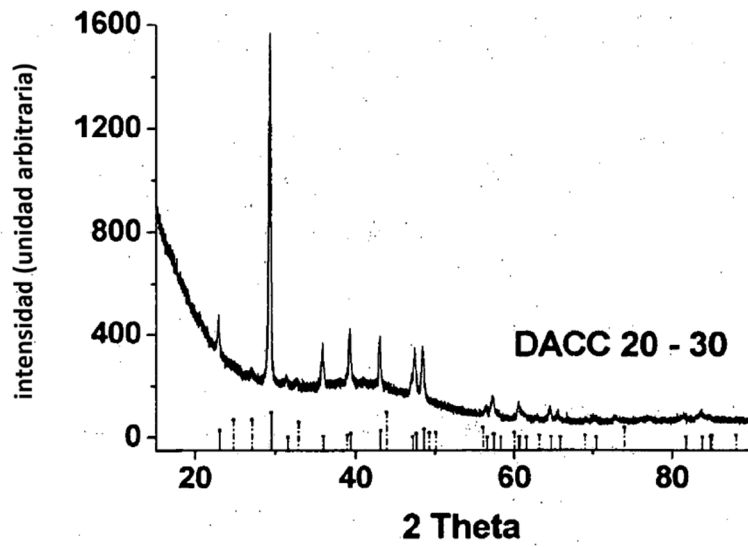


Figura 6

Imagen de difracción de rayos X de las partículas de carbonato cálcico "20-30" secadas a 200 °C durante 6h; reflexiones Bragg previsibles para calcita (líneas continuas); reflexiones Bragg previsibles para vaterita (líneas discontinuas).

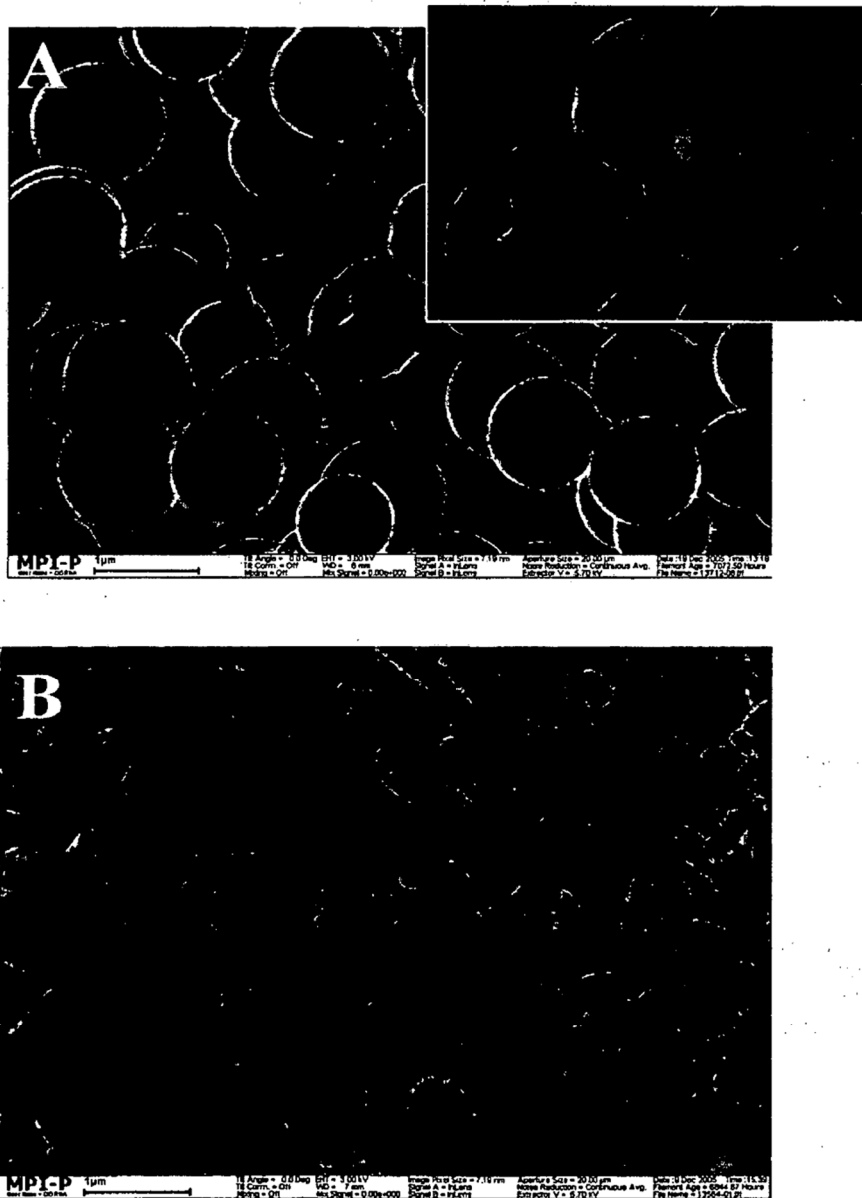


Figura 7

Fotos REM de (A) partículas de carbonato cálcico “20-30” tras el secado a 200 °C durante 6h y (B) de Precarb 400.

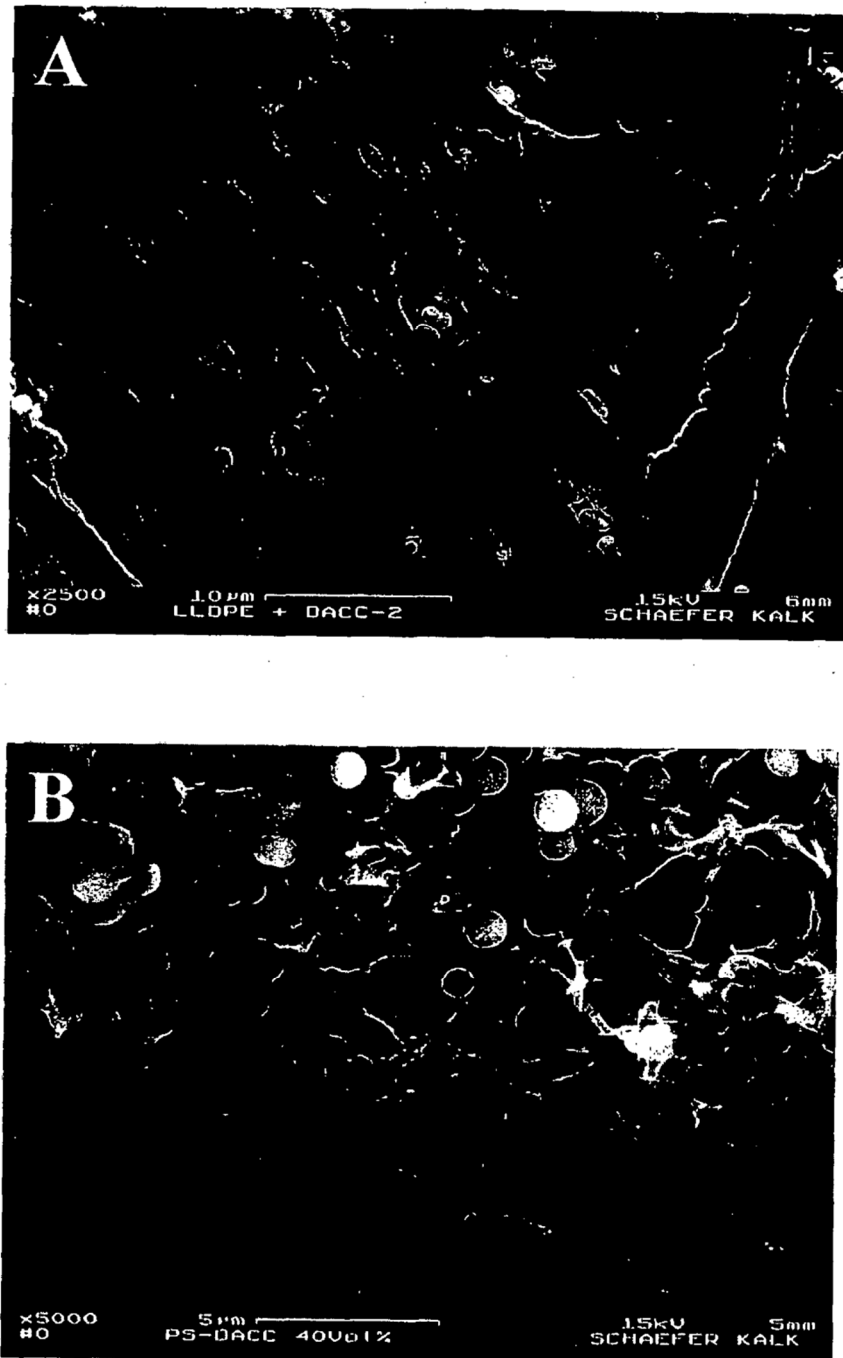


Figura 8

Fotos REM de (A) LLPE, relleno con 10% en volumen de partículas de carbonato cálcico “20-30” secadas; (B) PS, relleno con 40% en volumen de partículas de carbonato cálcico “20-30” secadas.

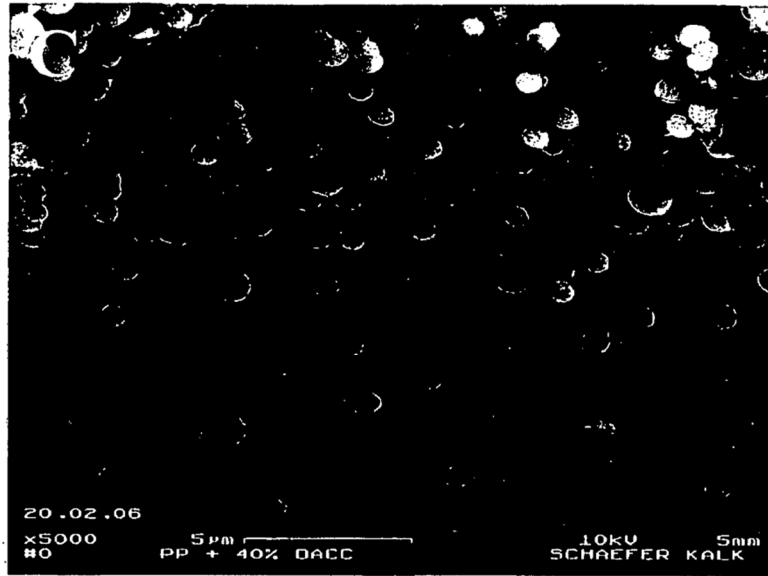


Figura 8
Fotos REM de (C) PP, relleno con 40% en volumen de partículas de carbonato cálcico "20-30" secadas; (B) PP, relleno con 40% en volumen de Precarb 400

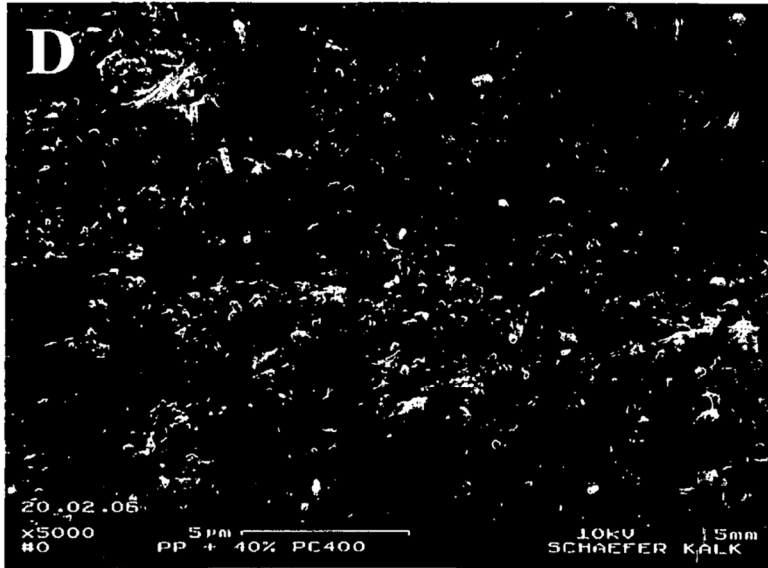


Figura 8

Fotos REM de (C) PP, relleno con 40% en volumen de partículas de carbonato cálcico "20-30" secadas; (B) PP, relleno con 40% en volumen de Precarb 400.

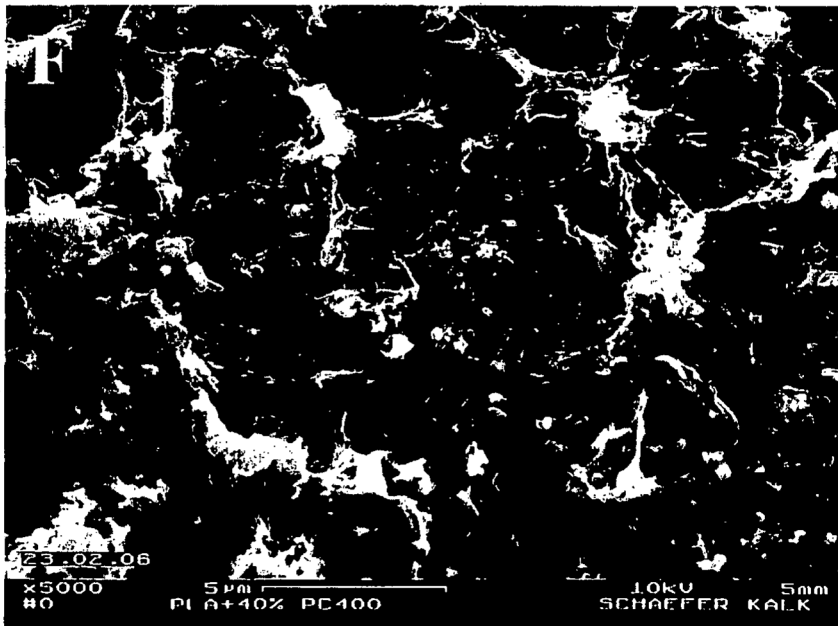
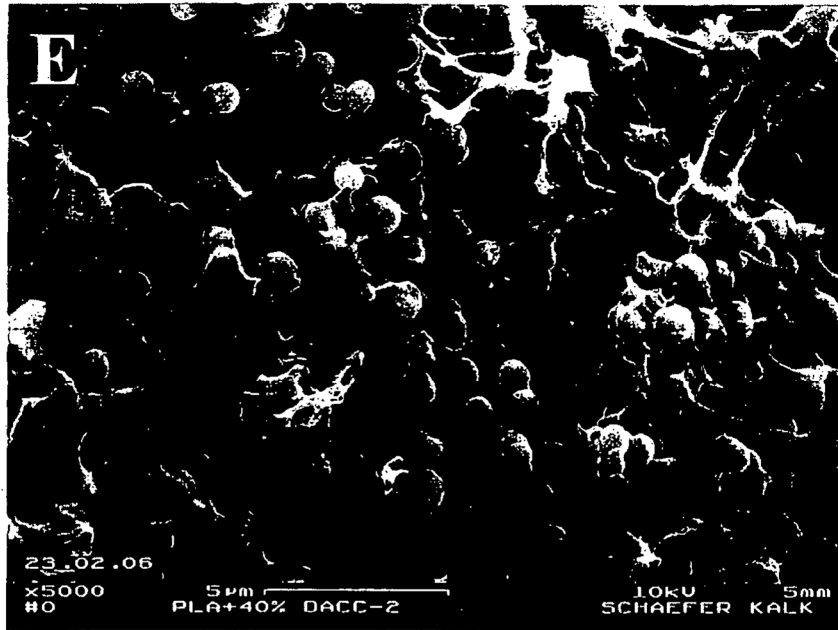


Figura 8

Fotos REM de (E) PLA, relleno con 20% en volumen de partículas de carbonato cálcico “20-30” secadas; (F) PP, relleno con 20% en volumen de Precarb 400.

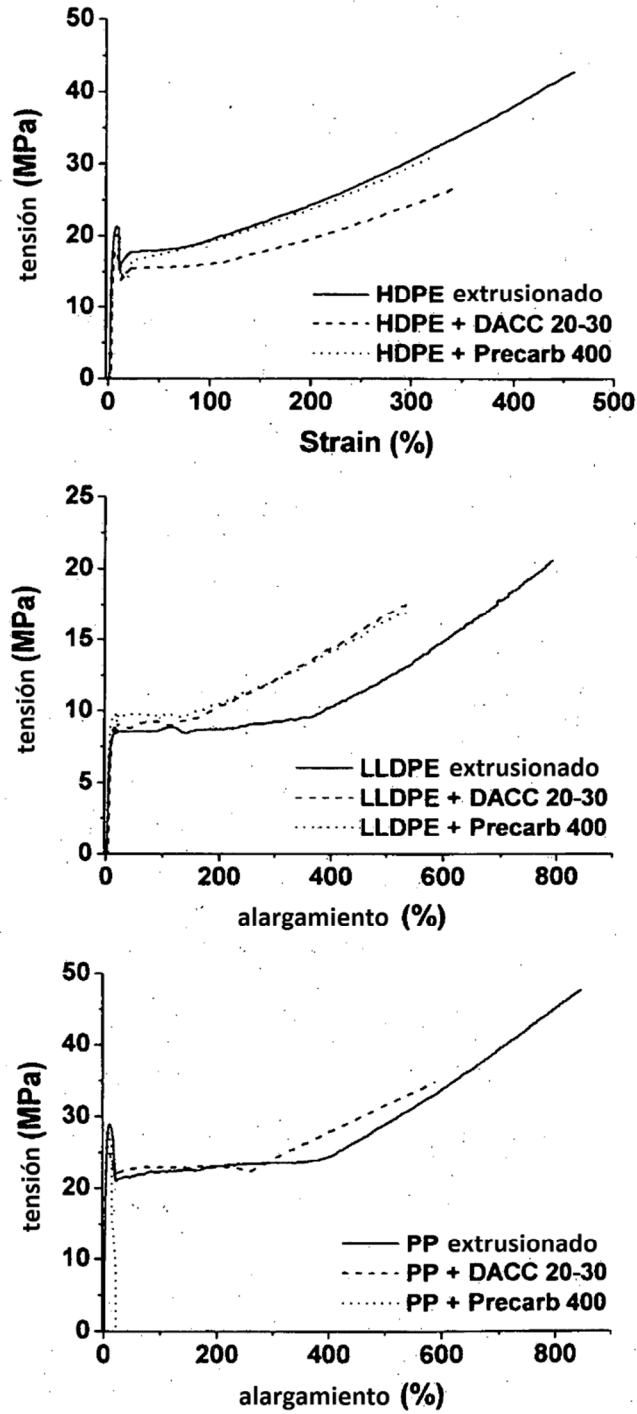


Figura 9

Curvas tracción-alargamiento de polímeros rellenos con 10% en vol. de sustancia de relleno; DACC 20-30 = partículas de carbonato cálcico "20-30" secadas.

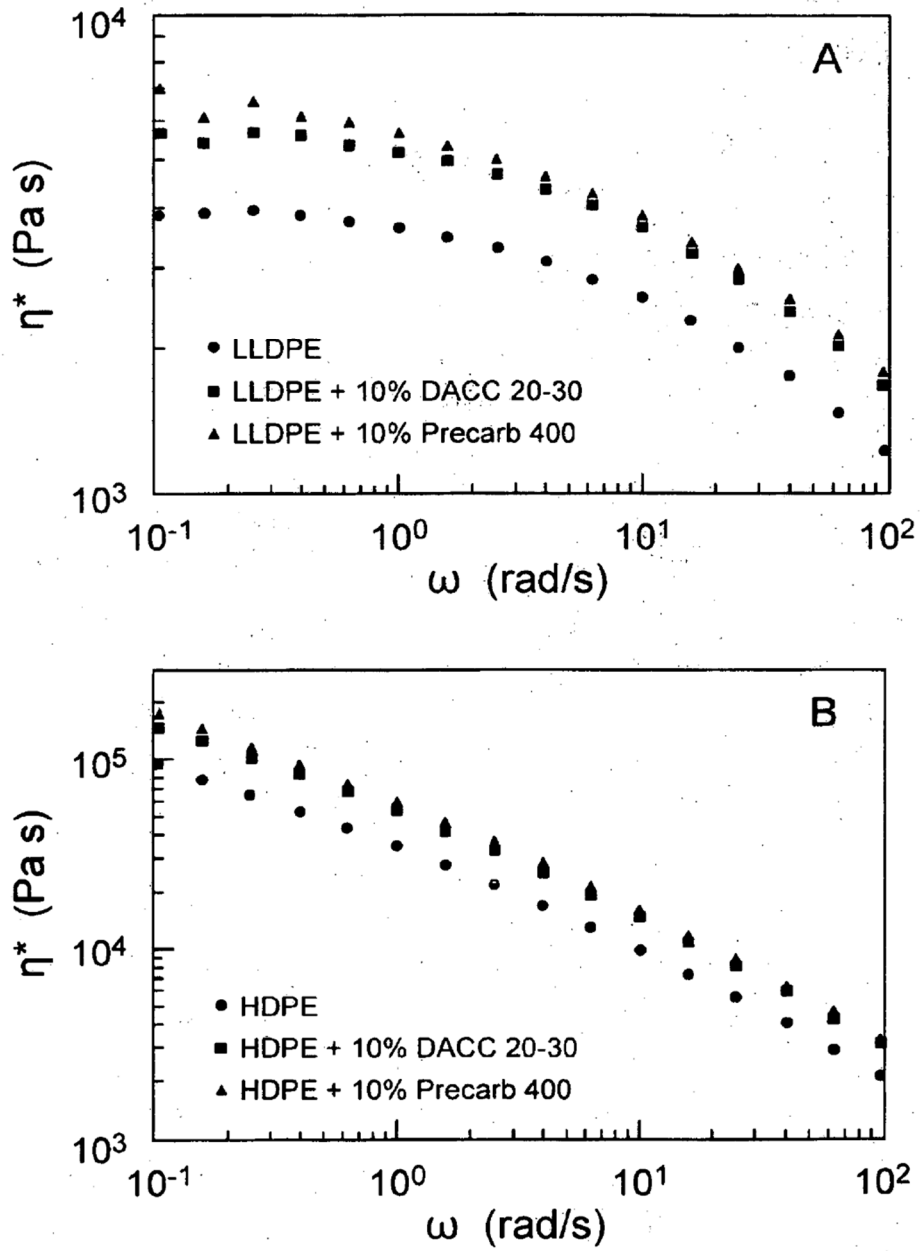


Figura 10

Viscosidad compleja en función de la frecuencia de (A) LLDPE y (B) HDPE con y sin sustancia de relleno.

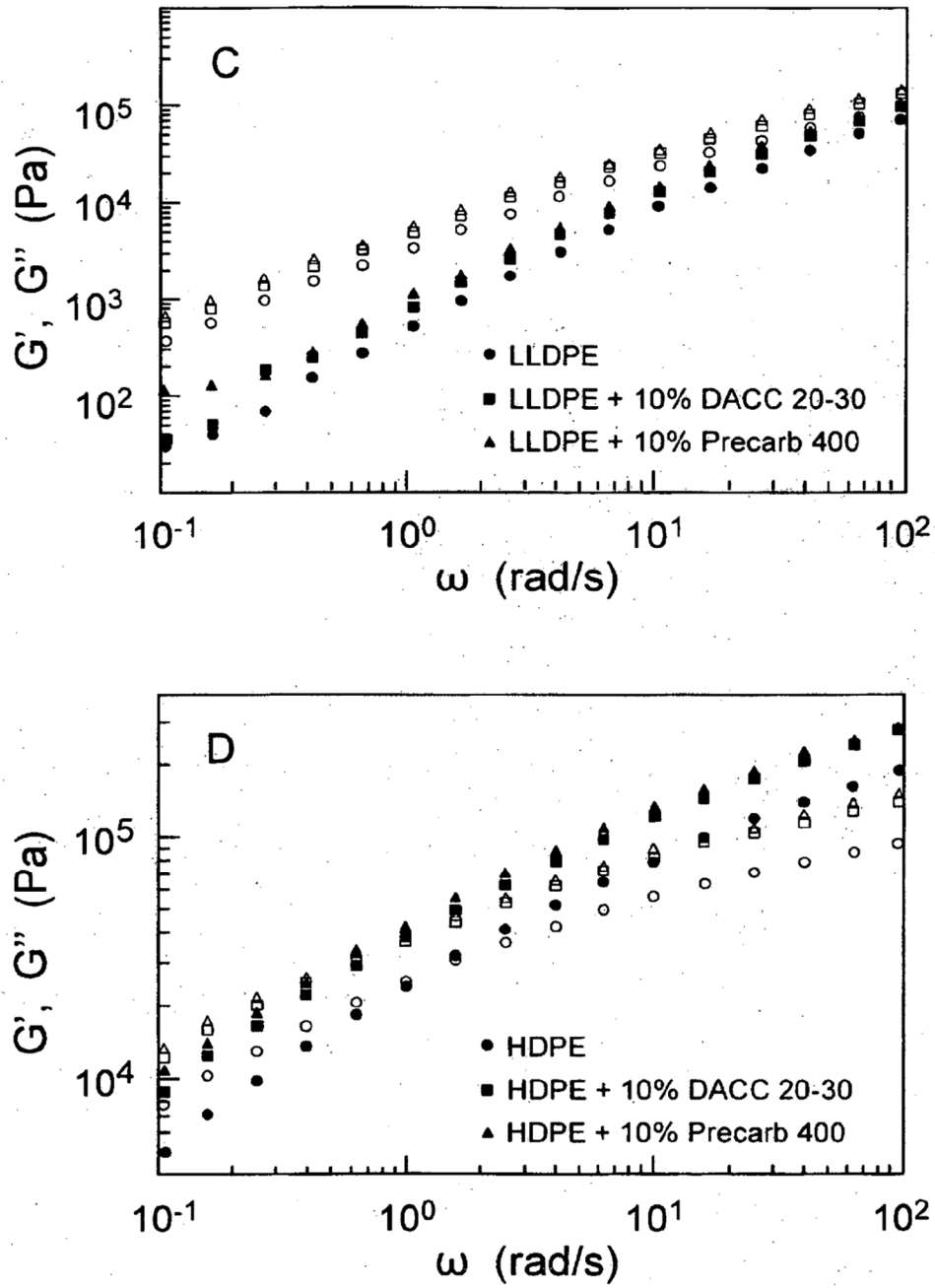


Figura 11

Módulo de memoria G' y módulo de pérdidas G'' en función de la frecuencia de (C) LLDPE y (D) HDPE con y sin sustancia de relleno; G' - símbolos en negro; G'' - símbolos en blanco.