

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 004**

51 Int. Cl.:

**C01F 11/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2011 PCT/EP2011/054994**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11121065**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2011 E 11711354 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2552835**

54 Título: **Proceso para obtener carbonato de calcio precipitado**

30 Prioridad:

**08.04.2010 US 342017 P**  
**01.04.2010 EP 10003665**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POHL, MICHAEL;**  
**RAINER, CHRISTIAN y**  
**PRIMOSCH, GERNOT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 606 004 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 obtener carbonato de calcio precipitado

Antecedentes de la invención

5 En años recientes se ha encontrado una variedad de usos para el carbonato de calcio en muchos campos. Por ejemplo, el carbonato de calcio es uno de los minerales empleado más extensamente en las industrias del papel, los plásticos, las pinturas y los recubrimientos como una carga y como un pigmento de recubrimiento, debido a su color blanco. En la industria del papel el carbonato de calcio es apreciado por su luminosidad, opacidad y brillo elevados y es utilizado comúnmente como una carga para fabricar papel opaco luminoso. Además, el carbonato de calcio es utilizado frecuentemente como un extendedor en pinturas, y se usa también como una carga en adhesivos y selladores. El carbonato de calcio de alta calidad es usado también en formulaciones de productos farmacéuticos.

10 Se sabe que el carbonato de calcio existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, es considerada la forma cristalina más estable del carbonato de calcio. La aragonita, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica en forma de agujas separadas o agrupadas, es menos común. La vaterita es el polimorfo cristalino más raro del carbonato de calcio y generalmente es inestable.

15 Entre estas tres formas, la aragonita es particularmente útil en una cantidad de aplicaciones, tales como carga o recubrimiento inorgánico del papel, debido a su estructura cristalina en forma de agujas que ofrece al papel mayor volumen y opacidad. Como resultado de ello, ha aumentado substancialmente la demanda de carbonato de calcio que tenga un contenido de cristales de aragonita significativo.

20 Generalmente, una manera de producir carbonato de calcio en forma comercial es calcinando carbonato de calcio bruto para obtener cal viva. Después se agrega agua para proporcionar una suspensión acuosa de hidróxido de calcio ("lechada de cal"), y se vuelve a introducir dióxido de carbono en esta lechada para precipitar el carbonato de calcio. El producto de este proceso es conocido como carbonato de calcio precipitado ("PCC", por sus siglas en inglés). La suspensión acuosa, o lechada, de carbonato de calcio resultante puede usarse como está o seguir siendo procesada (esto es, eliminar el agua, triturar, etc.) para formar un producto seco. La reacción de precipitación puede producir cada uno de los tres polimorfos (calcita, aragonita y vaterita) dependiendo de las condiciones de reacción exactas utilizadas.

25 Los procesos de la técnica anterior para producir un producto de PCC con un aumento del contenido de cristales aragoníticos han adoptado generalmente una serie de métodos. En un primer método, se han desarrollado procesos que utilizan aditivos, tales como sales de estroncio, para fomentar la producción del cristal aragonítico durante la carbonatación que tienen como resultado la formación de PCC. Por ejemplo, el documento GB 2145074A describe un proceso para producir un producto de carbonato de calcio aragonita precipitado, agregando cloruro de estroncio ( $\text{SrCl}_2$ ) antes o durante la carbonatación para que actúe como agente en la formación de cristales de aragonita. El uso de compuestos de estroncio como aditivos al proceso de carbonación para preparar PCC también se describe en los procesos de producción de PCC de las siguientes Solicitudes de Patente Japonesas: JP63260815, JP59223225, JP5116936 y JP1018911.

30 En un segundo método, los procesos han utilizado semillas de cristales de aragonita para aumentar la formación de cristales de aragonita. Por ejemplo, el documento GB 941900A enseña un proceso para producir carbonato de calcio aragonítico introduciendo una solución de carbonato de sodio durante la carbonatación. La referencia sugiere que la adición de semillas de cristales de aragonita, al proceso descrito, puede acelerar la producción de cristales de aragonita.

35 Se ha mostrado que los procesos de producción tratados antes aumentan marginalmente el contenido total de cristales aragoníticos del producto de PCC. Sin embargo, generalmente estos procesos no han podido producir PCC que tenga un contenido aragonítico total mayor que 60%.

40 De acuerdo con lo anterior, existe la necesidad de un proceso de bajo coste para producir PPC precipitado que contenga cantidades incrementadas del polimorfo aragonítico.

45 El documento US 6,022,517 describe composiciones de carbonato de calcio que tienen tanto morfología cristalina de calcita como de aragonita. Estas composiciones son útiles como cargas en productos farmacéuticos, papel, recubrimiento de papel, productos de consumo tales como pinturas, pasta de dientes y como aditivos para polímeros y sellantes. JP H04 321515 A se refiere a la producción de carbonato de calcio cristalino de aragonita que tiene gran diámetro de grano de forma aguja. Se describe que el carbonato de calcio cristalino de aragonita resultante puede usarse como material de refuerzo y mezclarse con plásticos, etc. para mejorar notablemente el módulo de elasticidad especialmente flexible. JP 2006 028003 A se refiere a un método para producir carbonato de calcio de tipo bigote. Se describe que el carbonato de calcio de tipo bigote es útil como carga funcional para plásticos de papel, cauchos o similares

## Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona el uso de un producto de carbonato de calcio precipitado mediante un proceso para producir a bajo coste un material que comprende PCC, en donde más de 60%, y preferentemente más de 70% en relación con el PCC en el material que comprende PCC, es del polimorfo aragonítico para la fabricación de un producto alimenticio. En su forma general, La presente invención cumple con estos requisitos utilizando un proceso de fabricación en dos etapas. En la primera etapa, se forma una suspensión acuosa de semillas de carbonato de calcio precipitado carbonatando una suspensión de  $\text{Ca(OH)}_2$  en presencia de 0.005 a 0.030, o más preferentemente, 0.01 a 0.02, moles de estroncio, en forma de  $\text{Sr(OH)}_2$ , por mol de  $\text{Ca(OH)}_2$ . En la segunda etapa, se forma una suspensión acuosa de un producto de carbonato de calcio precipitado carbonatando una lechada de  $\text{Ca(OH)}_2$  en presencia de 0.5 a 5% en peso seco de las semillas de carbonato de calcio precipitado. Las semillas de carbonato de calcio precipitado tienen un D50 que es menor que el D50 del producto de carbonato de calcio precipitado y las semillas de carbonato de calcio precipitado tienen un contenido del polimorfo aragonítico mayor o igual que el producto de carbonato de calcio precipitado. El producto de carbonato de calcio precipitado obtenido se utiliza para la fabricación de un producto alimenticio. Como se tratará más adelante en los ejemplos, el producto de este proceso en dos etapas supera las deficiencias de los anteriores procesos de producción de PCC y proporciona el aumento deseado en el porcentaje en peso total del polimorfo aragonítico dentro del producto final.

El producto de carbonato de calcio precipitado de la presente invención se dirige a usos del producto para la fabricación de un material en el que es deseable utilizar PCC aragonítico como una carga, a saber, para la fabricación de un producto alimenticio.

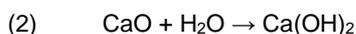
Otros objetivos de la invención se harán evidentes en la descripción que sigue.

## Descripción detallada de la invención

Como se trató antes, el PCC es fabricado típicamente mediante la carbonatación de cal hidratada. En este proceso, el carbonato de calcio triturado es calcinado (calentado) primero para formar cal ( $\text{CaO}$ ) y dióxido de carbono gaseoso ( $\text{CO}_2$ ). Esta reacción se muestra en la reacción (1):



La cal es apagada con agua para formar hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), o lechada de cal, lo que se muestra en la reacción (2):



Finalmente, el hidróxido de calcio es combinado con dióxido de carbono (capturado habitualmente durante la etapa de calcinación) para precipitar carbonato de calcio. Esta etapa de carbonatación se muestra en la reacción (3):



De acuerdo con la presente invención, un producto de carbonato de calcio precipitado se prepara en un proceso en dos etapas que se utiliza para la fabricación de un producto alimenticio. En la primera etapa, se prepara una suspensión acuosa (o lechada) de semillas de carbonato de calcio precipitado carbonatando una suspensión de  $\text{Ca(OH)}_2$  en presencia de 0.005 a 0.030, o más preferentemente, 0.01 a 0.02 moles de estroncio, en forma de  $\text{Sr(OH)}_2$ , basadas en los moles de  $\text{Ca(OH)}_2$ . El  $\text{Sr(OH)}_2$  puede ser introducido a través de la cal de la suspensión de  $\text{Ca(OH)}_2$  o, más preferentemente, puede ser formado *in situ* por la adición de minerales que comprenden  $\text{SrO}$ . Cuando el  $\text{Sr(OH)}_2$  es formado *in situ* por la adición de minerales que comprenden  $\text{SrO}$ , el mineral que contiene  $\text{SrO}$  puede obtenerse, preferentemente, calcinando minerales que contienen  $\text{SrCO}_3$  o piedras de partida que contienen estroncianita bruta.

Las semillas de carbonato de calcio precipitado de la presente invención se caracterizan por un contenido del polimorfo aragonítico mayor o igual al contenido de polimorfo aragonítico del producto de carbonato de calcio precipitado producido en la segunda etapa. Específicamente, en el proceso de la presente invención, la solución acuosa de semillas de carbonato de calcio precipitado puede tener un contenido de polimorfo aragonítico mayor que 85%, preferentemente, 90% o, en la forma más preferida, 95% en peso seco. Como se describe en la presente memoria, el porcentaje en peso seco es determinado por análisis de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).

Las semillas de carbonato de calcio precipitado producidas durante la primera etapa del proceso de fabricación se caracterizan además por un D50 que es menor que el D50 del producto de carbonato de calcio precipitado. El tamaño D50 se define como el tamaño al cual por lo menos 50% del producto es menor que el tamaño basado en una fracción volumétrica acumulativa. El tamaño de partícula se mide usando un Micrometrics Sedigraph™ 5100.

Está dentro de los límites de la presente invención que el proceso de producción de semillas pueda ser sometido a

- 5 etapas de procesamiento adicionales, tales como eliminar el agua, dispersar y/o triturar. En la realización preferida la suspensión acuosa de semillas de carbonato de calcio precipitado puede seguir siendo procesada para obtener un D50 menor o igual que 0.1 a 0.3  $\mu\text{m}$  y una SSA BET de 10 a 30  $\text{m}^2/\text{g}$  o superficie específica. La BET, o superficie específica, se mide en un TriStar 3000 midiendo la absorción de nitrógeno de acuerdo con el proceso BET en una muestra secada.
- 10 Con respecto a la trituración, las semillas de PCC obtenidas en la primera etapa del proceso pueden ser trituradas en seco y/o trituradas en húmedo. La trituración en húmedo se refiere a la trituración del PCC en un medio líquido (por ejemplo, lechada). La trituración en húmedo puede realizarse en ausencia de un adyuvante de trituración o en presencia de un adyuvante de trituración. Se puede incluir uno o más agentes de trituración, tales como, por ejemplo, poliacrilato de sodio, una sal de ácido poliacrílico, y/o una sal de un copolímero de ácido acrílico. El secado puede tener lugar usando cualquier equipo de secado adecuado y puede incluir, por ejemplo, secado térmico y/o secado a presión reducida usando un equipo tal como un evaporador, un secador instantáneo, un horno, un secador por pulverización (tal como un secador por pulverización vendido por Niro y/o Nara), y/o secando en una cámara al vacío.
- 15 En la segunda etapa del proceso, una suspensión acuosa de un producto de carbonato de calcio precipitado es formada carbonatando una lechada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en presencia de 0.5 a 5% en peso seco de las semillas de carbonato de calcio precipitado obtenidas de la primera etapa del proceso de producción. En relación con esto, las semillas de carbonato de calcio precipitado son agregadas a la lechada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  antes de la carbonatación del producto de carbonato de calcio precipitado. El proceso descrito en la presente memoria es capaz de producir un producto de carbonato de calcio precipitado que tiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor que 60% en peso seco y, preferentemente mayor que 70% en peso seco determinado por análisis de XRD. Además, el producto de carbonato de calcio precipitado producido en la segunda etapa tiene, preferentemente, una cantidad total de estroncio de 1 a 5 mol/tonelada métrica seca.
- 20
- 25 Está también dentro de los límites de la presente invención que el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la segunda etapa pueda ser sometido a procesamiento adicional, lo que incluye, por ejemplo, etapas de eliminación de agua, dispersión y/o trituración para obtener un producto de carbonato de calcio precipitado que tenga las características deseadas. Preferentemente, el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la segunda etapa puede ser sometido a procesamiento adicional para obtener un D50 entre 0.35 y 0.45 micrómetros y una SSA BET entre 8 y 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 30 El producto de carbonato de calcio precipitado aragonítico producido de acuerdo con el proceso descrito anteriormente se utiliza en diversos materiales en los que es deseable utilizar carbonato de calcio como una carga, a saber, el producto de carbonato de calcio precipitado aragonítico se utiliza para la fabricación de productos alimenticios para humanos o animales.

#### Pruebas Iniciales

- 35 Como punto de partida, se consideró el hidróxido de estroncio octahidratado ( $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), que es empleado actualmente como un promotor de aragonita en una carbonatación de semillas de aragonita-PCC ("A-PCC"). Se realizaron pruebas en laboratorio para evaluar fuentes alternativas y más económicas de  $\text{Sr}^{2+}$  que el  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .
- 40 En una primera prueba, se preparó una solución al 26% p/p de acetato de estroncio ( $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) mediante disolución de  $\text{SrCO}_3$  en 25% p/p de ácido acético. El acetato de estroncio fue evaluado después como un sustituto del  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  como un aditivo de carbonatación en la elaboración de semillas de A-PCC. Los resultados de esta prueba de carbonatación indicaron que el acetato de estroncio es menos efectivo en comparación con el  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a la misma proporción de adición molar de  $\text{Sr}^{2+}$  basado en lechada de cal. En particular, el análisis de XRD reveló que el contenido de aragonita después de la carbonatación de las semillas había disminuido de 97% a 38%, en comparación con un aditivo de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .
- 45 Basándose en los resultados de la primera prueba, en una segunda prueba se calcinó  $\text{SrCO}_3$  precipitado, químicamente puro, a 1300°C durante 2 horas para obtener SrO. La carbonatación con semillas de A-PCC, con adición de 2% de SrO (seco/CaO seco) como aditivo de apagado, dio el mismo resultado (97% de aragonita) que con 7.5%  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (seco/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  seco). Los resultados de estas pruebas iniciales se muestran en la Tabla 1. Las pruebas de elaboración de A-PCC usando las semillas de A-PCC procesadas posteriormente tuvieron también éxito y se discuten en los ejemplos que siguen.
- 50

Tabla 1 – Pruebas Iniciales, Carbonatación

$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	[% p/p en Mol]		7.5
$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	[% p/p en Mol]	3.0	

SSA	[m <sup>2</sup> /g]	6.2	13.2
D50	[μm]	2.37	0.97
Aragonita	[%]	38.6	97.0
Sr total en semillas	[mol/semilla DMT]	108.0	208.7

Además, las semillas de PCC obtenidas en la segunda prueba fueron analizadas mineralógicamente por difracción de rayos X según el estado de la técnica. Notablemente, no se detectó ningún carbonato de estroncio cristalino, indicando que todos los iones estroncio se habían incorporado como iones foráneos en la red cristalina de la aragonita. Esto confirmó que no es el carbonato de estroncio el que se precipitó eventualmente durante la fase de nucleación inicial que parece intervenir en la formación de semillas, sino que son más bien los iones estroncio. Basado en estos hallazgos, el experto en la materia habría esperado que los mejores resultados se obtendrían entonces con una sal de estroncio altamente soluble, tal como SrCl<sub>2</sub>. Sin embargo, como lo indican los resultados presentados más adelante, SrCl<sub>2</sub> no contribuye a la formación de semillas de A-PCC tan bien como Sr(OH)<sub>2</sub> (o Sr(OH)<sub>2</sub> derivado de la adición de SrO a agua), aun cuando el cloruro de estroncio tiene una solubilidad en agua de 53.8 g /100 mL (20°C), en tanto que el hidróxido de estroncio tiene una solubilidad de 1.77 g/100 ml (20°C).

Estos resultados pueden ser ilustrados comparando los procesos de la técnica anterior, que usan un proceso de carbonatación de una sola etapa, con los ejemplos de la presente invención que utilizan un proceso en dos etapas. Se tiene la intención de que estos ejemplos sean solamente ilustrativos y no deben ser interpretados de manera alguna como limitativos en cualquier forma del alcance de la Invención como se define en las reivindicaciones que siguen más adelante.

La Tabla 2 muestra una comparación del porcentaje de aragonita obtenido por la presente invención comparado con aquellos obtenidos usando los procesos del estado de la técnica.

Tabla 2

	A	B	C	D	E	F	G
	Inventi3n	Inventi3n	Inventi3n	T3cnica anterior	T3cnica anterior	T3cnica anterior	T3cnica anterior
Semilla de A-PCC	Carbonataci3n						
	SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O [% p/p en Mol]			3.5			
	Sr(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O [% p/p en Mol]		5.0	7.5			
	SrO [% p/p en Mol]	1.51					
	SSA [m <sup>2</sup> /g]	13.6	13.7	14.1	9.4		
	D50 [µm]	0.87	3.48	1.09	8.27		
	Aragonita [%]	97.4	96.1	97.6	61.7		
	Total Sr en semilla [mol/DMT semilla]	107.9	139.1	208.7	97.3		
	Total Sr en semilla [mol/DMT Ca(OH) <sub>2</sub> ]	0.01079	0.01391	0.02087	0.00973		
	Procesamiento posterior						
SSA [m <sup>2</sup> /g]	17.4	20.6	22.5				
D50 [µm]	0.23	0.22	0.21				
Aragonita [%]		93.8	91.5				
Producto de A-PCC	Carbonataci3n						
	SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O [% p/p en Mol]						0.07
	Sr(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O [% p/p en Mol]			0.1	0.2		
	A-PCC semilla [% p/p en Mol]	2.5	2.5	2.5	-	-	-
	SSA [m <sup>2</sup> /g]	8.2	10.5	9.5	8.7	7.9	7.6
	D50 [µm]	1.75	1.82	1.54	1.42	1.7	1.56
	Aragonita [%]	87.7	77.4	77.6	53.8	46.4	49.8
	Total Sr en producto [mol/DMT PCC]	1.93	2.53	3.80	2.79	5.58	1.95
	Procesamiento posterior						
	SSA [m <sup>2</sup> /g]	11.7					
D50 [µm]	0.41						

**Ejemplos****Ejemplo 1**

## Etapa 1: semilla de A-PCC

5 160 Kg de cal viva CaO (por ejemplo, la cal viva suministrada por Mississippi Lime Co., Ste. Geneviève, Mo) fue apagada agregando el compuesto a 1.300 litros de agua del grifo a 50°C en un reactor agitado. Antes de apagar, se agregó al CaO 3.2 Kg de SrO, obtenido por calcinación de SrCO<sub>3</sub> precipitado químicamente puro a 1300°C, durante 2 horas. La cal viva fue apagada durante 30 minutos con agitación continua y la lechada de hidróxido de calcio ("lechada de cal") resultante fue ajustada hasta tener un contenido de sólidos de 13% mediante dilución con agua a 60°C y luego fue tamizada en un tamiz de 100 µm.

10 La precipitación de las semillas de A-PCC se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 1000 litros con placas deflectoras equipado con un agitador de gaseado, un tubo de carbonatación de acero inoxidable para dirigir una corriente de dióxido de carbono/aire al propulsor y sondas para inspeccionar el pH y la conductividad de la suspensión. Se agregaron al reactor de carbonatación 800 litros de la suspensión de hidróxido de calcio obtenida en la etapa de apagado anterior, ajustada a una temperatura de 60°C. Después se hizo burbujear hacia arriba a través de la lechada un gas con 6% en volumen de CO<sub>2</sub> en aire a una velocidad de 100 m<sup>3</sup>/h durante 15 minutos (calculados desde el inicio de la introducción del CO<sub>2</sub> gaseoso) con una agitación de la lechada de 1480 rpm. Después de esto, la fracción en volumen de CO<sub>2</sub> en el gas fue aumentada a 24% y se aumentó el flujo de gas a 200 m<sup>3</sup>/h. La fracción en volumen de CO<sub>2</sub> y el flujo de gas fueron mantenidos a esta velocidad hasta el fin de la reacción. Durante la carbonatación, la temperatura de la mezcla de reacción no fue controlada y se dejó que se elevara debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica. Después de que la conductividad llegó a un mínimo correspondiente a la conversión total del Ca(OH)<sub>2</sub> en PCC, el gaseado fue continuado durante otros 8 minutos antes de detener la introducción de gas. El tiempo de carbonatación, calculado desde el inicio de la introducción de gas hasta el tiempo de la conductividad mínima, fue de 84 minutos. La lechada de semillas de A-PCC fue tamizada después en un tamiz de 45 µm y el producto tamizado fue recuperado como una lechada acuosa de las semillas de A-PCC. Como se muestra en la Columna A de la Tabla 2, la carbonatación de las semillas de A-PCC con la adición de 2% de SrO basado en CaO seco (correspondiente a 1.51% de SrO basado en lechada de cal seca) proporcionó una lechada de semillas de A-PCC que tenía 97.4% de aragonita.

20 Aunque no se requería, en este ejemplo, se realizó procesamiento posterior de la lechada de semillas de A-PCC. En particular, al material se le eliminó el agua y se trituró para proporcionar partículas que tenían una SSA de 17.4 m<sup>2</sup>/g y un diámetro medio de 0.23 µm.

## Etapa 2: Producto de A-PCC

35 El apagado y la carbonatación se realizaron de la misma manera descrita en la anterior Etapa 1, excepto que no se agregó SrO y se agregó a la lechada de cal 2.5% en peso (calculado como carbonato de calcio seco basado en el peso seco del hidróxido de calcio) de las semillas de A-PCC trituradas formadas en la Etapa 1 antes de la carbonatación. La experimentación llevada a cabo en el producto final de A-PCC indicó que 87.7% del producto era del cristal aragonítico. Además, se llevó a cabo procesamiento posterior, como se describió en la anterior Etapa 1, para proporcionar partículas que tenían una SSA de 11.7 m<sup>2</sup>/g y un diámetro medio de 0.41 µm.

**Ejemplo 2**

## Etapa 1: Semillas de A-PCC

40 La carbonatación de semillas de A-PCC se realizó de la misma manera descrita en el anterior Ejemplo 1, excepto que no se agregó SrO al CaO antes del apagado. Para formar las semillas de A-PCC, se agregó a la lechada de cal 5.0% en peso de Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (en base al peso seco del hidróxido de calcio) antes de la carbonatación. Como se muestra en la Columna B de la Tabla 2, la carbonatación de las semillas de A-PCC con la adición de 5.0% de Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O proporcionó una lechada de semillas de A-PCC que tenían 96.1% de aragonita.

45 Aunque no se requería, en este ejemplo, se realizó procesamiento posterior de la lechada de semillas de A-PCC. En particular, al material se le eliminó el agua y se trituró para proporcionar partículas que tenían una SSA de 20.6 m<sup>2</sup>/g y un diámetro medio de 0.22 µm.

## Etapa 2: Producto de A-PCC

50 El apagado y la carbonatación se realizaron de la misma manera descrita en la anterior Etapa 1, excepto que no se agregó Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O y se agregó a la lechada de cal 2.5% en peso (calculado como carbonato de calcio seco basado en el peso seco del hidróxido de calcio) de las semillas de A-PCC trituradas formadas en la Etapa 1 antes de la carbonatación. La experimentación llevada a cabo en el producto final de A-PCC indicó que 77.6% del producto era del cristal aragonítico.

**Ejemplo 3**

## Etapa 1: Semillas de A-PCC

La carbonatación de semillas de A-PCC se realizó de la misma manera descrita en el anterior Ejemplo 1, excepto que no se agregó SrO al CaO antes del apagado. Para formar las semillas de A-PCC, se agregó a la lechada de cal 7.5% en peso de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (en base al peso seco del hidróxido de calcio) antes de la carbonatación. Como se muestra en la Columna C de la Tabla 2, la carbonatación de las semillas de A-PCC con la adición de 7.5% de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  proporcionó una lechada de semillas de A-PCC que tenían 97.6% de aragonita.

Aunque no se requería, en este ejemplo, se realizó procesamiento posterior de la lechada de semillas de A-PCC. En particular, al material se le eliminó el agua y se trituró para proporcionar partículas que tenían una SSA de 22.5  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro medio de 0.21  $\mu\text{m}$ .

## Etapa 2: Producto de A-PCC

El apagado y la carbonatación se realizaron de la misma manera descrita en la anterior Etapa 1, excepto que no se agregó  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y se agregó a la lechada de cal 2.5% en peso (calculado como carbonato de calcio seco basado en el peso seco del hidróxido de calcio) de las semillas de A-PCC trituradas formadas en la Etapa 1 antes de la carbonatación. La experimentación llevada a cabo en el producto final de A-PCC indicó que 77.4% del producto era del cristal aragonítico.

**Ejemplo comparativo 1**

La carbonatación de semillas de A-PCC se realizó de la misma manera descrita en el anterior Ejemplo 1, excepto que no se agregó SrO al CaO antes del apagado. Para formar las semillas de A-PCC, se agregó a la lechada de cal 3.5% en peso de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (en base al peso seco del hidróxido de calcio) antes de la carbonatación. Como se muestra en la Columna D de la Tabla 2, el proceso proporcionó un A-PCC que tenía sólo 61.7% de aragonita. Como se trató antes, estos resultados demuestran que una sal de estroncio altamente soluble, tal como  $\text{SrCl}_2$ , no funciona tan bien como  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (o  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  derivado de la adición de SrO al agua) cuando es agregada a una proporción de adición similar en moles de estroncio por tonelada métrica seca de semillas de A-PCC, aun cuando el cloruro de estroncio tiene una solubilidad mayor en agua que el hidróxido de estroncio.

**Ejemplo Comparativo 2**

En un proceso de A-PCC en una sola etapa, se agregó 0.1% p/p de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  antes de la carbonatación. Se realizó el apagado y la carbonatación de la misma manera descrita en la Etapa 2 del anterior Ejemplo 1, excepto que no se agregaron semillas de A-PCC y, en lugar de esto, se agregó a la lechada de cal 0.1% p/p de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (en base al peso seco del hidróxido de calcio) antes de la carbonatación. Como puede verse en la Columna E de la Tabla 2, el producto de A-PCC resultante contenía solo 53.8% de aragonita.

**Ejemplo Comparativo 3**

En un proceso de A-PCC en una sola etapa, se agregó 0.2% p/p de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  antes de la carbonatación. Se realizó el apagado y la carbonatación de la misma manera descrita en la Etapa 2 del anterior Ejemplo 1, excepto que no se agregaron semillas de A-PCC y, en lugar de esto, se agregó a la lechada de cal 0.2% p/p de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (en base al peso seco del hidróxido de calcio) antes de la carbonatación. Como puede verse en la Columna F de la Tabla 2, el producto de A-PCC resultante contenía solo 46.4% de aragonita.

**Ejemplo Comparativo 4**

En un proceso de A-PCC en una sola etapa, se agregó 0.07% p/p de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  antes de la carbonatación. Se realizó el apagado y la carbonatación de la misma manera descrita en la Etapa 2 del anterior Ejemplo 1, excepto que no se agregaron semillas de A-PCC y, en lugar de esto, se agregó a la lechada de cal 0.07% p/p de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (en base al peso seco del hidróxido de calcio) antes de la carbonatación. Como puede verse en la Columna G de la Tabla 2, el producto de A-PCC resultante contenía solo 49.8% de aragonita.

El proceso en dos etapas de la presente invención para producir un producto de A-PCC utilizando hidróxido de estroncio proporciona el alto rendimiento de aragonita que antes no se podía obtener con los procesos de la técnica anterior que utilizan simplemente compuestos de estroncio como aditivo durante la carbonatación. En vez de esto, produciendo primero una semilla de A-PCC en presencia de hidróxido de estroncio, se puede obtener uniformemente un producto de A-PCC que tiene un contenido de aragonita mayor que 60%. Además, el uso de hidróxido de estroncio, comparado con cloruro de estroncio, aumenta significativamente el crecimiento de cristales de aragonita reduciendo al mismo tiempo los costes de fabricación.

REIVINDICACIONES

1. El uso de un producto de carbonato de calcio precipitado producido por un proceso, que comprende las etapas de:
- 5 (a) preparar una suspensión acuosa de semillas de carbonato de calcio precipitado carbonatando una suspensión de  $\text{Ca(OH)}_2$  en presencia de 0.005 a 0.030 moles de Sr, en forma de  $\text{Sr(OH)}_2$ , por mol de  $\text{Ca(OH)}_2$ ; y
- (b) formar una suspensión acuosa del producto de carbonato de calcio precipitado carbonatando una lechada de  $\text{Ca(OH)}_2$  en presencia de 0.5 a 5% en peso seco de las semillas del carbonato de calcio precipitado,
- 10 en donde las semillas de carbonato de calcio precipitado tienen un D50 que es menor que el D50 del producto de carbonato de calcio precipitado y las semillas de carbonato de calcio precipitado tienen un contenido de polimorfo aragonítico mayor o igual que el del producto de carbonato de calcio precipitado.
- para la fabricación de un producto alimenticio,
- en donde el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la etapa (b) tiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor que 60% en peso seco.
- 15 2. El uso de la reivindicación 1, en donde la suspensión de  $\text{Ca(OH)}_2$  de la etapa (a) es carbonatada en presencia de 0.01 a 0.02 moles de Sr por mol de  $\text{Ca(OH)}_2$ .
3. El uso de la reivindicación 1, en donde el  $\text{Sr(OH)}_2$  de la etapa (a) es formado *in situ* por la adición de un mineral que comprende SrO.
4. El uso de la reivindicación 3, en donde el mineral que comprende SrO se obtiene calcinando un mineral que contiene  $\text{SrCO}_3$ .
- 20 5. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además la etapa de realizar uno o más de eliminación de agua, dispersión o trituración, de las semillas de carbonato de calcio precipitado preparadas en la etapa (a) para obtener una suspensión acuosa de semillas de carbonato de calcio precipitado que tienen un D50 menor o igual que 0.1 a 0.3  $\mu\text{m}$  y una SSA BET de 10 a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 25 6. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la solución acuosa de semillas de carbonato de calcio precipitado formada en la etapa (a) tiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor que 85% en peso seco.
7. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la solución acuosa de semillas de carbonato de calcio precipitado formada en la etapa (a) tiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor que 90% en peso seco.
8. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la solución acuosa de semillas de carbonato de calcio precipitado formada en la etapa (a) tiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor que 95% en peso seco.
- 30 9. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde las semillas de carbonato de calcio precipitado son agregadas a la lechada de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la etapa (b) antes de la carbonatación.
10. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además la etapa de realizar uno o más de eliminación de agua, dispersión, o trituración, del producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la etapa (b) para obtener un producto de carbonato de calcio precipitado que tiene un D50 entre 0.35 y 0.4 micrómetros y una SSA BET entre 8 y 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 35 11. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la etapa (b) tiene una cantidad total de estroncio de 0.2 a 15 mol/tonelada métrica seca.
12. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la etapa (b) tiene una cantidad total de estroncio de 1 a 5 mol/tonelada métrica seca.
- 40 13. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la etapa (b) tiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor que 70% en peso seco.