

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 310**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)
D21H 19/38 (2006.01)
D21H 19/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2009 PCT/IB2009/006431**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2010 WO10018432**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2009 E 09786092 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2318464**

54 Título: **Proceso para preparar carbonato de calcio precipitado implementando polímero que contiene acrilato y/o maleinato de baja carga**

30 Prioridad:

13.08.2008 EP 08014443
26.09.2008 US 100319 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GANE, PATRICK, ARTHUR, CHARLES;
BURI, MATTHIAS y
POHL, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 609 310 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 preparar carbonato de calcio precipitado implementando polímero que contiene acrilato y/o maleinato de baja carga

5 El carbonato de calcio sintético, mencionado más adelante como carbonato de calcio precipitado (PCC), es un relleno conocido y pigmento de recubrimiento, particularmente implementado en las aplicaciones de la industria del papel. Se obtiene mediante hidratación del óxido de calcio (CaO), o "cal quemada", que forma una suspensión de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂); esta etapa de hidratación también se menciona como un etapa de "cal apagada". El hidróxido de calcio obtenido se precipita más adelante mediante burbujeo de gas de CO₂ a través de la suspensión, para formar PCC.

10 Dependiendo de las condiciones de precipitación, se pueden obtener diferentes polimorfos de PCC, que incluyen los polimorfos aragoníticos y escalenohédricos. La naturaleza del polimorfo generalmente se determina con base en el análisis de las imágenes del microscopio electrónico por barrido (SEM) del producto, el cristal aragonítico generalmente tiene forma de agujas puntiagudas opuestas a la forma ovoide de los productos escalenohédricos.

15 El experto se refiere a la capacidad de producción de PCC en términos del peso del PCC producido con relación al tiempo de carbonatación y el peso de la suspensión PCC final. Incrementando esta capacidad de producción, a saber al reducir el tiempo de carbonatación sin incrementar excesivamente el peso final de la suspensión de PCC a través de la adición de agua a la viscosidad de suspensión límite, representa un objetivo de interés económico significativo.

20 Para el propósito de la presente invención, el tiempo de carbonatación es el tiempo desde el inicio de la introducción del gas que contiene CO₂ con una fuente de calcio en suspensión hasta alcanzar una conductividad de suspensión mínima.

25 Se ha abordado una serie de estudios que reducen el tiempo de carbonatación, que incluyen el documento WO 01 07365, en el que esto se logra al reducir la presión del reactor de carbonatación, a través del cual se burbujea gas de CO₂, por debajo de la presión atmosférica. Sin embargo, este método implica costosas modificaciones al equipo de producción del PCC.

30 También se conocen aditivos que se implementan durante el proceso de producción de PCC con el fin de reducir el tiempo de carbonatación. De acuerdo con el «Change of formation yield and characterization of PCC particle synthesized with impurity ions by carbonation process» (Material Science Forum, 510-511, Marzo 2006, pp. 1026-1029), esto se logra mediante adición de iones, tales como aluminio, hierro y magnesio; sin embargo, la estructura cristalográfica, o polimorfa, de los PCC resultantes difiere con relación al PCC que se obtendría por medio de un proceso que excluye estos iones.

35 En «Morphological characteristics and aggregation of calcite crystals obtained by bubbling CO₂ through Ca(OH)₂ suspension in the presence of additives» (Powder Technology, 130, 2003, pp. 307-315), la adición de ácido cítrico, sacarosa y lignosulfonato de calcio a una suspensión de cal apagada previamente al proceso de carbonatación se observa en un tiempo de carbonatación significativo prolongado, mientras que se propone que el polietilenglicol (de peso molecular 300 g/mol) disminuye este tiempo. Sin embargo, como se muestra en la sección de Ejemplos adelante, los procesos que implementan polietilenglicol fallan al proporcionar la mejora en la capacidad de producción del PCC proporcionada por el proceso de la presente invención.

40 Por último los documentos WO 2005/000742 y WO 2004/106236 divulgan un proceso de producción de PCC en el cual se agregan un poliacrilato y polifosfato antes de la terminación de la reacción de carbonatación. Estos documentos fallan en mencionar que podría haber alguna influencia de estos aditivos en el tiempo de carbonatación. De hecho, como se muestra en los Ejemplos adelante, los procesos de producción de PCC que implementan dichos poliacrilatos simples no permiten lo mismo, la mejora ventajosa en la capacidad de producción de PCC como lo hacen los procesos de la presente invención. Adicionalmente, estos documentos claramente sugieren que las estructuras cristalográficas de PCC obtenidas en presencia de los aditivos mencionados difieren de aquellas obtenidas en su ausencia.

45 Como tal, el experto en la técnica no tiene una línea de dirección que sugiera un proceso para resolver el problema de mejorar la capacidad de producción de PCC, a saber al reducir el tiempo de carbonatación, sujeto a las siguientes restricciones:

50 - identificar un aditivo químico que permita que el tiempo de carbonatación se reduzca sin requerir modificaciones extensas y a menudo costosas que se realizan a su equipo de producción;

- identificar un aditivo químico que no cambie la estructura cristalográfica del PCC obtenido con relación a la estructura obtenida por el mismo proceso pero en ausencia de aditivo;

5 - identificar un aditivo químico que no lleve o sobrepase las viscosidades de suspensión de PCC, que requiere la adición de cantidades significativas de agua de dilución, dicha agua de dilución es un factor limitante en la tasa de producción de PCC;

- identificar un aditivo químico que lleve a una suspensión acuosa que caracteriza un alto contenido de sólidos de PCC, los sólidos están entre los factores que contribuyen a los costes totales de producción del material de PCC.

En respuesta a este problema técnico multifacético, el Solicitante ha identificado sorprendentemente un proceso para preparar un carbonato de calcio (PCC) que comprende las siguientes etapas:

10 (i) proporcionar CaO, que opcionalmente está parcial o completamente apagada (en adelante "fuente de calcio");

(ii) proporcionar un gas que comprende CO₂;

(iii) poner en contacto dicha fuente de calcio de la etapa (i) y dicho gas que comprende CO₂ de la etapa (ii) en un entorno acuoso en un reactor, en una o más etapas;

(iv) obtener una suspensión que comprende PCC;

15 (v) opcionalmente concentrar dicha suspensión que comprende PCC de la etapa (iv);

(vi) opcionalmente agregar aditivos de dispersión a la suspensión de la etapa (iv) y/o (v);

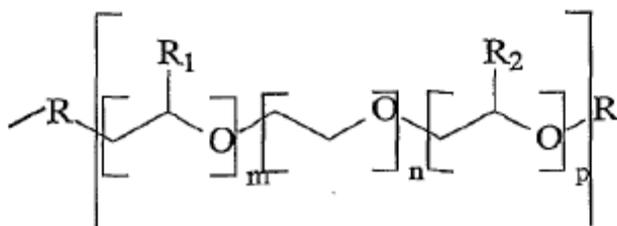
(vii) opcionalmente moler el producto de la etapa iv, v o vi;

caracterizado porque:

20 - por lo menos un polímero que resulta de la polimerización de los siguientes monómeros, donde dichos monómeros están presentes en dicho polímero en el siguiente % de unidades de monómero relacionadas con las unidades de monómero totales que forman dicho polímero, está presente durante la etapa (iii):

a) desde 10% hasta 99%, preferiblemente desde 50% hasta 98 %, más preferiblemente desde 80% hasta 97%, y incluso más preferiblemente desde 85% hasta 95%, de por lo menos un monómero que comprende un grupo vinilo que no comprende la Fórmula (I),

25 b) desde 1 hasta 90%, preferiblemente desde 2% hasta 50%, más preferiblemente desde 3% hasta 20%, y incluso más preferiblemente desde 5% hasta 15%, de por lo menos un monómero que comprende un grupo vinilo que tiene por lo menos un sustituyente que comprende la Fórmula (I):



Fórmula (I)

30 en la que:

- m, n, p y q son números enteros que tienen un valor de menos de 150, y por lo menos uno de m, n, p y q tiene un valor de más de 0, de tal manera que $25 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferiblemente de tal manera que $50 \leq (m+n+p)q \leq 150$;

- R representa un grupo de enlace funcional seleccionado de éteres, ésteres o amidas,

35 - R₁ y R₂ son los mismos o diferentes, y representan hidrógeno o grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono,

- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1 a 40, preferiblemente 1 a 3, átomos de carbono, R' incluso es más preferiblemente un radical metilo o hidrógeno,

la suma de los porcentajes de unidad de monómero de los monómeros a) y b) es igual a 100%.

- 5 El solicitante haría mención al documento FR 2,911,147, que divulga el uso de polímeros similares para la dispersión de óxidos e hidróxidos metálicos; en este documento, no se hace mención del uso de dichos polímeros en un proceso para producir PCC que tiene un tiempo de carbonatación reducido a los requerimientos mencionados anteriormente por el experto. Por el contrario, el incremento propuesto en el tiempo de hidratación del óxido de calcio en el documento FR 2,911,147 conduciría más al experto a no implementar dichos polímeros en vista de su objetivo para desarrollar un proceso de producción de PCC eficiente.
- 10 Realizaciones preferidas con relación al polímero
- En una realización preferida, los monómero(s) (a) se seleccionan de entre monómeros aniónicos, tales como ácido acrílico, metacrílico o maleico, monómeros catiónicos tales como acrilamida, metacrilamida, monómeros neutros tales como ésteres de ácido acrílico, metacrílico o maleico, o mezclas de los mismos.
- 15 En una realización preferida, dicho(s) monómero(s) (a) son una mezcla de monómero(s) aniónico y neutro. En dicho caso, se prefiere adicionalmente que la relación de unidad de monómero de monómeros aniónicos: monómeros neutros sea desde 50:50 hasta 2:1. En una realización alternativa dicha relación está en el rango de 8:1 a 12:1, y aún más preferiblemente de 10:1.
- En una realización preferida, dicho(s) monómero(s) (a) son una mezcla de monómero(s) aniónico y neutro seleccionado de entre ácidos acrílicos y/o metacrílicos y ésteres de los mismos.
- 20 En el caso donde se seleccionan monómeros catiónicos, se prefiere que estos se seleccionen de entre ésteres (met)acrílicos catiónicos, y preferiblemente entre sales de cloruro y/o sulfato de uno o más de los siguientes: [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetil amonio, [3-acrilamido]propil]trimetilamonio, dimetil dialil amonio, [3-(metacrilamido)propil]trimetilamonio.
- 25 En cuanto a los monómero(s) (b), estos pueden caracterizar adicionalmente sustituyentes que no comprenden la Fórmula (I) seleccionados de uno o más de los siguientes grupos funcionales: alquilo, arilo, éster de alquilo, hidrógeno, amida de alquilo, carboxilo y alilo, y preferiblemente caracteriza por lo menos un sustituyente metilo. En una realización preferida, los monómero(s) (b) caracterizan un grupo metilo en transposición con relación al sustituyente que comprende la Fórmula (I) en la que dicho enlace de grupo funcional es un éster.
- 30 En otra realización, los monómero(s) (b) tienen por lo menos un sustituyente que consiste de la Fórmula (I). Esto puede adicionalmente ser de interés ya que el polímero caracteriza una viscosidad intrínseca de menos de o igual de 100 ml/g, según se determina por el método descrito en "Outlines of macromolecular chemistry" volumen III (Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985), que implementa una solución de agua destilada al doble y un tubo capilar de acuerdo con DIN 53101/0a (que tiene un constante de 0.005 y un diámetro de 0.53 mm).
- 35 Cualesquier grupos de ácido disociado en dicho polímero se puede neutralizar parcial o totalmente por uno o más agentes de neutralización que tienen un catión monovalente o polivalente, dichos agentes de neutralización se seleccionan preferiblemente de amoniaco, o de entre hidróxidos u óxidos de calcio, sodio, magnesio, potasio o litio, o de entre aminas cíclicas o alifáticas primarias, secundarias o terciarias, y preferiblemente de entre esterarilamina, mono-, di- o trietanolaminas, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, morfolina, dicho agente de neutralización es preferiblemente hidróxido de sodio.
- 40 Antes o después de cualquier reacción de neutralización, dicho polímero se puede tratar y separar en múltiples fases, por medio de procesos estáticos o dinámicos, con uno o más solventes polares, dichos solventes se seleccionan preferiblemente de entre agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, acetona, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos.
- 45 El polímero se puede obtener por medio de un proceso de polimerización radical en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión, o mediante precipitación en solventes, en presencia de sistemas catalíticos o agentes de transferencia, o a través de una polimerización radical controlada, preferiblemente controlada por nitróxidos (NMP) o por cobaloximas, o mediante Polimerización por Radicales con Transferencia de Átomos (ATRP), mediante polimerización con radicales controlado con derivados de azufre, seleccionados de entre carbamatos, ditióésteres, o tritiocarbonatos (Transferencia de cadena de Fragmentación con Adición Reversible o RAFT) o xantatos.
- 50 Realizaciones Preferidas con relación a la cantidad de adición de polímero y momento de adición:

ES 2 609 310 T3

Se prefiere que se agregue el polímero al proceso en cantidad que totaliza 0.01 a 0.5, preferiblemente 0.05 a 0.2% en peso seco con relación al peso seco del PCC obtenido en la etapa (iv).

Dicho polímero se puede fraccionar en dosis agregadas en un tiempo previo a, y/o durante la etapa (iii).

Más aún, se puede agregar el polímero durante más de uno de los pasos (i), (ii) y (iii).

- 5 Se prefiere que se agregue 20, preferiblemente 50, más preferiblemente 80 y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero antes de alcanzar una viscosidad máxima en un entorno acuoso durante la etapa (iii).

También se puede preferir que se agregue 20, preferiblemente 50, más preferiblemente 80 y más preferiblemente 100% en peso del polímero antes de alcanzar una caída de conductividad en un entorno acuoso asociada con una pendiente del punto de inflexión de la curva de conductividad de más de 45° durante la etapa (iii).

- 10 También se puede preferir que se agregue 20, preferiblemente 50, más preferiblemente 80 y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero antes de alcanzar un valor de pH menor de 7.2 durante la etapa (iii).

En una realización, se agrega 20, preferiblemente 50, más preferiblemente 80 y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero antes de la etapa (iii).

- 15 Es posible que dicho CaO de la etapa (i) se apague parcial o totalmente mediante la adición de agua de apagado para formar una suspensión de cal apagada previa a la etapa (iii). En dicho caso, se puede agregar 20, preferiblemente 50, más preferiblemente 80 y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero al agua de apagado.

En una realización, se agrega 20, preferiblemente 50, más preferiblemente 80 y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero a la suspensión de cal apagada antes de la etapa (iii).

- 20 Realizaciones Preferidas con relación a la etapa (iii);

Con respecto a la etapa (iii), el gas que comprende CO₂ se puede burbujear a través de un entorno acuoso hasta que este entorno tenga una caída de pH a 7.5 y preferiblemente a 7.2.

- 25 El gas que comprende CO₂ se puede burbujear a través del entorno acuoso hasta que este entorno tenga una caída de conductividad. Como se muestra en los Ejemplos adelante, para asegurar un máximo de PCC formado, también puede ser de interés continuar burbujear el gas que comprende CO₂ a través de la lechada durante algún tiempo luego de la caída de conductividad.

Se prefiere que este gas que comprende CO₂ se proporcione en un reactor con una sobrepresión de por lo menos de 0.1, preferiblemente por lo menos 0.2, más preferiblemente por lo menos 0.3, aún más preferiblemente por lo menos 0.4 y más preferiblemente por lo menos 0.6 bares con relación a la presión en dicho reactor.

- 30 La presión en el reactor generalmente está entre 50 mbar y 25 bar, y preferiblemente es de 1 bar.

La fracción volumétrica de CO₂ en dicho gas que comprende CO₂ generalmente es mayor de 4%. Como se muestra en los Ejemplos, el experto puede efectivamente desear el variar el contenido de CO₂ de este gas durante el tiempo de carbonatación.

- 35 La velocidad de introducción de dicho gas que comprende CO₂ se puede adaptar por el experto. En general, es mayor o igual a 100 m³/h.

El gas de CO₂ de dicho gas que comprende CO₂ puede ser CO₂ "fresco" de acuerdo con el documento FR 2 885 899

El gas de CO₂ se puede obtener a partir de hielo seco.

Realizaciones preferidas con relación a otros aspectos del proceso:

- 40 El experto en la técnica sabrá adaptar sus condiciones del proceso (tal como temperatura, uso de semillas o aditivos adicionales antes de, y/o durante la etapa (iii)) con la calidad de sus materias primas de acuerdo con el polimorfo de PCC que intenta producir. El experto sabrá, entre otros parámetros, adaptar el volumen del reactor y el contenido de sólidos de la suspensión de Ca(OH)₂, la presión parcial del CO₂ en el gas de carga, la velocidad de carga del gas y el rendimiento del CO₂ (eficiencia del reactor) de acuerdo con el producto que desea.

El experto puede moler el CaO y/o la suspensión de Ca(OH)₂, opcionalmente antes y/o durante la adición del polímero.

El experto elige agregar CaO seco a la cal ya apagada antes de la carbonatación con el fin de incrementar los sólidos de la suspensión de Ca(OH)₂.

5 El experto puede llevar a cabo el proceso de la presente invención como un proceso continuo o en tandas.

El experto puede adaptar la velocidad de agitación del entorno acuoso, sin embargo ésta generalmente se encuentra entre 200 a 300 rpm durante la etapa (iii).

10 Después de la obtención de la suspensión que comprende PCC en la etapa (iv), el experto desea concentrar esta suspensión mediante concentración mecánica y/o térmica. Durante dicha concentración, puede ser ventajoso agregar aditivos de dispersión, tal como poliacrilatos comunes.

Es de notar que el polímero adicional de acuerdo con la presente invención se implementa como un dispersante durante los pasos (v) y (vi), se debe agregar menos que al concentrar una suspensión que comprende PCC no obtenida por la presente invención.

También se puede secar dicho PCC de la etapa (iv).

15 Producto del proceso

Más aún, se divulgan la suspensión acuosa del proceso de la invención y el producto seco obtenido al secar dicha suspensión acuosa.

20 Con respecto a este producto seco, generalmente caracteriza el mismo o menos hidróxido de calcio residual como un producto obtenido por el mismo proceso pero en ausencia de dicho polímero, el contenido de cal residual se determina por análisis de XRD. De hecho, entre las ventajas de este producto seco es que el grado de conversión de hidróxido de calcio en PCC no se afecta negativamente.

Más aún, este producto seco puede contener menos del 6%, y preferiblemente menos del 3%, en peso con relación al peso del producto total, de hidróxido de calcio residual.

Uso del producto del proceso

25 La suspensión que comprende PCC o el producto seco obtenido después del proceso de la presente invención encuentra aplicaciones en papel, pintura, o plástico, y especialmente en papel o plástico.

Ejemplos

Ejemplo 1

30 En las siguientes Pruebas, se sintetizó el PCC al burbujear un gas que comprende CO₂ a través de una suspensión de hidróxido de calcio.

Se implementaron los aditivos de acuerdo con la técnica previa y de acuerdo con el proceso de la invención. Se utilizaron los siguientes aditivos de la técnica anterior:

- PAA es un poliacrilato de sodio con un peso molecular de aproximadamente 10500 g/mol

- PEG es un polietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 600 g/mol.

35 Se utilizaron los siguientes aditivos de acuerdo con el proceso de la invención:

- polímero P es un polímero que resulta de la polimerización de los siguientes monómeros, (expresados en % de unidades de monómeros de cada constituyente):

- monómero a) 79.8% de ácido metacrílico y 9.0% de acrilato de etilo

- monómero b) 11.2% de un monómero que caracteriza un grupo vinilo en el que:

- un primer sustituyente consiste de la Fórmula (I), en la que:

R = función éster;

R' = grupo metilo;

m = 0;

5 p = 0;

n = 45;

q = 1;

- un segundo sustituyente consiste de un grupo metilo;

- el primer y segundo sustituyentes anteriores están en la posición trans con relación uno con el otro.

10 La eficiencia del proceso de producción de PCC se determinó de acuerdo con el peso del PCC producido (en kg) con relación al tiempo de carbonatación (en horas) y el peso final en suspensión de PCC (en kg).

Se determinó el polimorfo de carbonato de calcio precipitado obtenido, por medio de análisis visual de imágenes SEM del producto.

15 Las características del tamaño de partícula del PCC obtenido (diámetro medio (d_{50}), donde el valor d_x representa el diámetro relativo con relación al % en peso de X de las partículas tienen un diámetro menor de (d_x) se determinaron con base en las mediciones hechas utilizando el instrumento Sedigraph™ 5100 de MICROMERITICS™.

El área de superficie específica (en m^2/g) del PCC obtenido se determinó utilizando el método BET, de acuerdo con ISO 9277:1995.

La viscosidad Brookfield™ de la suspensión de PCC final se midió a 25°C bajo 100 rpm (μ_{12}).

20 El contenido de cal residual en el PCC obtenido se determinó mediante análisis XRD.

Prueba 1 (proceso de referencia para la producción de PCC escalenoédrico)

25 Se agregaron 200 kg de óxido de calcio (origen: Austria) a 1700 litros de agua corriente a 40°C en un reactor agitado; los contenidos del reactor se mezclaron bajo agitación continua durante 30 minutos. La suspensión resultante de hidróxido de calcio se diluyó con agua para obtener una suspensión que caracteriza un peso seco de hidróxido de sodio como se enumera en la Tabla 1.

Luego 1750 litros de suspensión de hidróxido de calcio se llevaron a una temperatura de 50°C y se dirigieron a un reactor de acero inoxidable cilíndrico de 1800 litros equipado con un agitador y sondas que monitorizan el pH y la conductividad de la suspensión.

30 Luego se burbujeó un gas de 20 a 30% en volumen de CO_2 en aire a través de la suspensión a una velocidad de 200 m^3/h bajo una agitación de la suspensión entre 200 y 300 rpm. La sobrepresión de la carga del gas fue de 150-200 mbar, que corresponde a la presión hidrostática de la suspensión de $Ca(OH)_2$ en el reactor.

Durante la carbonatación, la temperatura de la suspensión no se controló y se permitió que incrementara debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica.

35 Después de que se alcanza la conductividad mínima, se continúa gasificando durante otros 4 minutos y después se detuvo. El producto final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso con relación al peso del producto final de PCC.

El tiempo de carbonatación, que representa el tiempo transcurrido entre el inicio de la introducción del gas y el alcance de la conductividad mínima y otro producto y condiciones del proceso, se dan en la Tabla 1.

Prueba 2 (Proceso de la técnica anterior para la producción de PCC escalenoédrico)

ES 2 609 310 T3

Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que la Prueba 1, de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1, con la adición de PAA a la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes de la carbonatación con la cantidad enumerada en la Tabla 1.

Los resultados se dan en la Tabla 1.

5 Prueba 3 (Proceso de acuerdo con la invención para la producción de PCC escalenohédrico)

Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que la Prueba 1, de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1, con la adición del polímero P a la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes de la carbonatación en una cantidad enumerada en la Tabla 1.

10 El producto PCC final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso. Otros resultados se dan en la Tabla 1.

Prueba 4 (Proceso de referencia para la producción de PCC aragonítico)

15 Se agregaron 160 kg de óxido de calcio (origen: EE.UU.) a 1300 litros de agua corriente a 50°C, se mezclaron los contenidos del reactor bajo agitación continua durante 30 minutos. La suspensión resultante de hidróxido de calcio se diluyó con agua para obtener una suspensión que caracteriza un peso seco de hidróxido de sodio como se enumera en la Tabla 1.

Luego 1250 litros de suspensión de hidróxido de calcio se llevaron a una temperatura de 60°C y se dirigieron a un reactor de acero inoxidable cilíndrico de 1800 litros equipado con un agitador y sondas que monitorizan el pH y la conductividad de la suspensión así como también el contenido de CO_2 del gas de escape.

20 Antes de iniciar la carbonatación, se agregó semilla que promueve la estructura de aragonita a la suspensión de hidróxido de calcio.

25 Luego se burbujeó un gas de 4-8% en volumen de CO_2 en aire a través de la suspensión a una velocidad de 100 m^3/h bajo una agitación de suspensión entre 200 a 300 rpm durante 15 minutos, calculada desde el inicio de la introducción de dicho gas. Después de esto, la fracción de volumen del CO_2 en el gas se aumentó a 20-30% bajo las mismas condiciones hasta el final de la carbonatación. La sobrepresión de la carga del gas fue de 100-150 mbar, que corresponde a la presión hidrostática de la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el reactor.

Cuando el contenido de CO_2 en el gas de escape excedió el 6% en volumen, se agregó continuamente agua de dilución caliente en una cantidad enumerada en la Tabla 1, dentro del reactor para obtener la viscosidad enumerada en la Tabla 1.

30 Durante la carbonatación, la temperatura de la suspensión no se controló y se permitió que incrementara debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica.

Después de que se alcanza una conductividad mínima, se continuó gasificando durante otros 4 minutos y después se detuvo. El producto final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso con relación al peso del producto de PCC final.

35 El tiempo de carbonatación, que representa el tiempo transcurrido entre el inicio de la introducción del gas y el alcance de la conductividad mínima y otro producto y condiciones del proceso, se dan en la Tabla 1.

Prueba 5 (Proceso de acuerdo con la invención para la producción de PCC aragonítico)

Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que la Prueba 4, de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1, con la adición del polímero P al agua, posteriormente se agregó al óxido de calcio para formar la suspensión de hidróxido de calcio, en una cantidad enumerada en la Tabla 1.

40 El producto PCC final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso. Otros resultados se dan en la Tabla 1.

Prueba 6 (Proceso de acuerdo con la invención para la producción de PCC aragonítico)

45 Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que la Prueba 4, de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1, con la adición del polímero P a la suspensión de hidróxido de calcio antes del inicio de la carbonatación, en una cantidad enumerada en la Tabla 1.

ES 2 609 310 T3

El producto PCC final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso. Otros resultados se dan en la Tabla 1.

Prueba 7 (Proceso de acuerdo con la invención para la producción de PCC aragonítico)

- 5 Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que la Prueba 4, de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1, con la adición del polímero P a la suspensión de hidróxido de calcio antes del inicio de la carbonatación, en una cantidad enumerada en la Tabla 1.

El producto PCC final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso. Otros resultados se dan en la Tabla 1.

Prueba 8 (Proceso de acuerdo con la invención para la producción de PCC aragonítico)

- 10 Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que la Prueba 4, de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1 con la adición del polímero P a la suspensión de hidróxido de calcio antes del inicio de la carbonatación, en una cantidad enumerada en la Tabla 1.

El producto PCC final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso. Otros resultados se dan en la Tabla 1.

- 15 Prueba 9 (Proceso de referencia para la producción de PCC aragonítico)

Se agregaron 160 kg de óxido de calcio (origen: Austria) a 1300 litros de agua corriente a 50°C en un reactor agitado, los contenidos del reactor se mezclaron bajo agitación continua durante 30 minutos. La suspensión resultante de hidróxido de calcio se diluyó con agua para obtener una suspensión que caracteriza un peso seco de hidróxido de sodio que se enumera en la Tabla 1.

- 20 Luego 1250 litros de esta suspensión de hidróxido de calcio se llevaron a una temperatura de 60°C y se dirigió a un reactor de acero inoxidable cilíndrico de 1800 litros equipado con un agitador y sondas que monitorizan el pH y la conductividad de la suspensión así como también el contenido de CO₂ del gas de escape.

Antes de iniciar la carbonatación, se agregó una semilla que promueve la estructura de aragonita a la suspensión de hidróxido de calcio.

- 25 Luego se burbujeó un gas de 4-8% en volumen de CO₂ en aire a través de la suspensión con una velocidad de 100 m³/h bajo una agitación de la suspensión entre 200 y 300 rpm durante 15 minutos, calculado desde el inicio de la introducción del gas. Después de esto, la fracción de volumen del CO₂ en el gas se aumentó a 20-30% bajo las mismas condiciones hasta el final de la carbonatación. La sobrepresión de la carga del gas fue de 100-150 mbar, que corresponde a la presión hidrostática de la suspensión de Ca(OH)₂ en el reactor.

- 30 Cuando el contenido de CO₂ en el gas de escape excedió el 6% en volumen, se agregó continuamente agua caliente de dilución en una cantidad enumerada en la Tabla 1, dentro del reactor para obtener la viscosidad enumerada en la Tabla 1.

Durante la carbonatación, la temperatura de la suspensión no se controló y se permitió que incrementara debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica.

- 35 Después de que se alcanza la conductividad mínima, se continuó gasificando durante otros 4 minutos y después se detuvo. El producto final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso con relación al peso del producto final de PCC.

La Figura 1A y la Figura 1B (ampliación de la Figura 1A) muestran una imagen SEM del producto obtenido de la Prueba 9, que caracteriza la forma de aguja típica del polimorfo PCC aragonítico.

- 40 El tiempo de carbonatación, que representa el tiempo transcurrido entre el inicio de la introducción del gas y el alcance de la conductividad mínima y otro producto y condiciones del proceso, se dan en la Tabla 1.

Prueba 10 (Proceso de acuerdo con la invención para la producción de PCC aragonítico)

- 45 Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que la Prueba 9, de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1, con la adición del polímero P a la suspensión de hidróxido de calcio antes del inicio de la carbonatación, en una cantidad enumerada en la Tabla 1.

ES 2 609 310 T3

La Figura 2A y la Figura 2B (ampliada de la Figura 2A) muestran una imagen SEM del producto obtenido de la Prueba 10, que caracteriza la forma de aguja típica del polimorfo de PCC aragonítico.

El producto PCC final tuvo un contenido de cal residual menor de 6% en peso. Otros resultados se dan en la Tabla 1.

5 Prueba 11 (Proceso de la técnica previa para la producción de PCC aragonítico)

Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que la Prueba 9, de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 1, con la adición de PEG a la suspensión de hidróxido de calcio antes del inicio de la carbonatación, en una cantidad enumerada en la Tabla 1.

Los resultados se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

Prueba	Aditivo	Aditivo agregado en % en peso seco relacionado con el peso seco de Ca(OH)_2	Peso seco de Ca(OH)_2 en peso de suspensión (%)	Volumen de suspensión de Ca(OH)_2 (L)	Tiempo de carbonatación (min)	kg de peso seco de Ca(OH)_2	Peso teórico del PCC producido (kg)	Agua agregada para obtener viscosidad de suspensión de PCC deseado (L)	viscosidad de suspensión de PCC (mPas) (Brookfield DV II, 100 rpm, Spindle 2)	kg de suspensión de PCC final	kg de PCC producido seco/(tiempo de carbonatación (horas)*kg de suspensión de PCC)	Polimero de PCC	D_{50} (μm)	SSA BET (m^2/g)
1	ninguno	ninguno	13.2	1750	65	245	331	ninguno	23	1994	0.15	S-PCC	2.36	4.1
2	PAA	0.100	13.0	1750	74	242	327	ninguno	18	2070	0.13	S-PCC	2.32	4.5
3	Polimero P	0.075	13.2	1750	54	245	331	ninguno	15	2122	0.17	S-PCC	2.25	5.8
4	Ninguno	ninguno	12.8	1250	65	170	230	350	340	1853	0.11	A-PCC	1.48	10.3
5	Polimero P	0.075	13.3	1250	59	176	238	350	260	1711	0.14	A-PCC	1.80	8.5
6	Polimero P	0.075	12.8	1250	54	170	230	100	200	1584	0.16	A-PCC	1.80	9.4
7	Polimero P	0.150	13.2	1250	62	175	236	ninguno	299	1425	0.16	A-PCC	1.91	8.9

8	Polimer o P	0.200	12.9	1250	63	171	231	ninguno	255	1384	0.16	A-PCC	1.9 8	8.6
9	ningun o	ninguno	13.5	1250	66	179	242	450	220	1920	0.11	A-PCC	1.5 1	9.3
10	Polimer o P	0.100	13.6	1250	65	180	243	50	215	1492	0.15	A-PCC	1.9 5	8.4
11	PEG	0.100	13.1	1250	64	174	235	150	228	1656	0.13	A-PCC	1.9 8	9.1

En la Tabla anterior, la referencia "S-PCC" indica un PCC de polimorfo esencialmente escalenohédrico, que se determina de acuerdo con una imagen SEM del producto. La referencia "A-PCC" se refiere a un producto de PCC esencialmente aragonítico de acuerdo con las imágenes SEM.

- 5 Los resultados de la Tabla 1 claramente demuestran que solo el proceso de acuerdo con la presente invención lleva a una alta tasa de producción de PCC con relación al tiempo de carbonatación y el peso final de suspensión de PCC, sin comprometer la naturaleza del polimorfo de PCC u otras características del PCC, con relación al mismo proceso que se realiza en ausencia del polímero de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. - Proceso para preparar un carbonato de calcio precipitado (PCC) que comprende las siguientes etapas:

(i) proporcionar CaO, que opcionalmente está parcial o completamente apagada (en adelante "fuente de calcio");

(ii) proporcionar un gas que comprende CO₂;

5 (iii) poner en contacto dicha fuente de calcio de la etapa (i) y dicho gas que comprende CO₂ de la etapa (ii) en un entorno acuoso en un reactor, en una o más etapas;

(iv) obtener una suspensión que comprende PCC;

(v) opcionalmente concentrar dicha suspensión que comprende PCC de la etapa (iv);

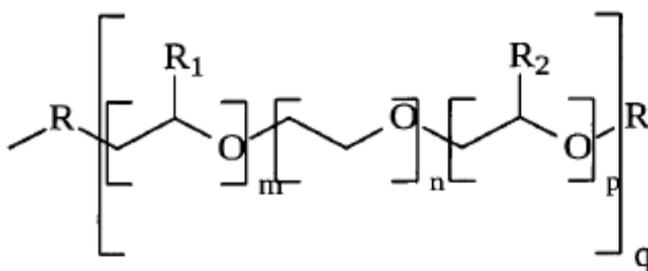
(vi) opcionalmente agregar aditivos de dispersión a la suspensión de la etapa (iv) y/o (v);

10 caracterizado porque:

- por lo menos un polímero que resulta de la polimerización de los siguientes monómeros, donde dichos monómeros están presentes en dicho polímero en el siguiente % de unidades de monómero relacionadas con las unidades de monómero totales que forman dicho polímero, está presente durante la etapa (iii):

15 a) desde 10% hasta 99%, preferiblemente desde 50% hasta 98%, más preferiblemente desde 80% hasta 97%, e incluso más preferiblemente desde 85% hasta 95%, de por lo menos un monómero que comprende un grupo vinilo que no comprende la Fórmula (I),

b) desde 1% hasta 90%, preferiblemente desde 2% hasta 50%, más preferiblemente desde 3% hasta 20%, e incluso más preferiblemente desde 5% hasta 15%, de por lo menos un monómero que comprende un grupo vinilo que tiene por lo menos un sustituyente que comprende la Fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que:

25 - m, n, p y q son números enteros que tienen un valor de menos de 150, y por lo menos uno de m, n, p y q tiene un valor de más de 0, de tal manera que $25 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferiblemente de tal manera que $50 \leq (m+n+p)q \leq 150$;

- R representa un grupo de enlace funcional seleccionado de éteres, ésteres o amidas,

- R₁ y R₂ son los mismos o diferentes, y representan hidrógeno o grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono,

- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1 a 40, preferiblemente 1 a 3, átomos de carbono, R' incluso es más preferiblemente un radical metilo o hidrógeno,

30 la suma de los porcentajes de unidad de monómero de los monómeros a) y b) es igual a 100%.

2. - Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho(s) monómero(s) (a) se seleccionan de entre monómeros aniónicos, tales como ácido acrílico, metacrílico o maleico, monómeros catiónicos tales como

ES 2 609 310 T3

acrilamida, metacrilamida, monómeros neutros tales como ésteres de ácido acrílico, metacrílico o maleico, o mezclas de los mismos.

3. - Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dicho(s) monómero(s) (a) son una mezcla de monómero(s) aniónico y neutro.

5 4. - Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la relación de unidad de monómero de monómeros aniónicos: monómeros neutros es desde 8:1 hasta 12:1, y aún más preferiblemente de 10:1.

5. - Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la relación de unidad de monómero de monómeros aniónicos: monómeros neutros es desde 50:50 hasta 2/1.

10 6. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque dicho(s) monómero(s) (a) son una mezcla de monómero(s) aniónico y neutro seleccionados de entre ácidos acrílicos y/o metacrílicos y ésteres de los mismos.

15 7. - Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dichos monómero(s) catiónico(s) se seleccionan de entre ésteres (met)acrílicos catiónicos, y preferiblemente desde entre sales de cloruro y/o sulfato de uno o más de los siguientes: [2-(metacriloiloxi)etil]trimetil amonio, [3-acrilamido)propil]trimetilamonio, dimetil dialil amonio, [3-(metacrilamido)propil]trimetilamonio.

8. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho(s) monómero(s) (b) caracterizan adicionalmente sustituyentes que no comprenden la Fórmula (I) seleccionados de uno o más de los siguientes grupos funcionales: alquilo, arilo, éster de alquilo, hidrógeno, amida de alquilo, carboxilo y alilo, y preferiblemente caracteriza por lo menos un sustituyente metilo.

20 9. - Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque dicho(s) monómero(s) (b) caracterizan un grupo metilo en posición trans relacionada con dicho sustituyente que comprende la Fórmula (I) en la que dicho enlace de grupo funcional es un éster.

10. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho(s) monómero(s) (b) tienen al menos un sustituyente que consiste de la Fórmula (I).

25 11. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho polímero se agrega en una cantidad total de 0.01% a 0.5%, preferiblemente 0.05% a 0.2% en peso seco con relación al peso seco de PCC obtenido en la etapa (iv).

12. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho polímero caracteriza una viscosidad intrínseca de menos de o igual a 100 ml/g.

30 13. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dicho polímero se fracciona en dosis agregada durante un tiempo antes de y/o durante la etapa (iii).

14. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque dicho polímero se agrega durante más de una de las etapas (i), (ii) y (iii).

35 15. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque 20%, preferiblemente 50%, más preferiblemente 80%, y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero se agrega antes de alcanzar una viscosidad máxima de entorno acuoso durante la etapa (iii).

40 16. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque 20%, preferiblemente 50%, más preferiblemente 80%, y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero se agrega antes de alcanzar una caída de conductividad de entorno acuoso asociada con una pendiente de punto de inflexión de curva de conductividad de más de 45° durante la etapa (iii).

17. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque 20%, preferiblemente 50%, más preferiblemente 80%, y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero se agrega antes de alcanzar un valor de pH de menos de 7.2 durante la etapa (iii).

45 18. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque 20%, preferiblemente 50%, más preferiblemente 80%, y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero se agrega antes de la etapa (iii).

ES 2 609 310 T3

19. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque dicho CaO de la etapa (i) se apaga parcial o completamente mediante de adición de agua de apagado para formar una suspensión de cal apagada antes de la etapa (iii).
- 5 20. - Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque 20%, preferiblemente 50%, más preferiblemente 80%, y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero se agrega a dicha agua de apagado.
21. - Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque 20%, preferiblemente 50%, más preferiblemente 80%, y aún más preferiblemente 100% en peso del polímero se agrega a dicha suspensión de cal apagada antes de la etapa (iii).
- 10 22. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque dicho burbujeo se realiza hasta que cae la conductividad del entorno acuoso.
23. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque dicho burbujeo se realiza hasta que se alcanza un de 7.5 en el entorno acuoso, y preferiblemente de 7.2.
- 15 24. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque se proporciona dicho gas que comprende CO₂ en una sobrepresión de por lo menos 0.1, preferiblemente de por lo menos 0.2, más preferiblemente de por lo menos 0.3, incluso más preferiblemente de por lo menos 0.4 y aún más preferiblemente de por lo menos 0.6 bar con relación a la presión en dicho reactor.
25. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque la suspensión que comprende PCC de la etapa (iv) se concentra mediante concentración mecánica y/o térmica.
- 20 26. - Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque se seca dicho PCC de la etapa (iv).

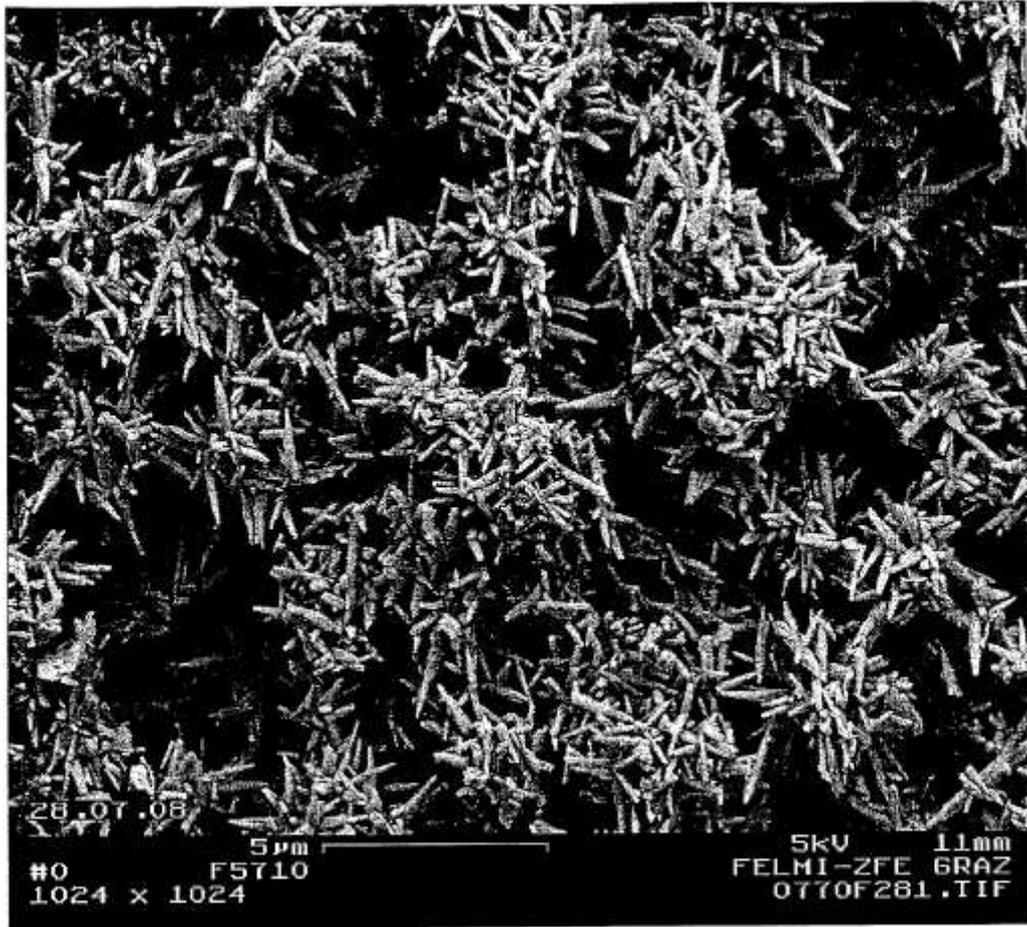


Fig. 1A



Fig. 1B

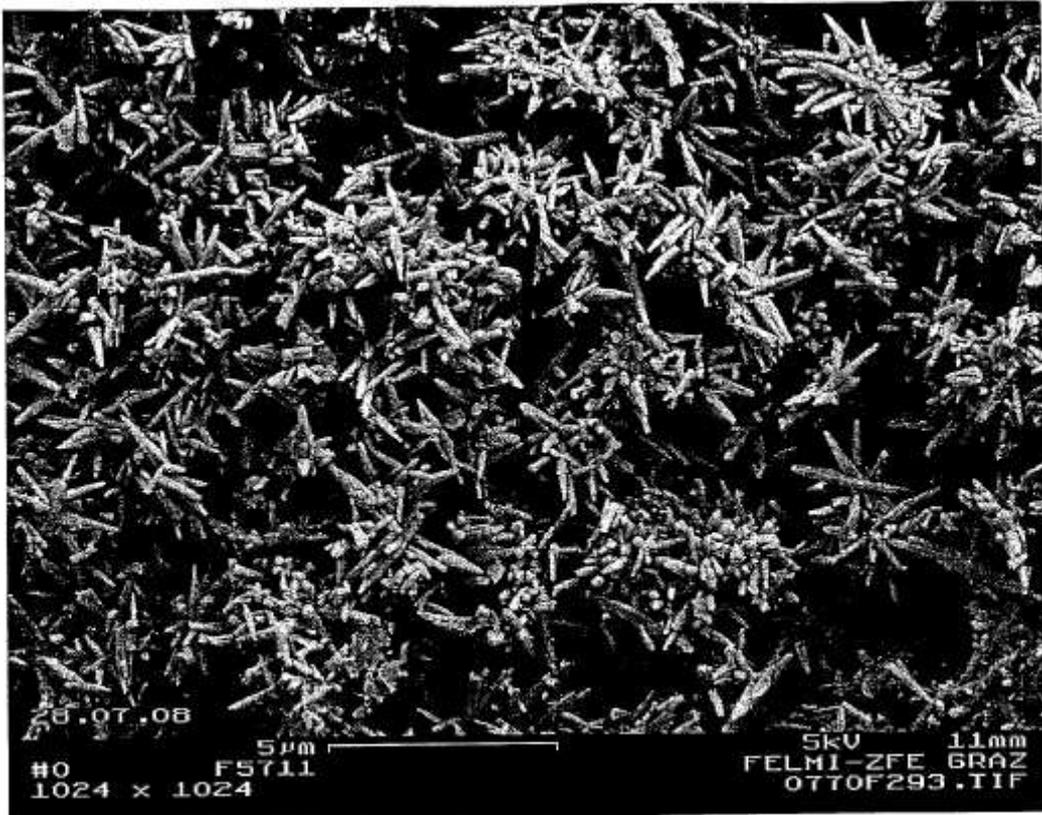


Fig. 2A

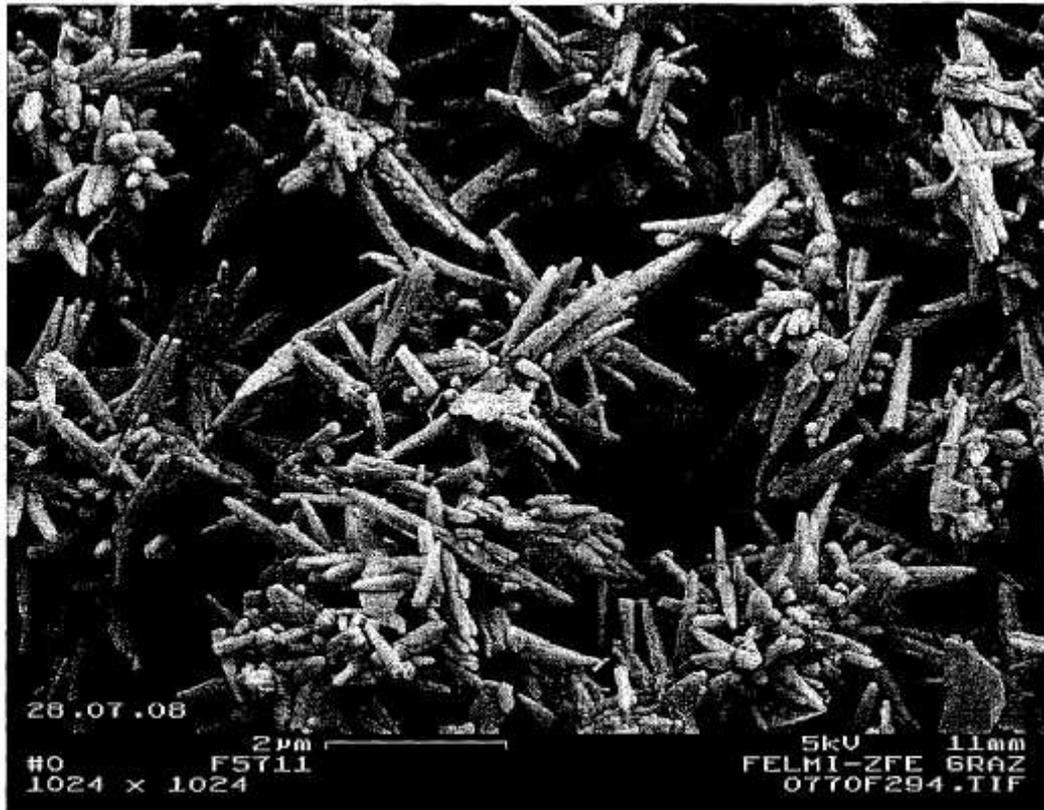


Fig. 2B