

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 303**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2015** **E 15157025 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017** **EP 3061729**

54 Título: **PCC de alto contenido en sólidos con aditivo catiónico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MAURER, MARC;
SPIEGEL, HOLGER y
JACQUEMET, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

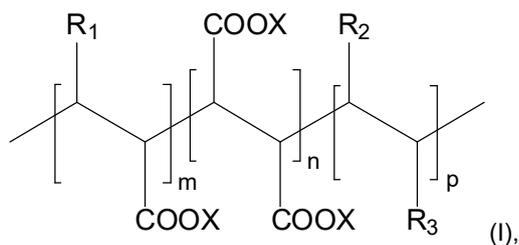
ES 2 660 303 T3

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

PCC de alto contenido en sólidos con aditivo catiónico

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado, a una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado y un carbonato de calcio precipitado obtenidos a través de dicho proceso, a un proceso que comprende el carbonato de calcio precipitado y a su uso.
- 10 El carbonato de calcio es uno de los aditivos más utilizados en las industrias del papel, pintura y plásticos. Mientras que el carbonato de calcio molido de origen natural (GCC) se utiliza generalmente como carga en muchas aplicaciones, el carbonato de calcio precipitado (PCC) fabricado sintéticamente se puede hacer a medida por lo que respecta a su morfología y tamaño de partícula lo que da cabida a que estos materiales cumplan funciones adicionales.
- 15 Los procesos de producción de PCC conocidos comúnmente que incluyen las etapas de apagado de la cal viva con agua y, posteriormente, la precipitación del carbonato de calcio haciendo pasar dióxido de carbono a través de la suspensión de hidróxido de calcio resultante, producen sólo suspensiones de PCC con bajo contenido de sólidos. Por lo tanto, estos procesos comprenden normalmente una etapa posterior de concentración de sólidos con el fin de obtener una suspensión de PCC más concentrada, por ejemplo, para el transporte de la suspensión de PCC. Sin embargo, dichas etapas de concentración de sólidos adicionales consumen energía y son sumamente costosas y requieren equipos, tales como una centrífuga, que es cara y necesita un gran mantenimiento. Además, los procesos mecánicos de deshidratación que utilizan las centrifugas pueden destruir la estructura del PCC formado, por ejemplo, en el caso de PCC escalenoédrico en racimo.
- 20 El documento WO 2011/121065 A1 divulga un proceso para preparar PCC que comprende entre otras cosas la etapa de preparación de una suspensión acuosa de semillas de PCC mediante la carbonatación de una suspensión de hidróxido de calcio en presencia de hidróxido de estroncio. En el documento EP 2 537 900 A1, se describe un proceso para producir PCC, donde la velocidad de adición de la suspensión de carbonato cálcico al recipiente de reacción es tal que se mantiene una cierta conductividad eléctrica en el recipiente de reacción.
- 25 El documento US 2011/158890 A1 describe un método para la fabricación de PCC que implica el uso de un polímero peine, con el que se reduce el tiempo de carbonatación del PCC. En el documento EP 0 313 483 A1, se describe un agente de molienda para la molienda de cal gruesa. El documento EP 2 447 213 A1 se refiere a la producción de PCC de alta pureza que implica la etapa de apagado de la cal con una solución acuosa de cloruro de amonio.
- 30 El documento WO 2013/142473 A1 se refiere a un proceso que comprende las etapas de preparación de cal viva de apagado para obtener cal apagada y la carbonatación de la cal apagada, sin agitación, sin enfriamiento previo en un intercambiador de calor y en ausencia de cualquier aditivo, con gas de dióxido de carbono para producir PCC. En las Patentes de los Estados Unidos N° 6294143, 5232678 y 5558850, se divulgan procesos de producción de PCC, que incluyen los aditivos y, en el documento JP 2008/074629 A, se describe un método para producir cal apagada mediante el apagado de la cal con un polímero que tiene grupos aniónicos. El documento EP 0 844 213 A1 divulga un método para producir un precipitado de un compuesto de metal alcalinotérreo que implica el uso de un agente dispersante.
- 35 El documento WO 2010/018432 A1 divulga un proceso para preparar carbonato de calcio precipitado implementando una baja carga de acrilato y/o polímeros que contienen maleinato. En el documento WO 2005/000742 A1, se divulga un proceso para producir carbonato de calcio precipitado laminado que implica la etapa de agregar un poliacrilato a una suspensión de hidróxido de calcio antes de la finalización de la carbonatación. El documento WO 2004/106236 A1 se refiere a un proceso para producir carbonato de calcio precipitado laminado que implica la etapa de adición de un aditivo de fosfato condensado seco a una suspensión de hidróxido de calcio antes de la finalización de la carbonatación.
- 40 El documento WO 2010/018432 A1 divulga un proceso para preparar carbonato de calcio precipitado implementando una baja carga de acrilato y/o polímeros que contienen maleinato. En el documento WO 2005/000742 A1, se divulga un proceso para producir carbonato de calcio precipitado laminado que implica la etapa de agregar un poliacrilato a una suspensión de hidróxido de calcio antes de la finalización de la carbonatación. El documento WO 2004/106236 A1 se refiere a un proceso para producir carbonato de calcio precipitado laminado que implica la etapa de adición de un aditivo de fosfato condensado seco a una suspensión de hidróxido de calcio antes de la finalización de la carbonatación.
- 45 Por otra parte, se sabe además, por la solicitud no publicada EP 14 166 751.9 de los solicitantes, que se puede preparar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado por carbonatación de una lechada de cal, que se ha obtenido mezclando agua, un material que contiene óxido de calcio, al menos un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular P_M en el intervalo de 200 a 6.500 g/mol y al menos un aditivo de apagado, donde el material que contiene óxido de calcio y el agua se mezclan en una relación en peso de 1: 2,5 a 1: 6. El al menos un polímero soluble en agua tiene la estructura química de fórmula (I)
- 50
- 55



donde n, m y p son números enteros y al menos uno entre n, m, o p es mayor que cero y n + m + p es inferior o igual a 70,

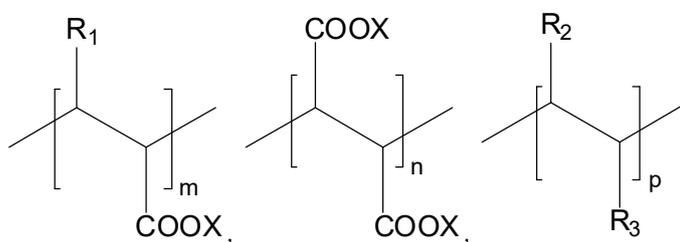
R₁ es H o CH₃,

R₂ es H o CH₃;

R₃ es -C(=O)-O-R₄ o -C(=O)-NH-R₄, donde R₄ es un grupo alquilo C₁ a C₂₀, un grupo cicloalquilo C₃ a C₂₀ y/o un grupo arilo C₆ a C₃₀, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos sulfonato y donde el grupo cicloalquilo y/o el grupo arilo comprende un anillo o varios anillos, que están unidos entre sí, y

X es H y/o M, donde M es Na, K, Li, Mg, y/o Ca, y

donde las unidades estructurales



están dispuestas al azar, con regularidad y/o en bloques.

Asimismo, se conoce un método para preparar carbonato de calcio utilizando aditivos y agentes de precipitación por la patente coreana KR 100958593 B1. El método comprende una etapa de elución de adición, en un recipiente equipado con un agitador, de un subproducto a base de cal que comprende la escoria de la fabricación del acero o cal viva (CaO) en polvo, agua en una relación de 20 a 50 l por cada 60 a 100 g del subproducto a base de cal, al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en trimetafosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, policarbonato de sodio, policarbonato de amonio, policarboxilato de sodio, ácido fórmico, ácido succínico, éster de ácido graso de sacarosa, citrato de sodio, citrato de amonio y cloruro de amonio en una cantidad de 0,01 a 10,0 partes en peso por cada 100 partes en peso del subproducto a base de cal y al menos un agente de precipitación seleccionado del grupo que consiste en un agente de precipitación catiónico, un agente de precipitación aniónico y un agente de precipitación no iónico en una cantidad de 0,01 a 3,0 partes en peso por cada 100 partes en peso del subproducto a base de cal y llevar a cabo el mezclado para eluir los iones de calcio; una etapa de precipitación de reposo de la mezcla resultante durante un período de tiempo predeterminado una vez finalizado el mezclado del subproducto a base de cal, el agua, el aditivo y el agente precipitante en la etapa de elución para hacer precipitar el subproducto a base de cal; una etapa de carbonatación para separar un eluato sobrenadante transparente una vez finalizada la etapa de precipitación y, a continuación, alimentación de dióxido de carbono en el eluato para causar una reacción hasta que el eluato se encuentra a pH 9; y una etapa de recolección de carbonato de calcio de recolección de carbonato de calcio precipitado en la fracción pesada una vez finalizada la etapa de carbonatación.

Sin embargo, dichos métodos tienen el inconveniente de que ha de añadirse al material que comprende óxido de calcio un aditivo en combinación con un agente de precipitación. Además, especialmente en la patente coreana KR 100958593 B1, se describe que la mezcla obtenida se separa en una porción de la fracción pesada precipitada y un eluato sobrenadante transparente. La carbonatación y la precipitación resultante de carbonato de calcio entonces sólo se llevan a cabo en el eluato sobrenadante transparente obtenido con el fin de obtener un producto de carbonato de calcio que comprende menos impurezas. Por lo tanto, dicho método requiere etapas de separación adicionales que permitan una separación de la fase sólida y líquida durante el procesamiento, lo que se traduce en una producción de carbonato de calcio precipitado que consume más tiempo y más costes. Además, hay que señalar que el agente de precipitación se utiliza en dicho método para adsorber la suspensión suspendida en agua para coagular y hacer precipitar la suspensión por reticulación, lo que permite una rápida separación sólido-líquido. Sin embargo, dada la separación de fases líquida y sólida a continuación y la carbonatación de la fase líquida únicamente, es decir, el eluato sobrenadante transparente, el agente de precipitación no está presente en la etapa de carbonatación y, por lo tanto, no se utiliza para la siguiente precipitación de carbonato de calcio.

En vista de lo anterior, existe una continua necesidad de contar con procesos que proporcionen carbonato de calcio precipitado y especialmente aquellos que permiten la producción directa de suspensiones de PCC con un alto

contenido de sólidos sin una separación adicional o etapa de concentración.

En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir una suspensión de PCC con un alto contenido de sólidos a una viscosidad aceptable. También es deseable que dicho proceso no requiera ninguna etapa de concentración mecánica o térmica durante el procesamiento. También es deseable que dicho proceso no requiera ninguna etapa de separación durante el procesamiento, especialmente antes de carbonatar la lechada de cal. También es deseable que dicho proceso no afecte a la cinética de la etapa de carbonatación de una manera negativa y/o no perjudique la estructura cristalográfica del PCC.

Éstos y otros objetos se resuelven con la presente invención, tal como se define en el presente documento en las reivindicaciones independientes.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado, comprendiendo el proceso las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar al menos un polímero catiónico que comprende unidades monoméricas que son un compuesto de amonio,
- iii) preparar una lechada de cal mezclando agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) para obtener una lechada de cal, donde se mezclan el material que contiene óxido de calcio y el agua en una relación en peso de 1: 1 a 1:12 y
- iv) la carbonatación de la lechada de cal obtenida en la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado que se puede obtener a través del proceso de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con otro aspecto más aún, la presente invención proporciona un carbonato de calcio precipitado que se puede obtener a través del proceso de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con un aspecto más, se proporciona un producto que comprende el carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención, preferentemente el producto es un papel, un producto de papel, una tinta, una pintura, un recubrimiento, un plástico, una composición de polímero, un adhesivo, un producto de construcción, un producto alimentario, un producto agrícola, un producto cosmético o un producto farmacéutico.

De acuerdo con otro aspecto más incluso, se proporciona un uso de la suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención y/o el carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de papel, plásticos, composiciones de polímeros, pintura, recubrimientos, hormigón, cosmética, productos farmacéuticos y/o agricultura.

Las ventajas de la realización de la presente invención se definen en las correspondientes reivindicaciones secundarias.

De acuerdo con una realización, la etapa iii) comprende las etapas de

- a1) mezclar el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) con agua y a2) agregar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) a la mezcla de la etapa a1);
- b1) mezclar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) y
- b2) agregar agua a la mezcla de la etapa b1);
- c) mezclar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) y agua simultáneamente.

De acuerdo con otra realización, el proceso comprende además la etapa v) de agregar al menos un aditivo de apagado a la etapa iii) del proceso, preferentemente el al menos un aditivo de apagado se selecciona del grupo que consiste en ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, alcoholes de azúcares, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, gluconatos, fosfonatos, lignosulfonatos y sus mezclas.

De acuerdo con otra realización más aún, la lechada de cal obtenida en la etapa iii) tiene una viscosidad Brookfield de 1 a 1 000 mPa.s a 25 °C, preferentemente de 5 y 800 mPa.s a 25 °C y preferentemente sobre todo des 10 y 500 mPa.s a 25 °C; y/o la suspensión de PCC obtenida en la etapa iv) tiene una viscosidad Brookfield inferior o igual a 1 600 mPa.s a 25 °C, más preferentemente inferior o igual a 1 500 mPa.s a 25 °C y preferentemente sobre todo inferior o igual a 1 400 mPa.s a 25 °C.

De acuerdo con una realización, la suspensión de PCC obtenida en la etapa iv) tiene un contenido de sólidos de el al menos 15 % en peso, preferentemente de 15 a 70 % en peso, más preferentemente de 19 a 60 % en peso, incluso

más preferentemente de 21 a 50 % en peso y preferentemente sobre todo de 24 a 42 % en peso, sobre la base del peso total de la suspensión.

5 De acuerdo con otra realización, la temperatura del agua, que se utiliza en la etapa iii) de mezclado, se ajusta para estar en el intervalo de más de 0 °C y menos de 100 °C, preferentemente de 1 °C a 75 °C, más preferentemente de 2 °C a 70 °C, incluso más preferentemente de 30 °C a 65 °C y preferentemente sobre todo de 35 a 55 °C; y/o la temperatura de la lechada de cal obtenida en la etapa iii), que se emplea en la etapa iv), se ajusta para estar en el intervalo de 20 °C a 60 °C y preferentemente de 30 °C a 50 °C .

10 De acuerdo con otra realización más, el al menos un polímero catiónico que comprende unidades de monómero que es un compuesto de amonio cuaternizado es una amina polimérica. De acuerdo con una realización, preferentemente, el al menos un polímero catiónico es

15 a) un homopolímero a base de unidades monoméricas seleccionado del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS),

20 b) un copolímero basado en las unidades de co-monómero y monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS),

25 c) un copolímero a base de unidades monoméricas seleccionado del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS) y las unidades de comonómero seleccionadas entre ácido acrílico y ácido metacrílico.

30 De acuerdo con otra realización, el al menos un polímero catiónico tiene una viscosidad específica en el intervalo de 1,2 a 15,0, preferentemente de 1,4 a 13,0, más preferentemente de 1,5 a 11,0 y preferentemente sobre todo de 1,65 a 10,0; y/o tiene una densidad de carga positiva en el intervalo de > 0 µVal/g a +15 µVal/g, más preferentemente en el intervalo de +1 µVal/g a +10 µVal/g y preferentemente sobre todo en el intervalo de +1 µVal/g a +7 µVal/g.

35 De acuerdo con otra realización más aún, el proceso comprende además la etapa vi) de la separación del carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida en la etapa iv).

40 Debe entenderse que para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen el significado siguiente:

45 Un "material que contiene óxido de calcio" en el sentido de la presente invención puede ser un mineral o un material sintético que tiene un contenido de óxido de calcio de al menos 50 % en peso, preferentemente, 75 % en peso, más preferentemente 90 % en peso y preferentemente sobre todo 95 % en peso, sobre la base del peso total del material que contiene óxido de calcio. Para el propósito de la presente invención, un "material mineral" es una sustancia sólida que tiene una composición química inorgánica definida y estructura amorfa y/o cristalina característica.

50 "Carbonato de calcio molido" (GCC) en el sentido de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol o creta y que se procesa a través de un tratamiento en húmedo y/o seco, tal como la molienda, cribado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador.

En el presente documento, el "tamaño de partícula" de carbonato de calcio precipitado u otros materiales en partículas se describe por su distribución de tamaños de partículas. El valor d_x representa el diámetro relativo al cual x % en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula en el que en un 20 % en peso de todas las partículas son más pequeñas y el valor d_{98} es el tamaño de partícula en el que en un 98 % en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{98} también se designa como "límite superior". El valor d_{50} es, por lo tanto, la mediana del tamaño de partícula en peso, es decir, 50 % en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención se especifica el tamaño de partícula como la mediana del tamaño de partícula en peso d_{50} a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor de la mediana del tamaño de partícula en peso d_{50} o el valor de tamaño de partícula de límite superior d_{98} se puede utilizar un dispositivo Sedigraph 5100 o 5120 de la empresa Micromeritics, Estados Unidos.

"Carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido por precipitación después de una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente de carbonato y calcio en el agua. Además, el carbonato de calcio precipitado también puede ser el producto de la introducción de calcio y sales de carbonato, cloruro de calcio y carbonato de sodio por ejemplo, en un entorno acuoso. PCC puede ser vaterita, calcita o aragonita. Los PCC se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2 447 213 A1, EP 2 524 898 A1, EP 2 371 766 A. Una "suspensión" o "suspensión espesa" en el sentido de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua y, opcionalmente, otros aditivos y por lo general contiene grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscoso y puede ser de mayor densidad que el líquido del cual se forma.

Para el propósito de la presente invención, el "contenido de sólidos" de una composición líquida, tal como una suspensión o suspensión espesa es una medida de la cantidad de material que queda una vez que se ha evaporado todo el solvente o el agua.

El término "polímero catiónico" en el sentido de la presente invención se refiere a un polímero que tiene una carga global positiva. Por lo tanto, no se excluye la presencia de unidades monoméricas aniónicas, siempre y cuando todavía existan unidades monoméricas catiónicas suficientes que proporcionen una carga global positiva. Asimismo, se puede tratar el polímero catiónico además, por ejemplo, con un agente de neutralización, para obtener un polímero parcial o totalmente neutralizado. Por lo tanto, debe señalarse que el término "polímero catiónico" se refiere al polímero de base, es decir, el polímero antes de que se trate adicionalmente con un agente de neutralización.

Un "área de superficie específica BET" (SSA) en el sentido de la presente invención se define como el área superficial de las partículas de carbonato de calcio precipitado dividida por la masa de partículas de PCC. Tal como se utiliza en el documento el área de superficie específica se mide por adsorción utilizando la isoterma BET (ISO 9277: 1995) y se especifica en m^2/g .

En el sentido de la presente invención, "estable en una suspensión acuosa que tiene un pH de 12 y una temperatura de 95 °C" significa que el polímero mantiene sus propiedades físicas y la estructura química cuando se agrega a una suspensión acuosa que tiene un pH de 12 y una temperatura de 95 °C. Por ejemplo, el polímero mantiene sus cualidades dispersantes y no se despolimeriza o degrada en dichas condiciones.

Para el propósito de la presente invención, el término "viscosidad" o "viscosidad Brookfield" se refiere a la viscosidad Brookfield. La viscosidad Brookfield para este propósito se mide con un viscosímetro Brookfield (Tipo RVT) a 25 °C \pm 1 °C a 100 rpm utilizando un husillo apropiado y se especifica en mPa·s.

A menos que se especifique lo contrario, el término "secado" se refiere a un proceso en virtud del cual se extrae al menos una porción de agua de un material que se pretende secar, de modo que se alcanza un peso constante del material "secado" obtenido a 120°C. Por otra parte, un material "secado" se puede definir además por su contenido total de humedad que, a menos que se especifique lo contrario, es inferior o igual a 1,0 % en peso, preferentemente inferior o igual a 0,5 % en peso, más preferentemente menos o igual a 0,2 % en peso y preferentemente sobre todo entre 0,03 y 0,07 % en peso, sobre la base del peso total del material seco.

El "contenido de humedad total" de un material se refiere al porcentaje de humedad (es decir, agua), que puede ser desorbido de una muestra tras el calentamiento a 220 °C.

Cuando se utiliza el término "que comprende" en la presente descripción y las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, el término "que consiste en" se considera una realización preferente de la expresión "que comprende". Si en lo sucesivo se define un grupo por comprender al menos un cierto número de realizaciones, debe entenderse también que describe un grupo, que consiste sólo preferentemente en dichas realizaciones.

Cuando se utiliza un artículo indefinido o definido para referirse a un sustantivo singular, por ejemplo, "un", "uno/a" o "el/la", incluye un plural de ese sustantivo a menos que se especifique algo diferente.

Los términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se utilizan indistintamente. Esto significa por ejemplo que, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término "obtenido" no tiene el sentido de indicar por ejemplo realización que debe obtenerse una realización, por ejemplo, a través de la secuencia de etapas que siguen el término "obtenido" aunque dicha interpretación limitada queda incluida siempre en los términos "obtenido" o "definido" como realización preferente.

El proceso de la invención para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado comprende las etapas del proceso para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado que comprende las etapas de i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio, ii) proporcionar al menos un polímero catiónico, iii) preparar una lechada de cal mezclando agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero una catiónico de la etapa ii) para obtener una lechada de cal y iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado. En la etapa iii) del proceso, se mezclan el material que contiene óxido de calcio y el agua en una relación en peso de 1: 1 a 1:12.

A continuación, se expondrán detalles y realizaciones preferentes del proceso de la invención con más detalle. Debe entenderse que estos detalles técnicos y realizaciones también se aplican al uso inventivo, así como a los productos de la invención y su uso.

Caracterización de la etapa i): provisión de un material que contiene óxido de calcio

De acuerdo con la etapa i) del proceso de la presente invención, se proporciona un material que contiene óxido de calcio.

El material que contiene óxido de calcio de la etapa i) se puede obtener por calcinación de un material que contiene carbonato de calcio. La calcinación es un proceso de tratamiento térmico que se aplica a materiales que contienen carbonato de calcio con el fin de provocar una descomposición térmica que tiene como resultado la formación de óxido de calcio y dióxido de carbono gaseoso. Los materiales que contienen carbonato de calcio que se pueden utilizar en dicho proceso de calcinación son los seleccionados del grupo que comprende los carbonatos de calcio precipitados; minerales que contienen carbonato de calcio natural, tales como mármol, piedra caliza y creta y minerales de carbonatos alcalinotérricos mixtos que comprenden carbonato de calcio, tales como dolomita o fracciones ricas en carbonato de calcio de otras fuentes. También es posible someter un carbonato de calcio que contiene material residual a un proceso de calcinación con el fin de obtener un material que contiene óxido de calcio.

El carbonato de calcio se descompone a aproximadamente 1.000 °C en óxido de calcio (comúnmente conocido como cal viva). La etapa de calcinación se puede llevar a cabo en condiciones y con equipos perfectamente conocidos entre las personas expertas en la técnica. Generalmente, la calcinación se puede llevar a cabo en hornos o reactores (a veces referidos como calderas) de varios diseños, incluyendo hornos de cuba, hornos rotatorios, hornos de soleras múltiples y reactores de lecho fluidizado.

El final de la reacción de calcinación se puede determinar, por ejemplo, controlando el cambio de densidad, el contenido de carbonato residual, por ejemplo, por difracción de rayos X, o la reactividad de apagado a través de los métodos habituales.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) se obtiene por calcinación de un material que contiene carbonato de calcio, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en carbonato de calcio precipitado, minerales de carbonato de calcio naturales, tales como mármol, piedra caliza y creta, minerales de carbonatos alcalinotérricos mixtos que comprenden carbonato de calcio, tales como dolomita y mezclas de los mismos.

Por razones de eficiencia, preferentemente el material que contiene óxido de calcio tiene un contenido mínimo de óxido de calcio de al menos 75 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso y preferentemente sobre todo 95 % en peso, sobre la base del peso total del material que contiene óxido de calcio. De acuerdo con una realización, el material que contiene óxido de calcio consiste en óxido de calcio.

El material que contiene óxido de calcio puede consistir en un solo tipo de material que contiene óxido de calcio. Alternativamente, el material que contiene óxido de calcio puede consistir en una mezcla de dos o más tipos de materiales que contienen óxido de calcio.

El material que contiene óxido de calcio se puede utilizar en el proceso de la invención en su forma original, es decir, como una materia prima, por ejemplo, en forma de trozos más pequeños y más grandes. Alternativamente, el material que contiene óxido de calcio se puede moler antes de su uso. De acuerdo con una realización de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio se encuentra en forma de partículas que tienen una mediana del tamaño de partícula en peso d_{50} de 0,1 a 1.000 μm y, preferentemente de 1 a 500 μm .

Caracterización de la etapa ii): provisión de al menos un polímero catiónico

De acuerdo con la etapa ii) del proceso de la presente invención, se proporciona al menos un polímero catiónico.

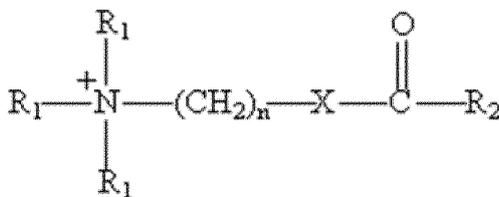
5 La expresión " al menos un" polímero catiónico en el sentido de la presente invención significa que el polímero catiónico comprende preferentemente consiste en, uno o más polímero(s) catiónico(s).

10 En una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico comprende, preferentemente consiste en, un polímero catiónico. Alternativamente, el al menos un polímero catiónico comprende, preferentemente consiste en, dos o más polímeros catiónicos. Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico comprende, preferentemente consiste en, dos polímeros catiónicos.

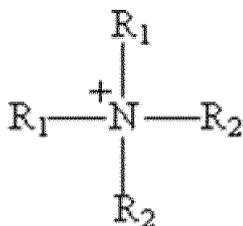
Preferentemente, el al menos un polímero catiónico comprende, preferentemente consiste en, un polímero catiónico.

15 Se prefiere que el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) sea una amina polimérica. Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un compuesto de amonio cuaternario. Por lo tanto, se aprecia que el al menos un polímero catiónico comprende, preferentemente consiste en, unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternario.

20 En una realización, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) comprende, preferentemente consiste en, unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternario de la estructura química de fórmula (Ia) o (Ib)



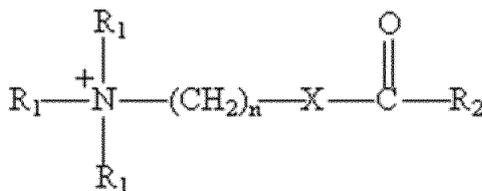
25 (Ia)



(Ib)

30 donde R₁ es un grupo alquilo C₁ a C₁₈;
n es un número entero en el intervalo de 1 a 6;
X es O o NH; y
R₂ es un grupo alquenilo C₂ a C₁₀.

35 En una realización, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) comprende, preferentemente consiste en, unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternario de la estructura química de fórmula (Ia)



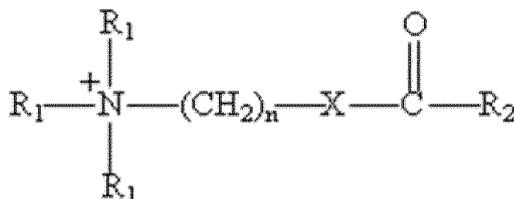
40 (Ia)

45 donde R₁ es un grupo alquilo C₁ a C₆;
n es un número entero en el intervalo de 1 a 4;
X es O o NH; y
R₂ es un grupo alquenilo C₂ a C₆, tal como un vinilo, un propenilo, un isopropenilo, un butenilo, un pentenilo o un

grupo hexenilo.

Preferentemente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) comprende, preferentemente consiste en, unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternario de la estructura química de fórmula (Ia)

5



(Ia)

10 donde R₁ es un grupo alquilo C₁ o C₂, más preferentemente un grupo metilo;

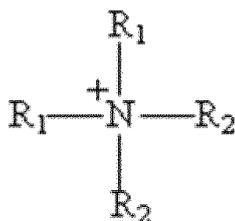
n es un número entero en el intervalo de 2 a 4;

X es O o NH; y

R₂ es un grupo alqueno C₂ a C₄, tal como un vinilo, un propenilo, un isopropenilo o un grupo butenilo, más preferentemente un grupo vinilo o isopropenilo.

15

En una realización alternativa, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) comprende, preferentemente consiste en, unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternario de la estructura química de fórmula (Ib)



(Ib)

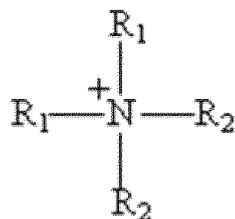
20

25 donde R₁ es un grupo alquilo C₁ a C₆; y

R₂ es un grupo alqueno C₂ a C₆, tal como un vinilo, un propenilo, un isopropenilo, un butenilo, un pentenilo o un grupo hexenilo.

25

Preferentemente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) comprende, preferentemente consiste en, unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternario de la estructura química de fórmula (Ib),



(Ib)

30

35 donde R₁ es un grupo alquilo C₁ o C₂, más preferentemente un grupo metilo; y

R₂ es un grupo alqueno C₂ a C₄ tal como un grupo vinilo, propenilo, isopropenilo o butenilo, preferentemente un grupo propenilo.

35

Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) comprende, preferentemente consiste en, las unidades monoméricas seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC),

40

45

metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS).

En una realización alternativa, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) incluye monómeros seleccionados entre acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilamino propilmetacrilamida y sus sales de amonio cuaternario sulfato de dimetilo o cloruro de metilo, dimetilaminoetilacrilato y su sal de cloruro de metilo, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio y su forma de amina no cuaternizada, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y su forma de amina no cuaternizada y dimetilamina y epíclorhidrina.

Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un homopolímero a base de unidades de monómero seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS).

Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un homopolímero seleccionado entre poli(cloruro de dialildimetilamonio) (pDADMAC) y poli(cloruro de 2-metacriloxietiltrimetilamonio) (pMADQUAT).

Se aprecia que la expresión homopolímero que se utiliza en la presente invención se refiere a un polímero catiónico que consiste sustancialmente, es decir, constituye al menos 99,5 % en peso, sobre la base del peso total del polímero catiónico, preferentemente al menos 99,6 % en peso, más preferentemente al menos 99,8 % en peso, de un tipo de unidades monoméricas. En una realización de la presente invención, sólo un tipo de unidades monoméricas es detectable en el al menos un polímero catiónico.

En una realización alternativa, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero, preferentemente un copolímero aleatorio o un copolímero en bloque.

Si el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero, el contenido de comonómero en el copolímero es con preferencia relativamente alto, es decir, $\leq 50,0$ % en peso, sobre la base del peso total del copolímero. En una realización de la presente invención, el contenido de comonómero oscila preferentemente entre 5,0 y 50,0 % en peso, más preferentemente entre 10,0 % en peso y 50,0 % en peso, incluso más preferentemente entre 20,0 % en peso y 50,0 % en peso y preferentemente sobre todo entre 30,0 % en peso y 50,0 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero. Por ejemplo, el contenido de comonómero es de aproximadamente 30,0 % en peso o aproximadamente 50,0 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero.

En una realización, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero a base de unidades de monómero y comonómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS).

Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero a base de unidades de monómero seleccionadas entre cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT) y unidades de comonómero seleccionadas entre cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC).

En el caso de las unidades de monómero así como las unidades de comonómero se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS), el contenido de comonómero es preferentemente aproximadamente 30,0 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero.

También es posible que el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) comprenda unidades de monómero seleccionadas entre las unidades de monómero anteriormente mencionadas en combinación con unidades de comonómero no iónicas o aniónicas, para que la carga global del polímero sea catiónica.

- 5 En este caso, las unidades de comonómero son preferentemente monómeros no iónicos seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, acetato de vinilo, alcohol de vinilo, N-metilolacrilamida y acrilamida de diacetona; y/o monómeros aniónicos seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, AMPS y ácido maleico.
- 10 En una realización, las unidades de comonómero son monómeros no iónicos seleccionados entre acrilamida, metacrilamida y N,N-dimetilacrilamida; y/o monómeros aniónicos seleccionados entre ácido acrílico y ácido metacrílico. Preferentemente, las unidades de comonómero son monómeros aniónicos seleccionados entre ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 15 En una realización, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es, por lo tanto, un copolímero a base de unidades de monómero seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acriloloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acriloloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacriloloiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS) y unidades de comonómero seleccionadas entre ácido acrílico y ácido metacrílico.

Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero a base de unidades de monómero seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acriloloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acriloloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacriloloiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS) y unidades de comonómero que son ácido acrílico.

Preferentemente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero a base de unidades de monómero seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacriloloiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS) y unidades de comonómero que son ácido acrílico.

Alternativamente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero a base de unidades de monómero seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acriloloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acriloloiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacriloloiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS) y unidades de comonómero que son ácido metacrílico.

Preferentemente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero a base de unidades de monómero seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacriloloiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacriloloiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS) y unidades de comonómero que son

ácido metacrílico.

Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero a base de unidades de monómero seleccionadas entre cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT) y unidades de comonómero seleccionadas entre ácido acrílico.

En el caso de las unidades de comonómero se seleccionen entre monómeros no iónicos y monómeros aniónicos, el contenido de comonómero es preferentemente aproximadamente 50,0 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero.

Alternativamente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) es un copolímero de acrilato de dimetilaminoetilo cuaternario, o un copolímero de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternario, o un copolímero de epíclorhidrina/dimetilamina (EPIIDMA).

El al menos un polímero catiónico de la etapa ii) se puede obtener por métodos de polimerización de radicales en solución, en una emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en solventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos conocidos y agentes de transferencia de cadena, o también por métodos de polimerización radical controlada y preferentemente por polimerización mediada por nitróxido (NMP) o por polimerización mediada por cobaloximas, por polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP), por polimerización radical controlada por derivados azufrados, escogidos entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.

El al menos un polímero catiónico de la etapa ii), se puede neutralizar parcial o totalmente. De acuerdo con una realización, se neutraliza parcial o totalmente el al menos un polímero catiónico con al menos un agente de neutralización que tiene un anión monovalente o polivalente. El al menos un agente de neutralización se puede seleccionar del grupo que consiste en fluoruro de sodio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, fluoruro de potasio, cloruro de potasio, bromuro de potasio, yoduro de potasio, hidrógeno sulfato de sodio, hidrógeno sulfato de potasio, nitrito de sodio, metilo sulfato de sodio y mezclas de los mismos.

Se aprecia que la tasa de neutralización del al menos un polímero catiónico puede oscilar dentro del intervalo de 1 a 99 % en moles, preferentemente en el intervalo de 50 a 98 % en moles, más preferentemente en el intervalo de 70 a 97 % en moles y preferentemente sobre todo de aproximadamente 95 % en moles.

En una realización, se neutraliza parcial o totalmente el al menos un polímero catiónico con un anión monovalente, preferentemente cloruro, bromuro o metosulfato, más preferentemente cloruro o bromuro y preferentemente sobre todo cloruro.

Preferentemente, el al menos un polímero catiónico es al menos un polímero catiónico soluble en agua, preferentemente al menos una amina polimérica soluble en agua y preferentemente sobre todo al menos un compuesto de amonio cuaternario soluble en agua.

Para los fines de la presente solicitud, los materiales "insolubles en agua" se definen como materiales que, cuando se mezclan con agua desionizada y se filtran en un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,2 μ m a 20 °C para recuperar el filtrado líquido, proporcionan menos o igual a 0,1 g de material sólido recuperado después de la evaporación a entre 95 y 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido. Los materiales "solubles en agua" se definen como materiales que conducen a la recuperación de más de 0,1 g de material sólido recuperado después de la evaporación a entre 95 y 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido. Se aprecia que se utiliza más de 0,1 g de material para determinar el contenido de materiales insolubles en agua o solubles en agua.

De acuerdo con la presente invención, se agrega el al menos un polímero catiónico definido anteriormente durante la etapa iii) del proceso de la invención para producir PCC, es decir, el polímero se agrega durante la etapa de apagado. Tal como se sabe entre las personas expertas, la lechada de cal obtenida por apagado de un material que contiene óxido de calcio con agua tiene generalmente un valor de pH entre 11 y 12,5 a una temperatura de 25 °C, dependiendo de la concentración del material que contiene óxido de calcio en la lechada de cal. Dado que la reacción de apagado es exotérmica, la temperatura de la lechada de cal se eleva normalmente hasta una temperatura entre 80 y 99 °C. De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) se selecciona para que sea estable en una suspensión acuosa que tiene un pH de 12 y una temperatura de 95 °C. En el sentido de la presente invención, "estable en una suspensión acuosa que tiene un pH de 12 y una temperatura de 95 °C" significa que el polímero mantiene sus propiedades físicas y la estructura química cuando se agrega a una suspensión acuosa que tiene un pH de 12 y una temperatura de 95 °C. Por ejemplo, el al menos un polímero catiónico mantiene sus cualidades dispersantes y no se despolimeriza o degrada en dichas condiciones. La ausencia de cualquier despolimerización o degradación del polímero se puede determinar midiendo la cantidad de monómeros libres en la lechada de cal y/o la suspensión acuosa obtenida de PCC. De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad de monómeros libres en la lechada de cal está por debajo de 0,1 % en peso, preferentemente por debajo de 0,05 % en peso, más preferentemente por debajo de 0,01 % en peso y preferentemente sobre todo por debajo de 0,005 % en peso, sobre la base de la cantidad total de el al menos un polímero catiónico proporcionado en la etapa ii).

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico se encuentra en su forma neutralizada o parcialmente neutralizada.

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) tiene un peso molecular promedio en peso P_M en el intervalo de 1.000 a 5.000 000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 5.000.000 g/mol, más preferentemente de 100.000 a 5.000.000 g/mol y preferentemente sobre todo de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol. El peso molecular P_M se puede determinar por cromatografía de permeación en gel.

10 En una realización, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) tiene una densidad de carga positiva en el intervalo de $> 0 \mu\text{Val/g}$ a $15 \mu\text{Val/g}$. Preferentemente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) tiene una densidad de carga positiva en el intervalo de $+1 \mu\text{Val/g}$ y $+10 \mu\text{Val/g}$ y preferentemente sobre todo en el intervalo de $+1 \mu\text{Val/g}$ y $+7 \mu\text{Val/g}$. Se aprecia que la densidad de carga positiva se refiere a la carga tal como se mide según el método de Műtek.

15 Adicional o alternativamente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) tiene una viscosidad específica en el intervalo de 1,2 a 15,0. Preferentemente, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) tiene una viscosidad específica en el intervalo de 1,4 a 13,0, más preferentemente de 1,5 a 11,0 y preferentemente sobre todo de 1,65 a 10,0.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) se agrega en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, preferentemente de 0,02 a 0,4 % en peso y más preferentemente de 0,05 a 0,35 % en peso, sobre la base del peso total del material que contiene óxido de calcio.

25 El al menos un polímero catiónico de la etapa ii) se puede proporcionar en forma de una solución o como un material seco. De acuerdo con una realización, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) se proporciona en forma de una solución. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) se proporciona en forma de una solución acuosa que tiene una concentración de polímero 1 a 70 % en peso y, preferentemente, de 2 a 60% en peso, sobre la base del peso total de la solución acuosa.

30 Caracterización de la etapa iii): preparación de una lechada de cal

De acuerdo con la etapa iii) del proceso de la presente invención, una lechada de cal se prepara mezclando agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) para obtener una lechada de cal, donde el material que contiene óxido de calcio y el agua se mezclan en una relación en peso de 1: 1 a 1:12.

35 La reacción del material que contiene óxido de calcio con agua tiene como resultado la formación de una suspensión lechosa de hidróxido de calcio, más conocida como lechada de cal. Dicha reacción es altamente exotérmica y también se designa como "apagado de la cal" en la técnica.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, se ajusta la temperatura del agua, que se utiliza en la etapa iii) de mezclado, es decir la temperatura del agua que se utiliza para apagar el material que contiene óxido de calcio, para estar en el intervalo de más de 0°C y menos de 100°C . En otras palabras, el agua que se utiliza para apagar el material que contiene óxido de calcio se ajusta a un intervalo de temperatura, en el cual el agua se encuentra en forma líquida. Preferentemente, se ajusta la temperatura del agua, que se emplea en la etapa iii) de mezclado a entre 1°C y 85°C , más preferentemente entre 2°C y 70°C , incluso más preferentemente entre 30°C y 65°C y preferentemente sobre todo de 35 a 55°C . Para las personas expertas en la técnica será evidente que la temperatura inicial del agua no es necesariamente la misma que la temperatura de la mezcla preparada en la etapa iii) debido a la reacción de apagado altamente exotérmica y/o debido a la mezcla de sustancias que tienen diferentes temperaturas.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa iii) del proceso comprende las etapas de:

- 55 a1) mezclar el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) con agua, y
a2) agregar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) a la mezcla de la etapa a1).

De acuerdo con una realización, la etapa a1) se lleva a cabo a una temperatura de más de 0°C a 99°C , preferentemente de 1°C a 75°C , más preferentemente de 2°C a 70°C , incluso más preferentemente de 30°C a 65°C y preferentemente sobre todo de 35 a 55°C .

60 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la etapa iii) del proceso comprende las etapas de:

- 65 b1) mezclar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii), y
b2) agregar agua a la mezcla de la etapa b1).

De acuerdo con otra realización más aún de la presente invención, en la etapa iii) del proceso, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) y el agua se mezclan simultáneamente.

5 El al menos un polímero catiónico de la etapa ii) se puede agregar en la etapa iii) en una porción o en varias porciones. De acuerdo con una realización, en la etapa iii) el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) se mezcla con el agua y el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), agregando el al menos un polímero catiónico en una porción o en dos, tres, cuatro, cinco o más porciones.

10 La etapa iii) del proceso puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, o a una temperatura inicial de $30\text{ a }50\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $35\text{ a }45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dado que la reacción es exotérmica, normalmente, se eleva la temperatura hasta una temperatura comprendida entre $85\text{ y }99\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la etapa iii), preferentemente hasta una temperatura entre $90\text{ y }95\text{ }^{\circ}\text{C}$. De acuerdo con una realización preferente, la etapa iii) del proceso se lleva a cabo con mezclado, agitación o batido, por ejemplo, agitación mecánica. El equipo del proceso
15 adecuado para mezclar, agitar o batir es conocido entre las personas expertas.

El progreso de la reacción de apagado se puede observar midiendo la temperatura y/o conductividad de la mezcla de reacción. También se puede controlar mediante el control de la turbidez. Alternativa o adicionalmente, se puede inspeccionar el progreso de la reacción de apagado a simple vista.

20 Los métodos convencionales para preparar PCC adolecen del problema de que la lechada de cal sólo se puede procesar a un bajo contenido de sólidos dado que la lechada de cal se vuelve muy viscosa a un mayor contenido de sólidos durante el proceso de apagado. En un proceso de producción de PCC típico de la técnica anterior, la relación en peso entre el óxido de calcio y el agua es inferior a 1:6, por lo general 1:9 o 1:10. Sorprendentemente, los autores de la invención observaron que la adición de una combinación de un polímero catiónico soluble en agua, tal como se
25 ha definido anteriormente, antes o durante la etapa de apagado de un proceso para producir PCC puede permitir la preparación de una lechada de cal con un alto contenido de sólidos. Mediante la carbonatación de dicha lechada de cal altamente concentrada, puede obtenerse una suspensión acuosa de PCC que tenga también un alto contenido de sólidos. Como resultado, el proceso de la presente invención no requiere una etapa concentración adicional para
30 obtener una suspensión de PCC con un alto contenido de sólidos.

De acuerdo con la presente invención, el material que contiene óxido de calcio y el agua se mezclan en una relación en peso de 1: 1 a 1:12. De acuerdo con una realización preferente, en la etapa iii), se mezclan el material que contiene óxido de calcio y el agua en una relación en peso de 1: 1 a 1: 9, más preferentemente de 1: 2,5 a 1: 5.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, la lechada de cal de la etapa iii) tiene un contenido de sólidos de el al menos 8 % en peso, preferentemente de 10 a 66 % en peso, más preferentemente de 12 a 66 % en peso, incluso más preferentemente de 15 a 55 % en peso y preferentemente sobre todo de 17 a 45 % en peso, como por ejemplo de 20 a 38 % en peso, sobre la base del peso total de la lechada de cal.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, la lechada de cal de la etapa iii) tiene una viscosidad Brookfield de 1 a 1.000 mPa.s a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferentemente de 5 y 800 mPa.s a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y preferentemente sobre todo de 10 y 500 mPa.s a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. De acuerdo con una realización, la viscosidad Brookfield se mide a 100 rpm.

45 Entra dentro de los confines de la presente invención que el agua adicional se introduzca durante la reacción de apagado para controlar y/o mantener y/o lograr el contenido de sólidos o la viscosidad Brookfield de la lechada de cal deseados.

50 En una realización, el proceso comprende además la etapa v) de agregar al menos un aditivo de apagado para procesar la etapa iii).

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de apagado se selecciona del grupo que consiste en ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, alcoholes de azúcares, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, gluconatos, fosfonatos, lignosulfonatos y sus mezclas.

55 Por ejemplo, el al menos un aditivo de apagado se selecciona del grupo que consiste en citrato de sodio, citrato de potasio, citrato de calcio, citrato de magnesio, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, sacarosa, alcoholes de azúcar, meritol, ácido cítrico, sorbitol, sal sódica del ácido dietilén triamina pentaacético, gluconatos, fosfonatos, tartrato de sodio, lignosulfonato de sodio, lignosulfonato de calcio y mezclas de los mismos. De acuerdo con una
60 realización preferente, el al menos un aditivo de apagado es el citrato de sodio y/o sacarosa.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un aditivo de apagado consiste en un tipo de aditivo de apagado solamente. Alternativamente, el al menos un aditivo de apagado puede consistir en una mezcla de dos o más tipos de aditivos de apagado.

65

El al menos un aditivo de apagado puede proporcionarse en una cantidad de 0,01 a 2,0 % en peso, sobre la base de la cantidad total del material que contiene óxido de calcio, preferentemente en una cantidad de 0,05 a 1,0 % en peso, más preferentemente de 0,06 a 0,8 % en peso y preferentemente sobre todo de 0,07 a 0,5 % en peso.

5 Al agregar un aditivo de apagado, se pueden controlar el tamaño de las partículas de PCC y su morfología cristalina sin afectar la viscosidad de la suspensión acuosa.

Si el proceso de la presente invención comprende una etapa de adición de al menos un aditivo de apagado a la etapa iii) del proceso, la etapa iii) del proceso comprende preferentemente las etapas de:

- 10 a1) mezclar el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) y el al menos un aditivo de apagado con agua, y
a2) agregar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) a la mezcla de la etapa a1).

Alternativamente, la etapa iii) del proceso comprende las etapas de:

- 15 b1) mezclar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) y el al menos un aditivo de apagado, y
b2) agregar agua a la mezcla de la etapa b1).

20 Alternativamente, en la etapa iii) del proceso, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), el al menos un polímero catiónico de la etapa ii), el al menos un aditivo de apagado y el agua se mezclan simultáneamente.

De acuerdo con otra realización más aún de la presente invención, se agrega el al menos un aditivo de apagado antes o después de la etapa iii) del proceso de la invención.

25 La etapa iii) del proceso puede llevarse a cabo en forma de un proceso discontinuo, semi-continuo o un proceso continuo. La Fig. 1 muestra un ejemplo de una etapa iii) del proceso continuo. Se introducen el al menos un polímero (2), el aditivo de apagado opcional (3), agua (4) y un material que contiene óxido de calcio (5) en un apagador (1). Se disipa el calor de reacción (6) resultante de la reacción de apagado exotérmica y se descarga la lechada de cal obtenida (7) a la siguiente etapa del proceso, por ejemplo, la etapa de carbonatación o una etapa de cribado.

Caracterización de la etapa iv): carbonatación de la lechada de cal

35 De acuerdo con la etapa iv) del proceso de la presente invención, la lechada de cal obtenida a partir de la etapa iii) se carbonata para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado.

40 La carbonatación se lleva a cabo por medio y en condiciones perfectamente conocidas entre las personas expertas en la técnica. La introducción de dióxido de carbono en la lechada de cal aumenta rápidamente la concentración de ion carbonato (CO_3^{2-}) y se forma carbonato de calcio. En particular, la reacción de carbonatación se puede controlar fácilmente teniendo en cuenta las reacciones implicadas en el proceso de carbonatación. El dióxido de carbono se disuelve de acuerdo con su presión parcial formando iones de carbonato a través de la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) y los iones de hidrógeno carbonato (HCO_3^-) que son inestables en la solución alcalina. Tras la disolución continua de dióxido de carbono, los iones hidróxido se consumen y la concentración de iones de carbonato aumenta hasta que la concentración de carbonato de calcio disuelto excede el producto de solubilidad y los precipitados sólidos de carbonato de calcio.

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, en la etapa iv), la carbonatación se lleva a cabo introduciendo dióxido de carbono gaseoso puro o gases técnicos que contienen al menos 10 % en volumen de dióxido de carbono en la lechada de cal.

Se puede observar fácilmente el progreso de la reacción de carbonatación midiendo la densidad de conductividad, la turbidez y/o el pH. En este sentido, el pH de la lechada de cal antes de la adición de dióxido de carbono será por encima de 10, por lo general entre 11 y 12,5 y se disminuirá constantemente hasta alcanzar un pH de aproximadamente 7. En este punto, se puede detener la reacción.

55 La conductividad disminuye lentamente durante la reacción de carbonatación y disminuye rápidamente a niveles bajos cuando se completa la precipitación. Se puede controlar el progreso de la carbonatación midiendo el pH y/o la conductividad de la mezcla de reacción.

60 De acuerdo con una realización de la presente invención, se ajusta la temperatura de la lechada de cal obtenida de la etapa iii), que se utiliza en la etapa iv), para estar en el intervalo de 20 °C a 60 °C y preferentemente de 30 °C a 50 °C. Será evidente para las personas expertas que la temperatura inicial de la lechada de cal no es necesariamente la misma que la temperatura de la mezcla preparada en la etapa iv) debido a la reacción de carbonatación exotérmica y/o debido al mezclado de sustancias que tienen diferentes temperaturas.

65

De acuerdo con una realización de la presente invención, se lleva a cabo la etapa iv) a una temperatura de 5 a 95 °C, preferentemente de 30 a 70 °C y más preferentemente de 40 a 60 °C.

5 La etapa iv) del proceso puede llevarse a cabo en un proceso discontinuo, semi-continuo o un proceso continuo. De acuerdo con una realización, el proceso de la presente invención que implica las etapas i) a iv) del proceso se lleva a cabo en un proceso discontinuo, semi-continuo o un proceso continuo.

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, el proceso de la presente invención no comprende una etapa concentración de la suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado obtenida en las etapas i) a iv) del proceso de la invención. Adicional o alternativamente, el proceso de la presente invención no comprende una etapa de separación de la fase líquida del contenido de sólidos en la suspensión obtenida en la etapa iii), es decir, no existe ninguna etapa de separación llevada a cabo entre las etapas iii) y iv) del proceso de la invención.

15 Como ya se ha mencionado anteriormente, los inventores observaron sorprendentemente que la adición de al menos un polímero catiónico, tal como se ha definido, antes o durante la etapa de apagado de un proceso para producir PCC puede permitir la preparación de una suspensión de PCC con un alto contenido de sólidos. También se cree que la omisión de una etapa de concentración mejora la calidad de las partículas de PCC producidas, dado que se evitan los daños superficiales de las partículas que puedan producir durante la etapa de concentración. También se observó que se puede concentrar dicha suspensión de PCC hasta un contenido de sólidos de aproximadamente 70 % en peso, a viscosidades aceptables, por ejemplo, para viscosidades Brookfield menores o iguales a 1.600 mPa·s a 25 °C y 100 rpm. Normalmente, esto no se puede realizar con suspensiones de PCC que se obtienen por procesos de producción de PCC convencionales que incluyen una etapa de concentración porque la viscosidad de dicha suspensión se elevaría hasta un intervalo no bombeable.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado obtenido tiene una mediana del tamaño de partícula en peso d_{50} de 0,1 a 100 μm , preferentemente de 0,25 a 50 μm , más preferentemente de 0,3 a 5 μm y preferentemente sobre todo de 0,4 a 3,0 μm .

30 El carbonato de calcio precipitado puede tener estructura cristalina aragonítica, calcítica, o vaterítica, o sus mezclas. Una ventaja más de la presente invención es que la estructura cristalina y la morfología del carbonato de calcio precipitado se pueden controlar, por ejemplo, mediante la adición de cristales de siembra u otros productos químicos que modifiquen la estructura. De acuerdo con una realización preferente, el carbonato de calcio precipitado obtenido por el proceso de la invención tiene una estructura cristalina escalenoédrica en racimo.

35 El área superficial específica BET del carbonato de calcio precipitado obtenido por el proceso de acuerdo con la presente invención puede ser de 1 a 100 m^2/g , preferentemente de 2 a 70 m^2/g , más preferentemente de 3 a 50 m^2/g , especialmente desde de 4 a 30 m^2/g , medida utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277. El área superficial específica BET del carbonato de calcio precipitado obtenido por el proceso de la presente invención puede controlarse mediante el uso de aditivos, por ejemplo, agentes tensioactivos, cizallamiento durante la etapa de precipitación o posteriormente, a altas velocidades de cizallamiento mecánico, que no sólo conducen a un tamaño de partícula bajo, sino también a un área de superficie específica BET alta.

45 De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión de carbonato de calcio precipitado obtenido en la etapa iv) tiene preferentemente un contenido de sólidos de al menos 15 % en peso, preferentemente de 15 a 70 % en peso, más preferentemente de 19 a 60 % en peso, incluso más preferentemente de 21 a 50 % en peso y preferentemente sobre todo de 24 a 42 % en peso, sobre la base del peso total de la suspensión.

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión de PCC de la etapa iv) tiene una viscosidad Brookfield inferior o igual a 1.600 mPa.s a 25°C, más preferentemente inferior o igual a 1.500 mPa.s en 25°C y preferentemente sobre todo inferior o igual a 1.400 mPa.s a 25°C. La viscosidad Brookfield se mide a 100 rpm.

55 En una realización de la presente solicitud, la lechada de cal se puede cribar con el fin de eliminar las partículas de gran tamaño. Una criba adecuada puede incluir, por ejemplo, una criba con un tamaño de tamiz de 700 a 100 μm , por ejemplo, aproximadamente 100 o aproximadamente 300 μm . De acuerdo con una realización de la presente invención, se criba la lechada de cal después de la etapa iii) y antes de la etapa iv), preferentemente con una criba que tiene un tamaño de tamiz de 100 a 300 μm . Ha de señalarse que se debe distinguir dicha etapa de cribado de una etapa de separación ya que sólo se eliminan partículas de un tamaño específico. En contraste con esto, una etapa de separación esencialmente elimina por completo los sólidos de una suspensión acuosa.

60 Es posible separar el carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida en la etapa iv). En una realización, el proceso de acuerdo con la presente invención que comprende las etapas i) a iv) y opcionalmente la etapa v), por lo tanto, comprende además la etapa vi) de separación del carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida en la etapa iv).

65 Para el propósito de la presente invención, el término "separación" significa que se elimina o se aísla el PCC de la suspensión acuosa obtenida en la etapa iv) del proceso de la invención. El carbonato de calcio precipitado obtenido

en la etapa iv) se puede separar de las aguas madre por cualquier medio de separación convencional conocido entre las personas expertas. De acuerdo con una realización de la presente invención, en la etapa vi) del proceso, se separa mecánicamente y/o térmicamente el PCC. Entre los ejemplos de procesos de separación mecánica se incluyen filtración, por ejemplo, por medio de un filtro de tambor o un filtro de prensa, nanofiltración o centrifugación. Un ejemplo de un proceso de separación térmica es un proceso de concentración mediante la aplicación de calor, por ejemplo, en un evaporador. De acuerdo con una realización preferente, en la etapa vi) del proceso se separa mecánicamente el PCC, preferentemente por filtración y/o centrifugación.

Preferentemente, se reciclan las aguas madre obtenidas después de la precipitación y/o cualquiera de los reactivos para el proceso.

El PCC obtenido se puede procesar además, por ejemplo, se puede desaglomerar o someter a una etapa de molienda en seco. De lo contrario, también se puede moler en húmedo en forma de una suspensión. Si el PCC se somete a las etapas de deshidratación, dispersión y/o molienda, estas etapas se pueden llevar a cabo por procedimientos conocidos en la técnica. La molienda en húmedo se puede llevar a cabo en ausencia de un adyuvante de molienda o en presencia de un adyuvante de molienda. Es posible incluir uno o más agentes de molienda, como, por ejemplo, poliacrilato de sodio, una sal de ácido de poliacrilato, y/o una sal de un copolímero de ácido acrílico. Se pueden incluir también dispersantes para preparar dispersiones si se desea.

En una realización, se seca en la etapa de secado vii) el carbonato de calcio precipitado separado obtenido en la etapa vi).

En general, la etapa de secado vii) puede llevarse a cabo utilizando cualquier equipo de secado adecuado y puede, por ejemplo, incluir, secado térmico y/o secado a presión reducida utilizando equipos como un evaporador, un secador instantáneo, un horno, un secador por pulverización y/o secado en una cámara de vacío.

De acuerdo con una realización, la etapa de secado vii) es una etapa de secado por pulverización, preferentemente dicha etapa de secado por pulverización se lleva a cabo a una temperatura inferior que oscila entre 90 °C y 130 °C y preferentemente entre 100 °C y 120°C. Con la etapa de secado vii), se obtiene un carbonato de calcio precipitado seco que tiene un contenido de humedad total bajo que es inferior o igual a 1,0 % en peso, sobre la base del peso total del carbonato de calcio precipitado seco.

De acuerdo con otra realización, el PCC secado de la etapa vii) tiene un contenido total de humedad de menos o igual a 0,5 % en peso y preferentemente inferior o igual a 0,2 % en peso, sobre la base del peso total del carbonato de calcio precipitado secado. De acuerdo con incluso otra realización, el PCC secado de la etapa vii) tiene un contenido total de humedad de entre 0,01 y 0,15 % en peso, preferentemente entre 0,02 y 0,10 % en peso y más preferentemente entre 0,03 y 0,07 % en peso, sobre la base del peso total del carbonato de calcio precipitado seco.

El carbonato de calcio precipitado obtenido por el proceso de la invención se puede tratar posteriormente, por ejemplo, durante y/o después de una etapa de secado con un componente adicional. De acuerdo con una realización, se trata el carbonato de calcio precipitado con un ácido graso, por ejemplo, ácido esteárico, un silano o ésteres fosfóricos de ácidos grasos.

Productos y su uso

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado, que es obtenible a través de un proceso que comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar al menos un polímero catiónico, que comprende unidades que son un compuesto de amonio cuaternizado
- iii) preparar una lechada de cal mezclando agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) para obtener una lechada de cal, donde se mezclan el material que contiene óxido de calcio y el agua en una relación en peso de 1: 1 a 1:12, y
- iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado, y
- v) opcionalmente, agregar al menos un aditivo de apagado a la etapa iii) del proceso.

De acuerdo con un aspecto más de la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio precipitado, que es obtenible mediante un proceso que comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar al menos un polímero catiónico, que comprende unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternizado,
- iii) preparar una lechada de cal mezclando agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) para obtener una lechada de cal, donde se mezclan el material que

contiene óxido de calcio y el agua en una relación en peso de 1: 1 a 1:12,
 iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado,
 v) opcionalmente, agregar al menos un aditivo de apagado a la etapa iii) del proceso, y
 5 vi) separar el carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida en la etapa iv).

La suspensión de PCC y/o el PCC obtenido según el proceso de la presente invención se pueden utilizar en diversos materiales. De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención se utiliza en aplicaciones de papel, plásticos, composiciones de polímeros, pintura,
 10 recubrimientos, hormigón, cosméticos, productos farmacéuticos y/o agricultura. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención se utiliza en aplicaciones de papel, plásticos, composiciones de polímeros, pintura, recubrimientos, hormigón, cosméticos, productos farmacéuticos y/o agricultura.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un producto que comprende el carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con una realización preferente, el producto es un papel, un producto de papel, una tinta, una pintura, un recubrimiento, un plástico, una composición de polímero,
 15 un adhesivo, un producto de construcción, un producto alimentario, un producto agrícola, un producto cosmético o un producto farmacéutico. De acuerdo con otro aspecto más aún de la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio precipitado secado, que se puede obtener a través de un proceso que comprende las etapas de:

- i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
- ii) proporcionar al menos un polímero catiónico, que comprende unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternizado.
- 25 iii) preparar una lechada de cal mezclando agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) para obtener una lechada de cal, donde se mezclan el material que contiene óxido de calcio y el agua en una relación en peso de 1: 1 a 1:12,
- iv) carbonatar la lechada de cal obtenida de la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado,
- 30 v) opcionalmente, agregar al menos un aditivo de apagado a la etapa iii) del proceso,
- vi) separar el carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida en la etapa iv), y
- vii) secar el carbonato de calcio precipitado separado obtenido en la etapa vi).

De acuerdo con una realización preferente, el carbonato de calcio precipitado secado obtenible de las etapas i) a vii) del proceso es un polvo secado de carbonato de calcio precipitado.

El PCC secado obtenible de las etapas i) a vii) del proceso se puede utilizar en aplicaciones de papel, plásticos, composiciones de polímeros, pinturas, recubrimientos, hormigón, cosméticos, productos farmacéuticos y/o de agricultura. De acuerdo con una realización preferida, el carbonato de calcio precipitado seco se utiliza en plásticos y/o composiciones de polímeros. Por ejemplo, dicho PCC puede utilizarse en los polímeros termoplásticos, como policloruro de vinilo, poliolefinas y poliestireno. Además, el PCC secado también se puede utilizar en recubrimientos de polímero que se pueden aplicar en la superficie de artículos poliméricos, como papel metalizado, para aumentar la hidrofobia (por ejemplo, reflejada por un aumento del ángulo de contacto medido con respecto a agua) de dicha superficie.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un producto que comprende carbonato de calcio precipitado secado de acuerdo con la presente invención, preferentemente un polvo secado de dicho carbonato de calcio precipitado. De acuerdo con una realización, el producto es un papel, un producto de papel, una tinta, una pintura, un recubrimiento, un plástico, una composición de polímero, un adhesivo, un producto de construcción, un producto alimentario, un producto agrícola, un producto cosmético o un producto farmacéutico. De acuerdo con una realización preferente, se proporciona un producto que comprende un carbonato de calcio precipitado secado, donde el producto es un plástico o una composición polimérica.

El alcance y el interés de la presente invención se comprenderán mejor sobre la base de las siguientes figuras y ejemplos que están destinados a ilustrar ciertas realizaciones de la presente invención y no son exhaustivos.

Descripción de la figura:

La Fig. 1 es un esquema de un proceso de apagado continuo.

Ejemplos

1. Métodos de medición

A continuación, se describen los métodos de medición aplicados en los ejemplos.

Viscosidad Brookfield

Se midió la viscosidad Brookfield de las composiciones de recubrimiento líquidas después de una hora de la producción y después de un minuto de agitación a 25°C ± 1 °C a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con un husillo de disco adecuado, por ejemplo husillo 2 a 5.

Valor de pH

Se midió el pH de una suspensión o solución a 25 °C utilizando un medidor de pH Mettler Toledo Seven Easy y un electrodo de pH Mettler Toledo InLab® Expert Pro. Se realizó primero una calibración de tres puntos (de acuerdo con el método de segmento) del instrumento utilizando soluciones de tampón disponibles en el mercado con valores de pH de 4, 7 y 10 a 20 °C (de Sigma–Aldrich Corp., EE.UU.). Los valores de pH registrados son los valores del criterio de valoración detectados por el instrumento (el criterio de valoración fue cuando la señal medida difirió menos de 0,1 mV del promedio de los últimos 6 segundos).

Distribución de tamaño de partícula

Se midió la distribución del tamaño de partícula de las partículas de PCC preparadas utilizando un Sedigraph 5120 de la empresa Micromeritics, Estados Unidos. El método y el instrumento son conocidos entre las personas expertas y suelen utilizarse para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. Se llevó a cabo la medición en una solución acuosa que comprendió 0,1 % en peso de Na₄P₂O₇. Se dispersó las muestras utilizando un agitador de alta velocidad y supersónicos. Para la medición de muestras dispersadas, no se agregaron agentes dispersantes adicionales.

Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

Se determinó el contenido de sólidos en suspensión (también conocido como "peso seco") utilizando un Analizador de Humedad MJ33 de la empresa Mettler–Toledo, Suiza, con los siguientes parámetros: temperatura de secado 160 °C, desconexión automática si la masa no cambia más de 1 mg en un período de 30 s, secado convencional de 5 a 20 g de suspensión.

Área de superficie específica (SSA)

Se midió El área de superficie específica según el método BET de acuerdo con ISO 9277 utilizando nitrógeno, después del acondicionamiento de la muestra por calentamiento a 250 °C durante un período de 30 minutos. Antes de tales mediciones, se filtra en un embudo Büchner la muestra, se enjuaga con agua desionizada y se seca durante la noche a 90 hasta 100 °C en un horno. Posteriormente, se muele a fondo la torta seca en un mortero y el polvo resultante se coloca en una balanza de humedad a 130 °C hasta alcanzar un peso constante.

Tiempo específico de carbonatación

Se utilizó el control de la conductividad, que disminuye lentamente durante la reacción de carbonatación y disminuye rápidamente a un nivel mínimo, indicando el final de la reacción, para evaluar el tiempo necesario para completar la precipitación. Se determinó el tiempo de carbonatación específico (min/kg Ca(OH)₂) mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Tiempo específico de carbonatación} = \frac{10^5 \cdot Tf}{M \cdot SC_{MOL}}$$

donde:

- Tf (min) es el tiempo necesario para completar la carbonatación de la lechada de cal, tal como se determina mediante el control de la conductividad,
- M (g) es el peso de la lechada de cal introducida en el reactor de carbonatación, y
- SC_{MOL} (%) es el contenido en peso de sólidos de la lechada de cal.

Viscosidad específica

El término "viscosidad específica" en el sentido de la presente invención se define como la diferencia de la viscosidad relativa menos 1:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

La viscosidad relativa, tal como se utiliza en el presente documento, es el cociente de la viscosidad de la solución y la viscosidad del solvente:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

donde la viscosidad del solvente η_0 se define como la viscosidad del solvente puro y la viscosidad de la solución η se define como la viscosidad del polímero disuelto en el solvente puro.

5 Sin embargo, para determinar la viscosidad relativa es suficiente medir el tiempo de elución t (de la solución) y t_0 (del solvente) a una temperatura dada, si las condiciones circundantes son constantes. Por lo tanto, la viscosidad relativa se puede definir como

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

10 y, por tanto, la viscosidad específica se puede definir como:

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1$$

15 Más precisamente, se obtuvo la viscosidad específica del polímero a partir de una solución acuosa de polímero con una concentración de polímero de 50 g/l en solución de NaCl (120 g/l), pudiéndose ajustar el pH de la solución de polímero con amoníaco para estar dentro del intervalo de 6 a 7. Se midió el tiempo de elución t y t_0 a 25 °C +/- 0,2, utilizando un tubo viscosímetro USA KIMAX (referencia: tamaño 100 n ° 46460 B2).

20 t_0 : Para determinar t_0 , se preparó una solución acuosa de NaCl mediante el uso de agua de ósmosis inversa, teniendo la solución de NaCl una concentración de 120 g/l.

t : Para determinar t , se combinó aproximadamente 2,5 g del polímero con 50 g de agua de ósmosis inversa y 6 g de NaCl para obtener una solución.

25 Se midió el tiempo de elución t y t_0 a 25 °C ± 0,2 °C y se calculó η_{sp} de acuerdo con las fórmulas mencionadas anteriormente.

Medición de carga– Mütek

30 La medición de carga se llevó a cabo utilizando un dispositivo Mütek PCD 03 equipado con un titulador Mütek PCD.

Se pesa aproximadamente 1 g de la suspensión de PCC en la celda de medición de plástico y se diluye con 20 ml de agua desionizada. Se conecta el pistón de desplazamiento. Mientras oscile el pistón en la celda, esperar hasta que la corriente de transmisión entre los dos electrodos se estabilice.

35 El signo del valor medido que aparece en la pantalla indica si la carga de la muestra es positiva (catiónica) o negativa (aniónica). Se agrega un polielectrolito de carga opuesta de densidad de carga conocida a la muestra como titulador (ya sea polioxietileno sulfato de sodio 0,001 N o pDADMAC 0,001 N). Las cargas de tituladores neutralizan las cargas existentes de la muestra. La titulación se interrumpe nada más alcanzar el punto de carga cero (0 mV).

40 El consumo de titulador en ml constituye la base para los cálculos posteriores. La cantidad de carga específica q [$\mu\text{Val/g}$ de sly] se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$45 \quad q = (V \times c)/m$$

V : volumen de titulador consumido [l]

c : concentración de titulador [$\mu\text{Val/l}$]

m : masa de la suspensión pesada [g]

50 q : cantidad de carga específica [$\mu\text{Val/g}$ de suspensión]

Potencial zeta

Para medir el potencial Zeta, se dispersa unas gotas de las suspensiones de PCC en una cantidad suficiente de suero obtenido por filtración mecánica de la dicha suspensión para obtener una suspensión coloidal que es ligeramente turbia.

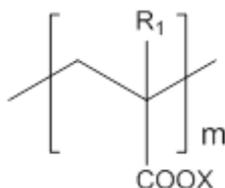
Se introduce esta suspensión en la celda de medición de Zetasizer Nano–ZS de Malvern, que despliega en pantalla directamente el valor del potencial zeta de la suspensión de PCC en mV.

2. Polímeros y aditivos de apagado

Se utilizaron los siguientes polímeros en los procesos para producir PCC que se describen en los ejemplos 1 y 2:

- 5 P1: pMADQUAT; viscosidad específica: 2,66
 P2: 70 % de MADQUAT/30 % de MAPTAC; viscosidad específica: 2,19
 P3: 70 % de MADQUAT/30 % de MAPTAC; viscosidad específica: 1,68
 P4: pDADMAC; viscosidad específica: 9,98
 P5: poli(ácido acrílico) con la siguiente fórmula,

10



15

donde R_1 es H, X es Na y $m = 45$; siendo el P_M 4270 g/mol y el índice de polidispersidad, 2,3. El peso molecular P_M y el índice de polidispersidad se determinan de acuerdo con el método correspondiente descrito en el documento EP 14 166 751.9.

Se utilizaron los siguientes aditivos de apagado en los procesos para producir PCC descritos en los ejemplos 1 y 2:

20

- A1: Citrato de sodio (distribuido por Sigma–Aldrich, Alemania),
 A2: Azúcar natural (disponible comercialmente en cualquier mercado de consumo),

3. Ejemplos

25

Ejemplo 1

30

Se preparó una lechada de cal mezclando con agitación mecánica agua con citrato de sodio seco (A1) o sacarosa (A2) como aditivo de apagado (en su caso) y el polímero catiónico P1 – P4 (en su caso) (de acuerdo con la invención) o polímero P5 (comparación) a una temperatura inicial entre 50 y 51 °C (en la Tabla 2 a continuación, se indican las cantidades de aditivos de apagado y polímero). Posteriormente, se agregó óxido de calcio (materia prima de cal viva de Golling, Austria). Se agitó la mezcla obtenida durante 25 min y después se tamizó a través de un tamiz de 200 μ m.

35

Se transfirió la lechada de cal obtenida a un reactor de acero inoxidable, donde se enfrió la lechada de cal hasta 50 °C. A continuación, se carbonató la lechada de cal introduciendo una mezcla de aire/CO₂ (20 % en volumen de CO₂). Durante la etapa de carbonatación, se agitó la mezcla de reacción con una velocidad de 1.400 rpm. se controló la cinética de la reacción según las mediciones de pH y conductividad online.

40

En las Tablas 1 y 2 a continuación, se describen las características de las lechadas de cal y suspensiones de PCC acuosas preparadas.

Tabla 1: Características de las lechadas de cal producidas del Ejemplo 1 (comp.: ejemplo comparativo; IN: ejemplo de la invención).

| Muestra | Aditivo polimérico | Cantidad de polímero [% en peso/CaO en peso] | Aditivo de apagado | Cantidad de aditivo de apagado [% en peso/CaO en peso] | Contenido de sólidos [% en peso] |
|-----------|--------------------|--|--------------------|--|----------------------------------|
| 1 (comp) | No | — | A1 | 0,1 | 15,7 |
| 2 (IN) | P1 | 0,15 | A1 | 0,1 | 25,2 |
| 3 (IN) | P1 | 0,25 | A1 | 0,1 | 32,9 |
| 4 (IN) | P1 | 0,15 | A2 | 0,1 | 28,6 |
| 5 (IN) | P2 | 0,15 | A1 | 0,1 | 25,0 |
| 6 (IN) | P3 | 0,15 | A1 | 0,1 | 24,9 |
| 7 (IN) | P4 | 0,15 | A1 | 0,1 | 25,5 |
| 8 (comp.) | P5 | 0,15 | A1 | 0,1 | 25,0 |

Tabla 2: Características de las suspensiones acuosas de PCC obtenidas del Ejemplo 1 Todas las muestras tenían una estructura de calcita.

| Muestra | Viscosidad de lechada de cal (mPa·s) 100 rpm | Tiempo de carbonatación (min/kg Ca(OH) ₂) | Contenido de sólidos del PCC (% en peso) | Viscosidad del PCC (mPa·s) 100 rpm | SSA [m ² /g] | d ₅₀ [μm] | Potencial Zeta (mV) | Carga Mútek (μVal/g de suspensión) |
|-----------|--|---|--|------------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|------------------------------------|
| 1 (comp.) | 20 | 52 | 19,6 | 20 | 3,3 | 2,45 | +4,9 | -0,2 |
| 2 (IN) | 204 | 52,7 | 31,2 | 202 | 4,7 | 1,85 | +0,1 | +2,3 |
| 3 (IN) | 440 | 123 | 38,7 | 605 | 6,1 | 1,74 | | +4,2 |
| 4 (IN) | 450 | 105 | 33,2 | 232 | 6,0 | 1,89 | | +1,5 |
| 5 (IN) | 83 | 45,5 | 32,1 | 225 | 5,2 | 1,38 | +8,8 | +1,2 |
| 6 (IN) | 74 | 45,6 | 32,3 | 175 | 6,3 | 1,42 | +0,2 | +1,4 |
| 7 (IN) | 164 | 46,8 | 33,6 | 1380 | 4,9 | 1,41 | +30,5 | +3,8 |
| 8 (comp.) | 294 | 46,0 | 37,2 | 573 | 5,0 | 1,30 | -10,5 | -0,9 |

5 Los resultados recopilados en la Tabla 2 muestran que el uso de un aditivo de apagado en solitario conduce a una suspensión que tiene un contenido de PCC de sólo aproximadamente 20 % en peso (muestra comparativa 1).

10 En contraste, las muestras de la invención 2 a 7 confirman que la viscosidad de la lechada de cal y suspensión de PCC obtenidas está totalmente en adecuación con el uso pretendido del PCC así obtenido es decir, suspensiones de PCC que tienen una viscosidad Brookfield de menos o igual a 1.500 mPa.s a 25 °C. Además, la cinética de la carbonatación y la estructura cristalográfica del PCC preparado (resultados no mostrados) es similar a la obtenida con un proceso que implica el uso de un polímero aniónico (P8: poli(ácido acrílico) donde el 100 % en moles de los grupos carboxílicos se ha neutralizado por iones de sodio, siendo el P_M 4270 g/mol y el índice de polidispersidad es 2,3; muestra que está fuera de la invención).

15 Ejemplo 2

20 Se preparó una lechada de cal mezclando con agitación mecánica el agua con citrato de sodio seco (A1), como aditivo de apagado, y un polímero a una temperatura inicial comprendida entre 40 y 41 °C (las cantidades de aditivos de apagado y polímero, así como el tipo de polímero utilizado, se indican en la Tabla 4, a continuación). Posteriormente, se agregó óxido de calcio (materia prima de cal viva de Golling, Austria). Se agitó la mezcla obtenida durante 25 min y después se tamizó a través de un tamiz de 200 μm.

25 Se transfirió la lechada de cal obtenida a un reactor de acero inoxidable, donde se enfrió la lechada de cal hasta 70 °C. A continuación, se carbonató la lechada de cal introduciendo una mezcla de aire/CO₂ (20 % en volumen de CO₂). Durante la etapa de carbonatación, se agitó la mezcla de reacción con una velocidad de 1.400 rpm. Se controló la cinética de la reacción midiendo la conductividad y pH online.

30 En las Tablas 3 y 4, a continuación, se describen las características de las lechadas de cal y suspensiones de PCC acuosas preparadas.

Tabla 3: Características de lechadas de cal producidas del Ejemplo 2 (comp.: ejemplo comparativo; IN: ejemplo de la invención)

| Muestra | Aditivo polimérico | Cantidad de polímero [% en peso/CaO en peso] | Aditivo de apagado | Cantidad de aditivo de apagado [% en peso/CaO en peso] | Contenido de sólidos [% en peso] |
|---------|--------------------|--|--------------------|--|----------------------------------|
| 9 (IN) | P1 | 0,15 | No | — | 29,2 |
| 10 (IN) | P1 | 0,15 | A1 | 0,1 | 28,9 |
| 11 (IN) | P1 | 0,25 | A1 | 0,1 | 29,7 |

35 Tabla 4: Características de las suspensiones acuosas obtenidas de PCC del Ejemplo 2 (comp.: ejemplo comparativo; IN: ejemplo de la invención).

| Muestra | Viscosidad de lechada de cal (mPa·s) 100 rpm | Tiempo de carbonatación (min/kg Ca(OH) ₂) | Contenido de sólidos del PCC (% en peso) | Viscosidad del PCC (mPa·s) 100 rpm | SSA [m ² /g] | d ₅₀ [μm] | Potencial Zeta (mV) | Carga Mútek (μVal/g de suspensión) |
|---------|--|---|--|------------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|------------------------------------|
| 9 (IN) | 625 | 114 | 33,2 | 250 | 5,5 | 1,73 | | +1,5 |
| 10 (IN) | 690 | 97 | 34,4 | 143 | 5,7 | 1,91 | | +1,97 |
| 11 (IN) | 650 | 112 | 35,4 | 207 | 6,1 | 1,74 | | +1,8 |

Los resultados dados en la Tabla 4 muestran que también es posible obtener PCC con alto contenido de sólidos a una temperatura de reacción de 70 °C. Los resultados también muestran que se puede obtener el PCC empleando exclusivamente polímero catiónico sin la necesidad de un aditivo de apagado (muestra 9).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado que comprende las etapas de:
- 5 i) proporcionar un material que contiene óxido de calcio,
 - ii) proporcionar al menos un polímero catiónico, que comprende unidades de monómero que son un compuesto de amonio cuaternizado.
 - 10 iii) preparar una lechada de cal mezclando agua, el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) para obtener una lechada de cal, donde el material que contiene óxido de calcio y el agua se mezclan en una relación en peso de 1: 1 a 1:12, y
 - iv) carbonatar la lechada de cal obtenida en la etapa iii) para formar una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, donde la etapa iii) comprende las etapas de:
- a1) mezclar el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) con agua y a2) agregar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) a la mezcla de la etapa a1); o
 - 20 b1) mezclar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i) y el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) y b2) agregar agua a la mezcla de la etapa b1); o
 - c) mezclar el material que contiene óxido de calcio de la etapa i), el al menos un polímero catiónico de la etapa ii) y agua simultáneamente.
- 25 3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el proceso comprende además la etapa v) de agregar al menos un aditivo de apagado a la etapa ii) del proceso, preferentemente, el al menos un aditivo de apagado se selecciona del grupo que consiste en ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, alcoholes de azúcares, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, gluconatos, fosfonatos, lignosulfonatos y mezclas de los mismos.
- 30 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la lechada de cal obtenida en la etapa iii) tiene una viscosidad Brookfield 1 a 1000 mPas a 25 °C, más preferentemente de 5 y 800 mPas a 25 °C y preferentemente sobre todo de 10 y 500 mPas a 25 °C; y/o la suspensión de PCC obtenida en la etapa iv) tiene una viscosidad Brookfield inferior o igual a 1600 mPas a 25 °C, más preferentemente inferior o igual a 1500 mPas a 25 °C y preferentemente sobre todo inferior o igual a 1400 mPas a 25°C.
- 35 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión de PCC obtenida en la etapa iv) tiene un contenido de sólidos de al menos 15 % en peso, preferentemente de 15 a 70 % en peso, más preferentemente 19 a 60 % en peso, incluso más preferentemente de 21 a 50 % en peso y preferentemente sobre todo de 24 a 42 % en peso, sobre la base del peso total de la suspensión.
- 40 6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se ajusta la temperatura del agua que se utiliza en la etapa de mezclado iii) para que se encuentre en el intervalo comprendido entre por encima de 0 °C y por debajo de 100°C, preferentemente de 1 °C a 85 °C, más preferentemente de 2 °C a 70 °C, incluso más preferentemente de 30 °C a 65 °C y preferentemente sobre todo de 35 °C a 55°C; y/o se ajusta la temperatura de la lechada de cal obtenida en la etapa iii), que se emplea en la etapa iv), para que se encuentre en el intervalo de 20 °C a 60 °C y preferentemente de 30 °C a 50°C.
- 45 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un polímero catiónico es una amina polimérica.
- 50 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un polímero catiónico es
- a) un homopolímero a base de unidades monoméricas seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo, tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS), o
 - 55 b) un copolímero basado en las unidades de comonómero y monómero seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo,
 - 60
 - 65

- tales como cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS), o
- 5 c) un copolímero a base de unidades monoméricas seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de dialquil amonio a base de vinilo, compuestos de dialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), cloruro de dialildietil amonio (DADEAC), bromuro de dialildimetil amonio (DADMAB) o bromuro de dialildietil amonio (DADEAB); compuestos de trialquil amonio a base de vinilo, tales como cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAC), metosulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio (AETAMS), cloruro de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAC), metosulfato de 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio (APTAMS); y compuestos de trialquil amonio a base de alilo tales como cloruro de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (MADQUAT), metosulfato de 2-(metacrililoiloxi)-etiltrimetilamonio (METAMS), cloruro de 3-(metacrililoiloxi)-propiltrimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAC), metosulfato de 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio (MAPTAMS) y las unidades de comonomero seleccionadas entre ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 10
- 15
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un polímero catiónico tiene una viscosidad específica en el intervalo de 1,2 a 15,0, preferentemente de 1,4 a 13,0, más preferentemente de 1,5 a 11,0 y preferentemente sobre todo de 1,65 a 10,0; y/o tiene una densidad de carga positiva en el intervalo de > 0 $\mu\text{Val/g}$ a +15 $\mu\text{Val/g}$, más preferentemente en el intervalo de +1 $\mu\text{Val/g}$ a +10 $\mu\text{Val/g}$ y preferentemente sobre todo en el intervalo de +1 $\mu\text{Val/g}$ a +7 $\mu\text{Val/g}$.
- 20
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el proceso comprende además la etapa vi) de separación del carbonato de calcio precipitado de la suspensión acuosa obtenida en la etapa iv).
- 25
11. Una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado obtenible a través de un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 30
12. El carbonato de calcio precipitado obtenible a través de un proceso de acuerdo con la reivindicación 10.
13. Un producto que comprende el carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la reivindicación 12, preferentemente el producto es un papel, un producto de papel, una tinta, una pintura, un recubrimiento, un plástico, una composición de polímero, un adhesivo, un producto de construcción, un producto alimenticio, un producto agrícola, un producto cosmético o un producto farmacéutico y, preferentemente, el carbonato de calcio precipitado es un carbonato de calcio precipitado secado y el producto es un plástico o una composición polimérica.
- 35
14. Uso de una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la reivindicación 11 y/o carbonato de calcio precipitado de acuerdo con la reivindicación 12 en aplicaciones de papel, plásticos, composiciones poliméricas, pinturas, recubrimientos, hormigón, cosméticos, productos farmacéuticos y/o agricultura, donde se utiliza preferentemente un carbonato de calcio precipitado secado, preferentemente, un polvo seco de carbonato de calcio precipitado, en plásticos y/o composiciones poliméricas.
- 40

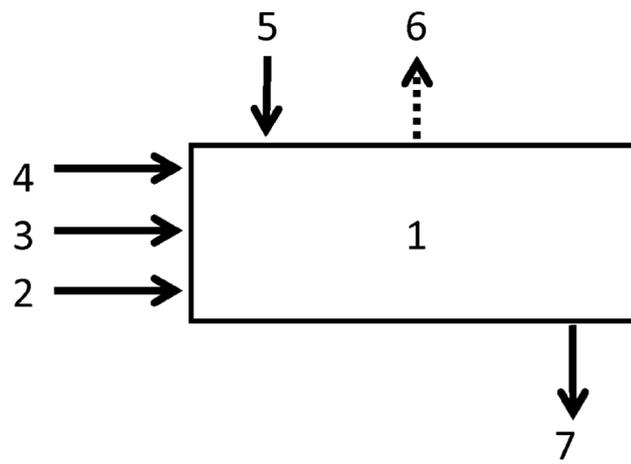


Fig. 1