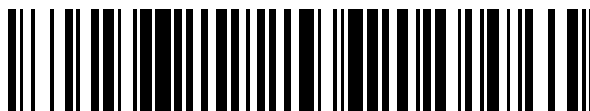


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 982**

51 Int. Cl.:

<b>C09C 1/02</b>	(2006.01)	<b>C09C 3/08</b>	(2006.01)
<b>C04B 22/06</b>	(2006.01)	<b>C09D 7/40</b>	(2008.01)
<b>C01F 11/02</b>	(2006.01)	<b>A61K 8/02</b>	(2006.01)
<b>C09D 7/62</b>	(2008.01)	<b>A61K 8/19</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/36</b>	(2006.01)		
<b>A61Q 11/00</b>	(2006.01)		
<b>A61Q 19/00</b>	(2006.01)		
<b>A61K 8/85</b>	(2006.01)		
<b>C09C 3/00</b>	(2006.01)		
<b>C09C 3/04</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2013 PCT/CH2013/000180**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14075197**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2013 E 13783229 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2920248**

54 Título: **Óxido de calcio modificado superficialmente y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**15.11.2012 EP 12007737**

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

**20.02.2019**

73 Titular/es:

**KALKFABRIK NETSTAL AG (100.0%)  
Oberlanggüetli  
8754 Netstal, CH**

72 Inventor/es:

**STARK, WENDELIN JAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 700 982 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

Óxido de calcio modificado superficialmente y procedimiento para su producción

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la producción de partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente, que comprenden los pasos de producción según la reivindicación 12, a nuevas partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1, así como a sus empleos.

10 Piedra caliza, cal viva y muerta, son productos técnicos conocidos. Se pueden extraer detalles de Kirk-Othmer (Encyclopedia of Chemical Technology, 2010, Wiley, palabra clave "lime and limestone"). La piedra caliza está contenida en numerosos materiales de consumo, se emplea en procesos industriales y sirve como material de partida para cal viva (una mezcla que contiene predominantemente óxido de calcio) y cal muerta (una mezcla que contiene predominantemente hidróxido de calcio). La cal viva sirve a su vez como material de partida para cal muerta. El óxido de calcio es muy reactivo y sensible frente a agua y humedad y ha encontrado solo campos de aplicación limitados debido a la humedad del aire omnipresente. La sensibilidad frente a humedad del aire aumenta cuanto menores sean las partículas de óxido de calcio, ya que la proporción superficie respecto a masa se desplaza desfavorablemente.

15 Nicholson (CH640201) y Brelowski et al (WO2007/092006) describen procedimientos para la producción de cal viva con fluidez mejorada. En este caso se mezcla cal viva molturada con siloxanos específicos en un mezclador comercial. Las partículas de óxido de calcio obtenidas de este modo presentan un comportamiento de fluidez mejorado. Estos materiales son ventajosos para aplicaciones específicas en la industria metálica; las partículas son completamente inapropiadas para muchas otras aplicaciones, debido a su modificación de siloxano.

20 Nakamura et al (WO2005/100246) han descubierto que la producción de óxido de calcio finamente dividido ocasiona problemas (página 2, último párrafo): "Accordingly, it has been impossible to produce high concentration slurry of calcium oxide nanoparticles by conventional techniques." y proponen, por lo tanto, una vía sintética partiendo de dicetonatos de calcio. Es evidente que tal vía de producción requiere mucha energía, es costosa, y está vinculada a la formación de productos secundarios.

25 Chai et al (WO95/15293) dan a conocer igualmente un procedimiento sintético para la producción de partículas de óxido de calcio mediante descomposición de carbonato de calcio en plasma. Es obvio que tal vía de producción requiere mucha energía y es costosa.

30 Bezze (WO94/03536) da a conocer un procedimiento para la producción de óxido de calcio anhidro, que está revestido con titanatos o circonatos específicos; además se describe su empleo como aditivo en polímeros. Es obvio que los materiales de partida empleados son muy específicos y se oponen a un empleo general debido a su precio elevado. Además, debido a la mala biodegradabilidad, el empleo de estos metales de transición se considera desfavorable en algunas aplicaciones.

35 Por lo tanto, una tarea de la presente invención consiste en la puesta a disposición de un procedimiento mejorado para la generación de óxido de calcio en forma de partículas con superficie modificada. Es especialmente significativo poner a disposición un procedimiento que opere de manera económica y una instalación correspondiente, que genere productos de alto valor cualitativo. Además es ventajoso minimizar el gasto de energía y emplear materiales de partida presentes en la naturaleza. Otra tarea de la presente invención es la puesta a disposición de partículas de óxido de calcio modificadas, así como nuevos campos de aplicación para estos materiales. Las tareas definidas anteriormente se solucionan según las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes representan formas de realización ventajosas.

40 A continuación se explica la invención en detalle. En tanto de la relación directa no resulte otro significado, los siguientes conceptos tienen el significado indicado en este caso.

45 Formas de realización, intervalos generales indicados en relación con la presente invención, preferentes y especialmente preferentes, etc, se pueden combinar entre sí a voluntad. Asimismo se pueden suprimir definiciones individuales, formas de realización, etc, o bien éstas no son relevantes. El concepto "que comprende" incluirá los significados "que contiene" y "constituido por".

En tanto no se indique lo contrario, los datos porcentuales se indican como % en masa.

50 El concepto "cal viva" es conocido y se describe, a modo de ejemplo, en Kirk-Othmer (véase más arriba) y contiene esencialmente CaO, típicamente > 90 % en m. Por lo tanto, en la presente invención, cal viva y óxido de calcio se emplean como sinónimo. Según la presente invención, el óxido de calcio se presenta como material en forma de

partículas. Por lo tanto, en relación con la presente invención se definen nanopartículas con un intervalo de tamaños de 10 a 100 nm; correspondientemente partículas submicrónicas con un intervalo de tamaños de 100 nm a 1000 nm, micropartículas de 1 a 40 micrómetros, preferentemente de 1 a 10 micrómetros de diámetro. Tamaños y distribución de grano se pueden determinar con métodos conocidos. Las partículas reducidas (por debajo de 10 micrómetros de diámetro) se miden en especial por medio de detección óptica (dispersión de luz), mediante microscopía (microscopía óptica o microscopía electrónica; medida de las partículas individuales y cálculo de tamaño medio de partícula), o en centrífugas ópticas (por ejemplo Lumisizer, LUM GmbH o en una centrífuga de rayos X, por ejemplo BI-XDC de "Brookhaven Instruments Corporation"), que proporcionan directamente un diámetro hidrodinámico.

El concepto "tamaño de partícula o grano" se emplea como sinónimo, es conocido generalmente, y se puede determinar mediante métodos de uso común. En tanto no se indique lo contrario en la presente invención, el tamaño de partícula se indica como "tamaño de partícula medio". Para partículas en el intervalo de micrómetros (diámetro por encima de 10 micrómetros), la medida se efectúa preferentemente por medio de granulometría de láser (por ejemplo Sympatec HELOS). Para partículas por encima de 100 micrómetros de tamaño se aplica preferentemente un análisis granulométrico. Un dato 0-200  $\mu\text{m}$  como resultado de un análisis granulométrico se debe entender en el sentido de que el valor límite superior para el tamaño de partícula asciende a 200  $\mu\text{m}$  (a modo de ejemplo mediante determinación del residuo de tamizado mediante tamizado por chorro de aire), aunque el valor límite inferior se sitúa en un intervalo técnico razonable (a modo de ejemplo como el dado por un procedimiento de molturación).

A continuación se explica más detalladamente la invención, en especial procedimiento y materiales, con referencia a las figuras. (M) representa molino/dispositivo de molturación, (S) representa dispositivo de pulverización, (T) representa dispositivo de separación, (W) representa cambiador de calor, así como r-CaO y m-CaO representan cal viva cruda, o bien modificada, MH representa agente auxiliar de molturación y Add representa aditivo.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente el procedimiento según la invención para la producción de cal viva, estando representados en la gráfica superior la configuración según el método (I) con molturación y modificación simultánea por medio de aditivo, y en la gráfica inferior la configuración según el método (II) con pasos sucesivos para molturación y modificación por medio de aditivo.

La Fig. 2 muestra esquemáticamente el procedimiento según la invención para la producción de cal viva con paso adicional de separación y reciclaje del agente auxiliar de molturación MH. En este caso, la mezcla de cal viva modificada m-CaO y agente auxiliar de molturación MH se separa primeramente en un dispositivo de separación (T), el agente auxiliar de molturación se enfría en un cambiador de calor y se recicla en el proceso. En este caso, en la gráfica superior se representa la configuración según el método (I) y en la gráfica inferior se representa la configuración según el método (II). En la gráfica inferior se representa adicionalmente el empleo de depósitos intermedios (B) para aditivo y agente auxiliar de molturación.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente, como se definen en la reivindicación 1, a partir de óxido de calcio crudo, aditivo(s) y agente(s) auxiliar(es) de molturación en un dispositivo de molturación inerte, hermetizado frente al ambiente.

En una primera configuración (método I), la invención se refiere a un procedimiento para la producción de partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente, que comprende los pasos (a) puesta a disposición de óxido de calcio crudo, aditivo, agente auxiliar de molturación, (b) puesta a disposición e inertización de un dispositivo de molturación hermetizado frente al ambiente (M), (c) molturación de óxido de calcio crudo en presencia de agente auxiliar de molturación y aditivo en este dispositivo de molturación.

En una segunda configuración (método II), la invención se refiere a un procedimiento para la producción de partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente, que comprende los pasos (e) puesta a disposición de óxido de calcio crudo, aditivo, agente auxiliar de molturación; (b) puesta a disposición e inertización de dispositivo de molturación hermetizado frente al ambiente (M) y dispositivo de pulverización (S); (c) molturación de óxido de calcio crudo en presencia de agente auxiliar de molturación en dicho dispositivo de molturación (M); (d) puesta en contacto de óxido de calcio molturado con aditivo en dicho dispositivo de pulverización (S).

Por consiguiente, los métodos (I) y (II) se diferencian esencialmente en que la molturación de óxido de calcio crudo y la puesta en contacto con aditivo se efectúen simultáneamente (método I) o en pasos sucesivos (método II). En ambos métodos se pueden anteponer o pueden seguir pasos adicionales. Este aspecto de la invención, incluyendo una descripción de los pasos de proceso individuales y aparatos y materiales de partida empleados, se explicará a continuación.

5 Materiales de partida: los materiales de partida, óxido de calcio crudo (r-CaO), aditivo(s) (Add), agente auxiliar de molturación (MH), son conocidos en sí y se encuentran disponibles comercialmente o son obtenibles según métodos conocidos generalmente. Según la invención, estos materiales se pueden presentar como componente puro, como mezcla de diversos componentes y en diferente pureza. A modo de ejemplo, una referencia a "aditivo" se puede entender como "un aditivo" o "una mezcla de aditivos".

10 Óxido de calcio crudo: el óxido de calcio crudo es un producto a escala industrial y se encuentra disponible en diferentes grados de pureza bajo la denominación "cal viva". El procedimiento según la invención es independiente del grado de pureza. El presente procedimiento es especialmente preferente si el óxido de calcio crudo es cal viva, que se obtiene a partir de piedra caliza natural mediante combustión a aproximadamente 900 - 1100°C. Tal piedra caliza natural puede ser piedra caliza rica en calcio, piedra caliza rica en magnesio o dolomita. Es preferente piedra caliza rica en cal con bajo contenido en metales pesados. El concepto "crudo" en relación con la presente invención se refiere a la composición química. Por lo tanto, el concepto óxido de calcio comprende tanto óxido de calcio con un tamaño 0- 130 mm ("cal en piezas") como también con un tamaño 0-200 µm ("cal fina").

15 Aditivo: el aditivo conduce a una modificación superficial de óxido de calcio molturado. Para el procedimiento según la invención son apropiados líquidos no acuosos (especialmente en el caso de molinos en húmedo (M)). El tipo de modificación depende de la selección del aditivo y de las condiciones del procedimiento, el aditivo se puede realizar mediante enlace químico (en especial enlace iónico) o sorción (en especial adsorción).

20 Por lo tanto, en una forma de realización, el aditivo es un líquido del grupo de ácidos C<sub>4-20</sub>-fosfónicos. Según la invención, tales líquidos (i) pueden estar constituidos por estos compuestos o (ii) estos compuestos y adicionalmente agente diluyente no acuoso. La adición de un agente diluyente es ventajosa en especial si los citados compuestos no se presentan en forma líquida en las condiciones de producción.

25 En otra forma de realización, el aditivo es un líquido del grupo ácido oleico y ácido esteárico. El empleo de estos ácidos grasos naturales es ventajoso por diversos motivos. Por una parte, el producto obtenido es de origen biológico, biodegradable e inofensivo desde el punto de vista toxicológico. Por otra parte, la producción no es problemática, ya que no son de esperar emisión de VOC ni peligro de explosión. Según la invención, tales líquidos pueden (i) estar constituidos por estos compuestos o (ii) contener estos compuestos y adicionalmente agente diluyente no acuoso. La adición de un agente diluyente es ventajosa en especial si los citados compuestos no se presentan en forma líquida en las condiciones de producción.

30 Agente auxiliar de molturación: se entiende por agente auxiliar de molturación los componentes que ocasionan un desmenuzado del material de partida. Para el procedimiento según la invención son apropiados gases (en el caso de un dispositivo de molturación M del grupo de molinos de chorro de gas) o líquidos no acuosos (en el caso de un dispositivo de molturación M del grupo de molinos en húmedo). Ha resultado ser importante que el contenido en agua del agente auxiliar de molturación sea reducido. Se puede asegurar un bajo contenido en agua mediante materiales de partida modificados correspondientemente o mediante reciclaje del agente auxiliar de molturación. se parte de que el óxido de calcio crudo muestra una acción higroscópica durante el proceso de molturación.

40 Por lo tanto, en una forma de realización, el agente auxiliar de molturación es un gas inerte con un contenido en agua < 0,1 g de vapor de agua por metro cúbico, preferentemente < 0,01 g de vapor de agua por metro cúbico. Esto se puede asegurar mediante empleo de gases con especificación correspondiente. Tales gases se encuentran disponibles comercialmente. De manera alternativa se puede reciclar el gas como se describe anteriormente. Son gases preferentes nitrógeno, gases nobles, aire desecado.

45 En otra forma de realización, el agente auxiliar de molturación es un líquido no acuoso con un contenido en agua < 0,1 g de agua por litro, preferentemente < 0,05 g de agua por litro, en el mejor de los casos < 0,02 g de agua por litro. Esto se puede asegurar mediante empleo de líquidos con especificación correspondientes. Tales líquidos se encuentran disponibles comercialmente. De manera alternativa, el líquido se puede reciclar como se describe a continuación. Son líquidos preferentes aceites vegetales, derivados de aceites vegetales, parafinas, glicoles y éteres glicólicos.

Según configuración del dispositivo de molturación se puede emplear adicionalmente un agente auxiliar de molturación sólido (a modo de ejemplo bolas de acero o cerámica). Esto aumenta la eficiencia del paso (c), pero requiere un paso de separación adicional (e).

50 Paso (a): la puesta a disposición de los materiales de partida se efectúa de modo conocido en sí. Esto se puede efectuar de manera continua o discontinua. Los materiales de partida se ponen a disposición convenientemente desde depósitos intermedios (depósito (B)), éstos están preferentemente aislados frente a la humedad del ambiente.

El óxido de calcio crudo se puede alimentar directamente desde una instalación de molturación; típicamente con un tamaño de partícula 0-200 µm.

5 Paso (b): ha resultado ser importante para el procedimiento según la invención que el proceso de molturación se lleve a cabo en presencia de agua. Correspondientemente, en relación con la presente invención se entiende por inertización la eliminación de agua. Esto incluye también la eliminación de agua adsorbida en superficies del dispositivo de molturación.

10 En una forma de realización, la inertización (secado) se efectúa calentándose el dispositivo de molturación (M) y, en caso dado, el dispositivo de pulverización (S), en caso dado bajo presión reducida. A modo de ejemplo, es apropiado un calentamiento a 120°C, 1 h. Esta forma de realización es especialmente apropiada para dispositivos de molturación menores y/o procedimientos discontinuos.

15 En una forma de realización alternativa, la inertización se efectúa mediante el óxido de calcio crudo empleado. En esta forma de realización, el paso (c) se lleva a cabo hasta que se genera un producto de calidad constante. Esta forma de realización es especialmente apropiada para dispositivos de molturación mayores, en los que no es posible un calentamiento y/o en procedimientos continuos. En esta forma de realización se lleva a cabo el procedimiento aquí descrito, formándose inicialmente un producto con calidad reducida, en especial con una proporción elevada de hidróxido de calcio y/o una modificación superficial insuficiente. Se parte de que el agua presente durante el proceso de molturación influye negativamente sobre el procedimiento, pero este agua se enlaza a través del óxido de calcio crudo empleado. El producto formado en primer lugar se elimina o se destina a otro empleo en esta forma de realización.

20 En otra forma de realización alternativa, la inertización se efectúa mediante el óxido de calcio crudo empleado con reciclaje interno de proceso. En esta forma de realización, el paso (c) se lleva a cabo hasta que se genera un producto de calidad constante y el producto de baja calidad formado previamente se utiliza para la puesta a disposición de óxido de calcio crudo (reciclaje). De este modo es posible alimentar este producto formado en primer lugar a un horno de combustión de cal – en caso dado tras otros pasos de elaboración – para obtener óxido de calcio crudo. En una forma de realización alternativa, el óxido de calcio parcialmente hidratado se emplea externamente (por ejemplo en la estabilización del suelo).

30 Paso (c): para la molturación son apropiados en principio todos los dispositivos de molturación (molino (M)), que se emplean para la molturación de óxido de calcio hasta el momento. En especial son apropiados molinos de chorro de gas (Jet Mill) y molinos en húmedo (Wet Mill). La selección y el diseño de dispositivos correspondientes es habitual para el especialista.

35 Para garantizar que la molturación se efectúe en presencia de agua, el dispositivo de molturación debe estar hermetizado frente al ambiente. De este modo se garantiza que no llegue agua al proceso (en especial a través de la humedad del aire). Una correspondiente hermetización se puede garantizar mediante la construcción del molino y es habitual para el especialista. Además puede ser ventajoso llevar a cabo este paso bajo ligera sobrepresión, a modo de ejemplo 0,1 bar.

En una forma de realización, los materiales de partida óxido de calcio, aditivo y agente auxiliar de molturación se alimentan al molino simultáneamente. Por consiguiente, el desmenuzado y la modificación superficial se efectúan simultáneamente.

40 En otra forma de realización, los materiales de partida óxido de calcio y agente auxiliar de molturación se alimentan simultáneamente al molino, el aditivo en un dispositivo de pulverización postconectado (S). Por consiguiente, el desmenuzado y la modificación superficial se efectúan en pasos parciales sucesivos.

45 En otra forma de realización, los materiales de partida óxido de calcio, aditivo y agente auxiliar de molturación se alimentan simultáneamente al molino, y adicionalmente se aplica aditivo en un dispositivo de pulverización postconectado (S). Por consiguiente, el desmenuzado y la modificación superficial se efectúan de manera tanto simultánea como también consecutiva. Esta forma de realización posibilita realizar una modificación superficial con diversos aditivos de manera sencilla.

50 Paso (d): para la puesta en contacto de óxido de calcio molturado con aditivo (s), en principio son apropiados dispositivos conocidos (como pulverizadores, nebulizadores, lavadores de tambor y similares), que son apropiados, como es sabido, para el revestimiento de partículas. En especial son apropiados sistemas de mezclado continuos (como Vrieco-Nauta Continuous Mixer; a modo de ejemplo Hosokawa Micron LTD), equipado con toberas de pulverizado (para la distribución ultrafina de aditivos, a modo de ejemplo firma Lechler). La selección y el diseño de dispositivos correspondientes es habitual para el especialista.

5 En una configuración, el aditivo se diluye primeramente con un agente diluyente y después se pone en contacto con el óxido de calcio molturado. El agente diluyente se puede separar del producto obtenido a continuación. Son agentes diluyentes apropiados, a modo de ejemplo, alcoholes anhidros (como etanol), hidrocarburos de cadena corta anhidros (como aceite de parafina) e hidrocarburos halogenados anhidros (como cloruro de metileno). Esta configuración es ventajosa especialmente para la escala de producción menor, como instalaciones de investigación y técnicas.

10 Paso (e): el producto obtenido a partir del paso (c), o bien (d), es primeramente una mezcla que contiene óxido de calcio modificado superficialmente, agente auxiliar de molturación y, en caso dado, aditivo. En una forma de realización, ésta se puede separar en un dispositivo de separación (T) en un paso siguiente. Los procedimientos de separación y los dispositivos son conocidos en sí. En tanto el agente auxiliar de molturación sea un líquido, son apropiados todos los dispositivos para la separación de mezclas de líquido-sólido, o bien centrífugas y filtros. En tanto el agente auxiliar de molturación sea un gas, son apropiados todos los dispositivos para la separación de mezclas de gas-sólido, a modo de ejemplo separadores centrífugos.

15 Como se ha indicado, el paso (e) es facultativo; un paso de separación independiente no es forzosamente necesario. En el caso de agentes auxiliares de molturación gaseosos, éstos se pueden evaporar simplemente en el ambiente al final del proceso de molturación (c), o bien proceso de pulverización (d). Ésto es especialmente ventajoso si no está prevista una recirculación del agente auxiliar de molturación. Además, una separación puede no ser necesaria si el agente auxiliar de molturación es una suspensión, que se debe emplear en la aplicación de producto ulterior. En este caso, en otra forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de una suspensión que contiene un líquido no acuoso (fase continua) y partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente (fase dispersa).

20 Paso (f): en tanto en el paso (e) se separen agentes auxiliares de molturación y/o aditivos del producto, éstos se pueden reciclar en el procedimiento. En caso dado es ventajoso prever una refrigeración por medio de cambiadores de calor (W) en el reciclaje.

25 Características de procedimiento generales: a continuación se exponen algunas configuraciones generales y preferentes del procedimiento según la invención.

30 El procedimiento aquí descrito puede presentar configuración continua, parcialmente continua o discontinua. En el caso de un procedimiento continuo se efectúa al menos una alimentación y extracción del dispositivo de molturación (M) de manera continua. En el caso de un procedimiento discontinuo se efectúa alimentación al y extracción del dispositivo de molturación (M) de manera discontinua.

El tamaño de partícula de las partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente producidas según la invención puede adoptar un amplio intervalo y es sensiblemente dependiente del dispositivo de molturación. Los valores típicos de un diámetro medio son  $< 30 \mu\text{m}$ , preferentemente  $< 10 \mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente  $< 2 \mu\text{m}$ . El tamaño de partícula se puede adaptar al empleo deseado.

35 El contenido en aditivo de las partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente producidas según la invención puede adoptar un amplio intervalo y depende de la cantidad de empleo, del tamaño de partícula y de los parámetros de procedimiento. Los valores típicos son  $< 20 \%$  en masa, preferentemente  $< 8 \%$  en m, de modo especialmente preferente  $< 2 \%$  en m, referido a la masa de óxido de calcio.

40 El tamaño de partícula del óxido de calcio crudo empleado puede adoptar un amplio intervalo y es sensiblemente dependiente del dispositivo de molturación. Los valores típicos de un diámetro medio se encuentran en partículas con un tamaño de 40 micrómetros a 2 milímetros. Además, se ha mostrado conveniente reducir el tamaño de partícula en el dispositivo de molturación en el factor 10, preferentemente en el factor 20.

45 La reactividad del óxido de calcio crudo empleado puede adoptar un amplio intervalo y se determina esencialmente por su producción. La reactividad de óxido de calcio se determina según la norma EN 459-2 (cal para construcción – parte 2: procedimientos de ensayo; curva de extinción). En este caso se ha impuesto el valor  $t_{60}$  como propiedad mensurable del óxido de calcio. Para el presente procedimiento son apropiados valores  $t_{60}$  por debajo de 5 minutos; preferentemente por debajo de 2 minutos; son especialmente apropiados valores  $t_{60}$  de 15 - 60 s.

50 Como se ha expuesto, las diferentes características del procedimiento según la invención se pueden combinar a voluntad. No obstante, han resultado ventajosas determinadas combinaciones de características, éstas son especialmente preferentes y se reúnen en la siguiente tabla:

## ES 2 700 982 T3

Forma de realización	A	B	C	D
Método	I	I	II	II
Agente auxiliar de molturación	Gaseoso	Gaseoso	Líquido	Líquido
Aditivo	Comp. metálico volátil	Comp. metálico volátil	Derivado de ac. carboxílico	Ácidos fosfónicos
Tipo de disp. de molturación	Jet Mill	Jet Mill	WetMill	WetMill
Tipo de disp. de pulverización	Tobera de 2 fases	Tobera	Tobera	ninguno
Tipo de disp. de separación	no	Ciclón	Centrífuga	Hidrociclón
Reciclaje de agente auxiliar de molturación	no	si	si	si

5 En un segundo aspecto, esta invención describe partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente, obtenibles según u obtenidas según un procedimiento como se describe anteriormente. Este aspecto de la invención se explicará más detalladamente a continuación. Estos materiales novedosos son también objeto de la presente invención. Por consiguiente, este documento describe partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente, obtenibles según un procedimiento como se describe en este caso, y partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente, obtenidas según un procedimiento como se describe en este caso.

En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente con

- 10
- un tamaño de partícula de 1 a 10 micrómetros,
  - un contenido en ácido oleico de un 0,5-5 %, preferentemente un 0,5-4 %,
  - un contenido en óxido de calcio de un 95 a un 99 %.

En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente con

- 15
- un tamaño de partícula de 1 a 10 micrómetros,
  - un contenido en ácido esteárico de un 0,5 a un 5 %,
  - un contenido en óxido de calcio de un 95 a un 99,5 %.

En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente con

- 20
- un tamaño de partícula de 1 a 10 micrómetros,
  - un contenido en ácido dodecilsfosfónico de un 0,25 a un 2 %,
  - un contenido en óxido de calcio de un 96 a un 99 %.

En otra forma de realización, la invención se refiere a una mezcla de óxido de calcio y agente auxiliar de molturación líquido. En esta forma de realización no se separa el producto generado principalmente. Tal mezcla de productos se puede emplear como dispersión de óxido de calcio modificado superficialmente. En esta forma de realización, la invención se refiere a una dispersión,

- 5
- formando la fase dispersa óxido de calcio con un tamaño de partícula de 0,5 a 2 micrómetros, un contenido en ácido oleico o ácido esteárico de un 0,2 a un 5 %, un contenido en óxido de calcio en las partículas de un 90 a un 99 %, y
  - conteniendo la fase continua aceite de colza, o estando ésta constituida por el mismo, y
  - presentando la dispersión un contenido en partículas de un 5 a un 20 %.

- 10
- En un tercer aspecto, la invención se refiere al empleo de las partículas de óxido de calcio aquí descritas, así como a productos apropiados para estos empleos. Este aspecto de la invención se explicará más detalladamente a continuación.

- 15
- Las partículas de óxido de calcio obtenibles u obtenidas según el procedimiento descrito en este caso se pueden emplear en las aplicaciones para óxido de calcio conocidas hasta la fecha. En estas aplicaciones, debido a sus propiedades mejoradas, el óxido de calcio según la invención presenta ventajas frente a óxido de calcio convencional. De este modo, la reactividad reducida frente al aire ambiental conduce a una manejabilidad y una estabilidad al almacenaje mejoradas.

- 20
- Adicionalmente, para las partículas de óxido de calcio aquí descritas resultan otras aplicaciones. De este modo, en el caso de partículas de óxido de calcio según la invención se observa una humectabilidad y/o miscibilidad mejorada, lo que posibilita nuevos campos de aplicación. Por lo tanto, la invención se refiere también al empleo de partículas modificadas superficialmente

- como agente fitosanitario;
- como carga, en especial como carga funcional, en materiales sintéticos;
- como carga (y en caso dado pigmento) en barnices o pinturas;

25

- como aditivo de productos alimenticios;
- como aditivo en cosméticos;
- como sustancia auxiliar en productos farmacéuticos;
- como aditivo en productos de papel;
- como agente adhesivo en formulaciones de colas y polímeros;

30

- como sustancia auxiliar en mezclas de cemento u hormigón.

Las partículas de óxido de calcio descritas en este caso se pueden mezclar con productos comerciales para emplearse en las aplicaciones citadas anteriormente.

- 35
- Por lo tanto, en una forma de realización, la invención se refiere a un agente fitosanitario, en especial del grupo de fungicidas y bactericidas, que contiene partículas de óxido de calcio como se describen en este caso. Un campo de aplicación preferente del CaO según la invención es como agente local contra enfermedades de las plantas, en especial falso mildiu, sarna del manzano y/o fuego bacteriano. Las partículas de óxido de calcio se pueden presentar en el mismo en un amplio intervalo de concentraciones, típicamente en una cantidad de un 1 a un 20 % (en especial en el caso de formulaciones líquidas) o en una cantidad de un 75-100 % (en especial en el caso de formulaciones sólidas).

- 40
- En este caso, el CaO modificado descrito en este caso tiene una serie de ventajas: en primer lugar, el producto muestra una alta compatibilidad con el medio ambiente y no muestra peligro hídrico, ya que el CaO tiene solo un período de vida limitado, y reacciona interiormente durante horas a días para dar piedra caliza (carbonato de calcio), por lo tanto se transforma en un producto natural y conocido. Además, el material básico CaO y el material estratificado (aditivo) se encuentran disponibles a precios económicos, de modo que el producto es interesante
- 45
- también desde el punto de vista económico. No obstante, en especial se debe poner de relieve su conveniente eficacia: en ensayos comparativos (véase los siguientes Ejemplos 4.1, 4.2 y 4.3) se analizó tanto el CaO inventivo modificado como también CaO no modificado (puro), así como CaO revestido con polímero, en ensayos de eficacia contra parásitos de las plantas. Tanto las series de ensayo en los Ejemplos 4.1, 4.2 como también en 4.3 muestran



que el CaO inventivo tiene una eficacia mejorada contra los microorganismos. Ésto es válido en 4 ejemplos comparativos, tanto para la proporción de hojas atacadas (entradas a la izquierda/en el centro en las tablas), así como el nivel de gravedad del ataque (proporción de hojas muertas, a la derecha en las tablas).

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere también al empleo de las partículas de óxido de calcio descritas en este caso como agente fitosanitario en fruticultura, horticultura y viticultura. La presente invención se refiere además a formulaciones para la protección fitosanitaria que contienen las partículas de óxido de calcio descritas en este caso, en especial para el tratamiento de cultivos de frutas, cultivos de verduras y/o cultivos vinícolas.

10 En otra forma de realización, la invención se refiere a un material sintético que contiene partículas de óxido de calcio como se describen en este caso, en especial del grupo de poliolefinas, de poliéteres, polisulfonas, poliamidas y poliésteres. Éstas también pueden estar halogenadas, en especial PVC. Las partículas de óxido de calcio se pueden presentar en el mismo en un amplio intervalo de concentraciones, típicamente en una cantidad de un 0,2 a un 40 %.

15 En otra forma de realización, la invención se refiere a barnices o pinturas que contienen partículas de óxido de calcio como se describen en este caso, en especial del grupo que comprende poliacrilatos, poliésteres o poliuretanos. Las partículas de óxido de calcio se pueden presentar en los mismos en un amplio intervalo de concentraciones, típicamente en una cantidad de un 0,2 a un 40 %.

En otra forma de realización, la invención se refiere a productos alimenticios que contienen partículas de óxido de calcio como se describen en este caso, en especial del grupo que comprende productos de panadería y pastelería, pero también pescado, carne y vino. Las partículas de óxido de calcio se pueden presentar en los mismos en un amplio intervalo de concentraciones, típicamente en una cantidad de un 0,05 a un 2 %.

20 En otra forma de realización, la invención se refiere a artículos cosméticos que contienen partículas de óxido de calcio como se describen en este caso, en especial del grupo de productos para el cuidado de la piel y productos de higiene dental. Las partículas de óxido de calcio se pueden presentar en los mismos en un amplio intervalo de concentraciones, típicamente en una cantidad de un 0,05 a un 20 %, en especial un 0,5 a un 10 %.

25 En otra forma de realización, la invención se refiere a formulaciones farmacéuticas que contienen partículas de óxido de calcio como se describen en este caso, en especial del grupo de formulaciones sólidas, a modo de ejemplo comprimidos, polvos, supositorios. Las partículas de óxido de calcio se pueden presentar en los mismos en un amplio intervalo de concentraciones, típicamente en una cantidad de un 0,05 a un 10 %.

30 En otra forma de realización, la invención se refiere a un producto de papel que contiene partículas de óxido de calcio como se describen en este caso, en especial papel para impresoras de chorro de tinta. Las partículas de óxido de calcio se pueden presentar en el mismo en una capa superior (en especial la capa más alta o la segunda capa más alta), que absorbe la tinta.

35 En otra forma de realización, la invención se refiere a una formulación de cola, o bien polímero, que contiene partículas de óxido de calcio como se describen en este caso, en especial para el empleo de materiales de sellado, masas para juntas, hermetizaciones de edificios y/o aplicaciones de polímero/pegamento. Estas formulaciones de cola, o bien polímero, son eficaces en especial en superficies húmedas. Tales formulaciones son típicamente semifluidas o altamente viscosas; las partículas de óxido de calcio se pueden presentar suspendidas en las mismas; las cantidades apropiadas se sitúan en el intervalo de un 0,5 a un 40 %, en especial un 1 a un 40 %.

40 En otra forma de realización, la invención se refiere a mezclas cementosas, así como a hormigón, que contienen partículas de óxido de calcio como se describen en este caso. Las partículas de óxido de calcio se pueden presentar en las mismas en un amplio intervalo de concentración; el especialista puede determinar una cantidad efectiva por medio de series de ensayo. Por consiguiente, la invención se refiere también al empleo de partículas de óxido de calcio según la invención en industrias productoras de cemento y elaboradoras de cemento ("industria del cemento").

Los siguientes ejemplos citados sirven para la explicación ulterior de la invención; no deben limitar ésta de ningún modo.

45 Ej. 1

En este ejemplo se muestra que es posible una molturación de cal viva cruda sin influir negativamente sobre la pureza. Se molturan 2 g de material de partida (tamaño de partícula < 200 µm) con 20 ml de aceite de colza y 10

gramos de bolas de molturación (circonio, 0,2 mm de diámetro) en un molino de tipo molino planetario (firma Fritsch, Pulverisette 7) durante 20 minutos a 1100 revoluciones por minuto.

Aumento cuantitativo de impurezas en cal cruda tratada

Nº	Tratamiento superficial	Hidróxido de calcio debido al proceso/% en masa <sup>b</sup>	Carbonato de calcio debido al proceso/% en masa <sup>b</sup>
1	Ninguno (solo wet milling según condiciones especificadas en este caso)	< 1 % en masa	< 1 % en masa
2	Lecitina de soja (2,5 % en masa <sup>a</sup> )	< 1 % en masa	< 1 % en masa
3	Ácido oleico (0,25 % en masa <sup>a</sup> )	< 1 % en masa	< 1 % en masa
4	Ácido oleico (2,5 % en masa <sup>a</sup> )	< 1 % en masa	< 1 % en masa
5	Ácido esteárico (2,5 % en masa <sup>a</sup> )	< 1 % en masa	< 1 % en masa
6	Ácido tetradecilfosfónico (0,25 % en masa <sup>a</sup> )	< 1 % en masa	< 1 % en masa

<sup>a</sup>Tratamiento superficial: % en masa respecto a masa total Sustancias sólidas  
<sup>b</sup>Impurezas introducidas por molturación (milling (entrada 1) o molturación y modificación superficial (entradas 2-6)).

- 5 La tabla muestra el aumento de hidróxido de calcio y carbonato de calcio mediante el procedimiento según la invención. Estos valores son muy reducidos y son válidos para materiales de partida de calidad elevada (respectivamente 0,5 % en m de hidróxido y carbonato de calcio) y baja calidad (3 % en m de hidróxido de calcio y 5 % en m de carbonato de calcio).

Ej. 2

- 10 En este ejemplo se muestra que el óxido de calcio crudo de una instalación de molturación de cal se puede emplear para obtener partículas de diferente tamaño. Los tamaños de partícula se indicaron como distribución de tamaños de partícula higródinámica y se determinaron por medio de Lumisizer. Como agente auxiliar de molturación se emplean adicionalmente bolas de 0,2 mm.

Distribución de tamaños de partícula

Nº	Agente auxiliar de molturación	Tiempo / min	Aditivo	d10 / $\mu\text{m}$	d50 / $\mu\text{m}$	d90 / $\mu\text{m}$
7	0,2 mm; monobutiléter de dietilenglicol	60	-	0,07 5	0,13	0,4
8	0,2 mm; aceite de parafina	60	-	1,4	2,5	3,7
9	0,2 mm, aceite de colza	60	-	0,8	1,3	1,8
10	0,2 mm, etilenglicol	20	-	0,8	1,6	2,2

Ej. 3

En este ejemplo se producen las partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente. La siguiente tabla muestra la robustez del proceso bajo diferentes condiciones.

Nº	Agente auxiliar de molturación	Tiempo /min	Aditivo	d10 / $\mu\text{m}$	d50 / $\mu\text{m}$	d90 / $\mu\text{m}$
11	0,1 mm / 0,2 Aceite de colza	60	-	0,9	1,5	2,5
12	0,7 mm / Aceite de colza	60	-	0,9	1,5	2,2
13	0,7 mm / Aceite de colza	20	Ácido oleico, 2,5 % en masa	1,2	2,1	3,7
14	0,7 mm / Aceite de colza	40	Ácido oleico, 2,5 % en masa	1,2	2,0	3,8
15	0,7 mm / Aceite de colza	90	Ácido oleico, 2,5 % en masa	0,9	1,6	2,3
16	0,3 mm / 0,4 Aceite de colza	60	Lecitina, 2,5 % en masa	0,9	1,5	2,2
17	0,7 mm / Aceite de colza	60	Ácido esteárico, 2,5 % en masa	3,0	5,6	6,9
18	0,7 mm / Aceite de colza	20	Ácido tetradecilfosfónico, 0,25 % en masa	2,4	4,5	6,6

- 5 Los resultados muestran que los diferentes aditivos son apropiados para el procedimiento según la invención. En este caso, debido a la estrecha distribución de tamaños de partícula resulta especialmente ventajoso el ácido oleico.

Ej. 4 Aplicaciones en protección fitosanitaria

- 10 Los siguientes ejemplos muestran que las partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente según la invención desarrollan una amplia acción fungicida y bactericida y, por lo tanto, se pueden emplear ventajosamente en protección fitosanitaria. Las partículas de óxido de calcio empleadas se obtuvieron según el método (II) como se representa anteriormente, y tienen un diámetro medio de partícula de 1 – 100 micrómetros, preferentemente 1 – 20 micrómetros.

4.1: fuego bacteriano

- 15 Se revistió CaO finamente pulverizado con ácido esteárico (5 % en peso de ácido esteárico, referido a CaO) y se sometió a ensayo como polvo en flores de manzano contra fuego bacteriano. Los ensayos estandarizados se llevaron a cabo en un instituto certificado a tal efecto (bioferm Research GmbH, DE).

Revestimiento de CaO con ácido esteárico: se mezclaron para dar una masa homogénea 20 g de polvo de CaO con 1 g de ácido esteárico como disolución en etanol (20 ml). El polvo húmedo de etanol se secó en el evaporador rotatorio bajo agua y exclusión de aire, y proporcionó un polvo blanco como CaO revestido.

- 20 Se colocaron flores de manzano de la especie Gala con el tallo en una disolución de sacarosa al 10 % y se incubaron las mismas en una cámara húmeda.

- 25 Inoculación/patógeno: se pulverizó sobre las flores Erwinia amylovora Stamm 385 (Ea385) como suspensión bacteriana a partir de cultivos frescos con 10 millones de células por milímetro. Las flores infectadas se trataron con el CaO revestido como polvo (serie de ensayos) 1 hora después de inoculación, o se sometieron al tratamiento estándar (cinsulfato de estreptomina 0,06 % como disolución de pulverización; control y referencia).

Valoración: las flores se analizaron después de 6 días y se analizaron sobre las características típicas de patógenos de una infección (gotas de mucosidad). Un 39 % de las flores sin tratamiento estaban afectadas por fuego bacteriano. Se valoró la reducción del ataque mediante el correspondiente tratamiento como grado de acción del tratamiento.

	Grado de acción del tratamiento [%]	Desviación estándar [%]
Sulfato de estreptomicina 0,06%	68	14
Polvo de CaO revestido con un 5 % de ácido esteárico	82	7

5

#### 4.2: sarna del manzano

Se sometió a ensayo CaO modificado para el tratamiento de la sarna del manzano (*Venturia inaequalis*) en un instituto autorizado a tal efecto (FiBL, CH).

CaO revestido:

10 Revestimiento con ácido esteárico: según el Ejemplo 4.1.

Revestimiento con ácido poliláctico: se mezclaron para dar una masa homogénea 20 g de polvo de CaO con 1 g de ácido poliláctico como disolución en cloroformo (20 ml). El polvo húmedo se secó en el evaporador rotatorio bajo agua y exclusión de humedad, y proporcionó un polvo blanco como CaO revestido.

Patógeno: *Venturia inaequalis*.

15 Plantas: se cultivaron en macetas plantas de manzano de la especie Jonagold y éstas crecieron hasta un estadio de 5 hojas.

Inoculación: las plantas secas se trataron con polvo o el agente estándar. Tres horas más tarde se pulverizaron las plantas en todas las hojas con una suspensión de 100 mil gérmenes por milímetro.

20 Valoración: se valoraron plantas infectadas como porcentaje de hojas atacadas (aparición visible de los síntomas de la enfermedad). Como controles para tratamientos exitosos se empleó el "Kocide Opti (un preparado de cobre)" comercial como disolución al 0,1 %, o bien al 0,01 %. El nivel de gravedad del ataque (severidad) se indica como proporción (%) de hojas atacadas, muertas.

	Hojas infectadas [%]	Desviación estándar [%]	Nivel de gravedad [%]	Desviación estándar [%]
Sin tratamiento tras la inoculación	55	11	28	8
Tratamiento estándar Kocide Opti 0,1 %	17	11	1.6	2.3
Tratamiento estándar Kocide Opti 0,01 %	43	8	12	4.6
Comparación 1 Polvo de CaO no tratado	46	7	19	2.6
Comparación 2 Ácido poliláctico-CaO	52	7	26	3

	Hojas infectadas [%]	Desviación estándar [%]	Nivel de gravedad [%]	Desviación estándar [%]
Ácido esteárico-CaO según la invención	26	6	8.7	5

4.3: falso mildiu

Se sometió a ensayo CaO modificado para el tratamiento de falso mildiu (*Plasmopara viticola*) en un instituto autorizado a tal efecto (FiBL, CH).

5 CaO revestido:

Revestimiento con ácido esteárico: según Ejemplo 4.1.

Revestimiento con ácido poliláctico: según Ejemplo 4.2.

Plantas: se cultivaron en macetas vides de la especie Chasselas, y éstas crecieron hasta un estadio de 4 hojas.

Patógeno: *Plasmopara viticola*.

10 Inoculación: las plantas se trataron en húmedo con polvo o el agente estándar. Esto simula un tratamiento preventivo de los cultivos en el caso de condiciones medioambientales húmedas, temidas por la propagación de mildiu. 3 horas después se pulverizaron plantas en todas las hojas con una suspensión de 50 mil esporas por milímetro.

15 Valoración: se valoraron plantas infectadas como porcentaje de hojas atacadas (aparición visible de los síntomas de la enfermedad). Como controles para tratamientos exitosos se empleó un preparado de cobre comercial (Kocide Opti) como disolución al 0,1 %, o bien al 0,01 %. El nivel de gravedad del ataque (severidad) se indica como proporción (en porcentaje) de hojas atacadas, muertas, y se indica en la siguiente tabla.

	Hojas infectadas [%]	Desviación estándar [%]	Hojas infectadas, muertas (nivel de gravedad)	Desviación estándar [%]
Sin tratamiento tras la inoculación	93	12	72	15
Tratamiento estándar Kocide Opti 0,1 %	7,5	12	0,3	0,5
Tratamiento estándar Kocide Opti 0,01 %	82,5	15	26	10
Comparación 1 Polvo de CaO no tratado	72	17	41	11
Comparación 2 Ácido poliláctico-CaO	92	13	67	8
Ácido esteárico-CaO según la invención	43	40	16	18

20 En una segunda parte de los ensayos se trataron las plantas con los mismos materiales de CaO directamente tras la inoculación con el patógeno de mildiu. Esto reajusta las condiciones de campo en un tratamiento de cultivos durante una propagación del patógeno.

ES 2 700 982 T3

	Hojas infectadas [%]	Desviación estándar [%]	Hojas infectadas, muertas (nivel de gravedad)	Desviación estándar [%]
Comparación posterior Polvo de CaO no tratado	1, 96	9	45	17
Comparación posterior Ácido poliláctico-CaO	2, 93	10	52	9
Ácido esteárico-CaO, posterior	57	27	7,3	5,9

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente, caracterizadas por que éstas se presentan
- con un tamaño medio de partícula de 1 a 10 micrómetros;
  - con un contenido en ácido oleico de un 0,5 a un 5 %;
- 5
- con un contenido en óxido de calcio de un 95 a un 99 %; o se presentan
  - con un tamaño medio de partícula de 1 a 10 micrómetros,
  - un contenido en ácido dodecilsulfónico de un 0,25 a un 2 %;
  - un contenido en óxido de calcio de un 96 a un 99 %; o se presentan
  - con un tamaño medio de partícula de 1 a 10 micrómetros;
- 10
- un contenido en ácido esteárico de un 0,5 a un 5 %;
  - un contenido en óxido de calcio de un 95 a un 99 %; o se presentan
  - con un tamaño medio de partícula de 0,5 a 2 micrómetros,
  - un contenido en ácido oleico de un 0,2 a un 5 %;
  - un contenido en óxido de calcio en las partículas de un 90 a un 99 %;
- 15
- como dispersión al 5 – 20 % en m en aceite de colza.
- 2.- Empleo de partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente según la reivindicación 1,
- como agente fitosanitario;
  - como carga en materiales sintéticos;
  - como carga y, en caso dado, como pigmento en barnices o pinturas;
- 20
- como aditivo de productos alimenticios;
  - como aditivo en cosméticos;
  - como sustancia auxiliar en productos farmacéuticos;
  - como aditivo en productos de papel;
  - como agente adhesivo en formulaciones de colas y polímeros;
- 25
- como sustancia auxiliar en mezclas de cemento u hormigón.
- 3.- Agente fitosanitario del grupo de fungicidas y bactericidas que contiene partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una cantidad de un 1 – 20 % en m.

- 4.- Material sintético del grupo de poliolefinas, poliéteres, polisulfonas, poliamidas y poliésteres, que están halogenados, en caso dado, parcial o completamente, que contiene partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una cantidad de un 0,2 – 40 % en m.
- 5 5.- Barnices o pinturas del grupo de poliacrilatos, poliésteres y poliuretanos, que contienen partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una cantidad de un 0,2 – 40 % en m.
- 6.- Producto alimenticio del grupo de productos de panadería y pastelería, de productos de pescado y carne y de bebidas alcohólicas, que contiene partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una cantidad de un 0,05 – 2 % en m.
- 10 7.- Artículo cosmético del grupo de productos para el cuidado de la piel y productos de higiene dental, que contiene partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una cantidad de un 0,5 - 20 % en m.
- 8.- Formulación farmacéutica del grupo de formulaciones sólidas que contiene partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una cantidad de un 0,05 a un 10 % en m.
- 15 9.- Producto de papel que contiene partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una capa superior; en especial papel para impresora de chorro de tinta que contiene partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una capa superior que absorbe la tinta.
- 10.- Formulaciones de colas y polímeros que contienen partículas de óxido de calcio según la reivindicación 1 en una cantidad de un 0,5 – 40 % en m.
- 11.- Empleo de partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente según la reivindicación 1 o 15 como fungicida y bacterizida, en especial en fruticultura, horticultura y viticultura.
- 20 12.- Procedimiento para la producción de partículas de óxido de calcio modificadas superficialmente según la reivindicación 1, en especial un procedimiento continuo que comprende los pasos
- método I -
- (a) puesta a disposición de óxido de calcio crudo, aditivo, agente auxiliar de molturación,
- (b) puesta a disposición e inertización de un dispositivo de molturación (M) hermetizado frente al ambiente,
- 25 (c) molturación de óxido de calcio crudo en presencia de agente auxiliar de molturación y aditivo en este dispositivo de molturación; o
- método II -
- (a) puesta a disposición de óxido de calcio crudo, aditivo, agente auxiliar de molturación,
- (b) puesta a disposición e inertización de un dispositivo de molturación (M) hermetizado frente al ambiente, y un dispositivo de pulverización (S),
- 30 (c) molturación de óxido de calcio crudo en presencia de agente auxiliar de molturación en dicho dispositivo de molturación (M),
- (d) puesta en contacto de óxido de calcio molturado con aditivo en dicho dispositivo de pulverización (S);
- 35 siendo el agente auxiliar de molturación (i) un gas inerte con un contenido en agua < 0,1 g/m<sup>3</sup>, o (ii) un líquido no acuoso con un contenido en agua < 0,1 g/l; y siendo el aditivo un líquido que contiene compuestos que se seleccionan a partir del grupo que comprende ácido oleico, ácido esteárico y ácido dodecilsulfónico; y comprendiendo el método I y II adicionalmente, en caso dado:



## ES 2 700 982 T3

- (f) separación de dióxido de calcio modificado superficialmente en un dispositivo de separación (T), y en caso dado
- (g) reciclaje de agente auxiliar de molturación y/o aditivo excedente, en caso dado bajo refrigeración en un cambiador de calor (W).

5 13.- Procedimiento según la reivindicación 12,

siendo el óxido de calcio crudo en el paso (a) cal viva, que se obtiene a partir de piedra caliza natural; y/o

efectuándose en el paso (b) la inertización (secado),

- calentándose el dispositivo de molturación y, en caso dado, el dispositivo de pulverización (preferentemente 120°C, 1h) y/o

10 ▪ llevándose a cabo el paso (c) hasta que se genera un producto de calidad constante; y/o

efectuándose la molturación en el paso (c) en un molino de chorro de gas, o efectuándose en un molino en húmedo, y alimentándose simultáneamente al molino los materiales de partida óxido de calcio, aditivo y agente auxiliar de molturación; o

15 efectuándose la molturación en el paso (c) en un molino de chorro de gas o efectuándose en un molino en húmedo, y alimentándose simultáneamente al molino los materiales de partida óxido de calcio y agente auxiliar de molturación, y alimentándose el aditivo en el paso (d).

14.- Procedimiento según la reivindicación 12, en el que

- el contenido en aditivo en las partículas de óxido de calcio modificadas parcialmente es < 20 % en m, y/o

- las partículas de óxido de calcio modificadas parcialmente presentan un diámetro medio de < 10  $\mu\text{m}$ , y/o

20 ▪ el óxido de calcio crudo se presenta en partículas con un tamaño máximo de 200  $\mu\text{m}$ .

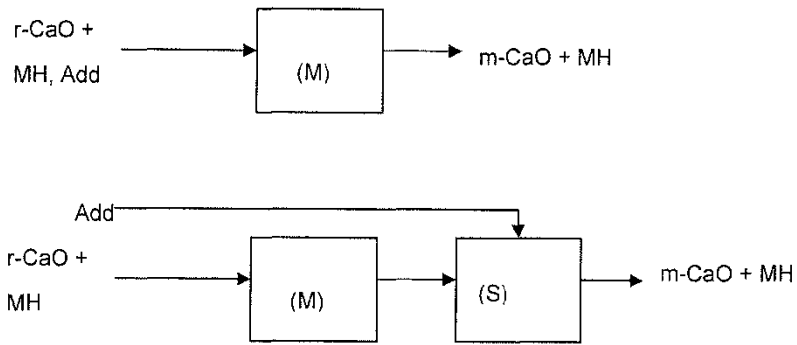


Fig. 1

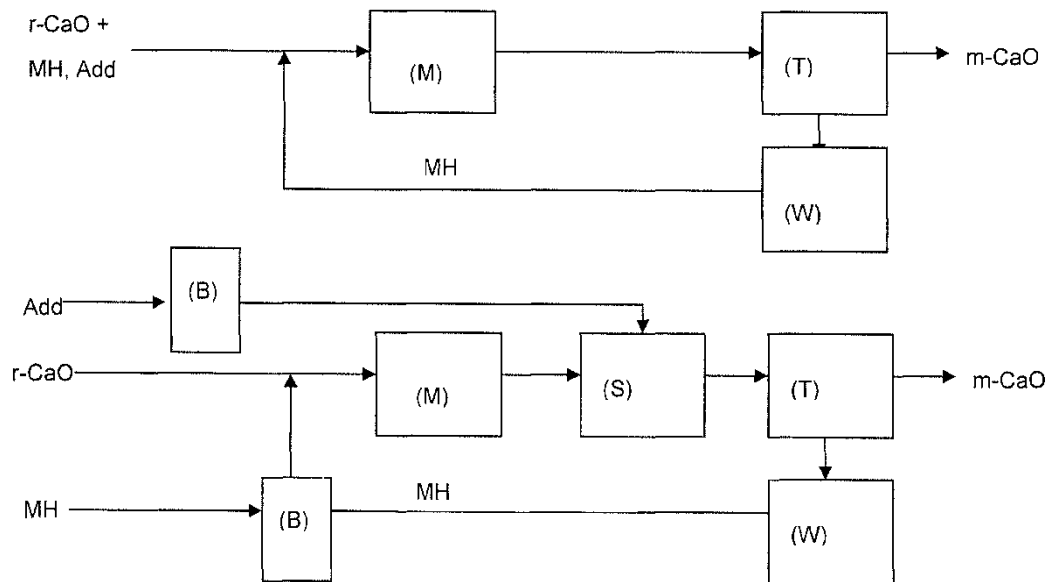


Fig. 2