

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 438**

51 Int. Cl.:

C01F 5/24 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 14/26 (2006.01)
C04B 111/28 (2006.01)
E04B 1/74 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2014 PCT/EP2014/069625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15039994**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2014 E 14766700 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3046877**

54 Título: **Composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio y procedimiento para preparar dicha composición**

30 Prioridad:

19.09.2013 BE 201300617

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

31.07.2019

73 Titular/es:

**S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
(100.0%)
Rue Charles Dubois 28
1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**LORGUILLOUX, MARION;
PELLETIER, MARC;
GÄRTNER, ROBERT SEBASTIAN y
CHOPIN, THIERRY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 721 438 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

Composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio y procedimiento para preparar dicha composición

5 La presente invención se refiere a una composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio, a un procedimiento para preparar dicha composición y a su uso.

Se conocen los carbonatos de calcio de síntesis, principalmente para usos como cargas (papel, pintura, plásticos ...). Para estas aplicaciones, se conoce principalmente la síntesis de carbonatos densos, en particular la calcita que es de morfología escalenoédrica, romboédrica o prismática o aragonita de morfología acicular.

10 También se conocen composiciones a base de carbonatos de calcio y de magnesio de síntesis que se usan principalmente en el campo de la fabricación de papeles y materiales plásticos.

15 Se pueden citar, por ejemplo, composiciones según las solicitudes de patente EP-A-2322581 y DE-A-3245103. La primera describe partículas de carbonatos de magnesio en plaquetas en forma de hidromagnesita mezclados con carbonato de calcio coloidal, muy adecuados como cargas en papel o materiales plásticos. La segunda describe partículas escalenoédricas de carbonato de calcio (en forma de un grano de arroz) mezcladas con partículas en plaquetas de carbonato básico de magnesio. Los respectivos carbonatos no forman un material compuesto.

20 Las composiciones descritas en la patente europea EP-B-0526121 están formadas a partir de una mezcla uniforme de partículas de carbonato de calcio que tienen una estructura cristalina de aragonita acicular con configuración de partículas en columna y de carbonato de magnesio hidratado con configuración de partículas en plaquetas. Estas composiciones se obtienen por carbonatación de soluciones acuosas de hidróxidos de calcio y de magnesio, utilizando un procedimiento complejo que requiere el uso de un caudal variable de CO₂.

25 También se conoce una solicitud de patente japonesa JP 63-123810 que describe un procedimiento para producir una composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio. Este procedimiento comprende una carbonatación de una suspensión acuosa de carbonato básico de magnesio, a la que se añade de forma continua una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio. La carbonatación se efectúa con un gran caudal de CO₂, que da lugar a la formación de partículas esféricas y porosas de carbonato básico de magnesio en los núcleos de germinación del carbonato básico de magnesio inicialmente presentes en suspensión, rellenándose parcialmente los poros de estas partículas de carbonato de calcio. Esta composición es muy densa y está destinada a la producción de cargas en el campo de la fabricación de papel, pinturas, materiales plásticos o incluso en el campo de la medicina.

30 La presente invención tiene por objeto desarrollar composiciones minerales, en particular destinadas a la construcción. En este campo, existe por ejemplo la necesidad de desarrollar composiciones minerales que puedan presentar una alternativa interesante a las espumas de poliuretano o fenólicas, habitualmente utilizadas, por ejemplo, en los paneles de aislamiento térmico. Los materiales minerales presentan en efecto la ventaja con relación a las espumas orgánicas de tener una vida útil más larga, una resistencia al fuego netamente mejor, así como un
35 impacto medioambiental reducido. Por tanto, es deseable que estas nuevas composiciones minerales posean propiedades térmicas similares a las de las espumas conocidas. Por tanto, es necesario desarrollar materiales minerales que presenten una porosidad volumétrica alta y controlada, con una densidad poco elevada, manteniendo mientras las propiedades mecánicas aceptables (resistencia a la flexión, a la compresión, a los choques ...).

40 En un medio poroso, se entiende por conductividad térmica un valor λ que equivale a la suma de: i) la conductividad térmica del gas ocluido en los poros, con relación a la fracción volumétrica de los poros en la composición y ii) la conductividad térmica del material sólido, con relación a la fracción volumétrica de este material sólido en la composición. La conductividad térmica de los gases es generalmente del orden de 10⁻² W/K/m y la de los sólidos del orden de 1 a 10² W/K/m; cuanto mayor sea la fracción volumétrica del gas (y por tanto de los poros) en la composición, menor será la conductividad térmica de la composición y más aislante será el material.

45 Ya se ha proporcionado un procedimiento para preparar una composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio, a partir de una dolomita en bruto que se calcina y luego se hidrata al menos parcialmente (solicitud de patente internacional WO2013139957).

50 Para resolver el problema expuesto anteriormente, se proporciona según la invención un procedimiento para preparar una composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio, que comprende:

55 - i) una preparación, en una fase acuosa, de una fase sólida que contiene al menos un compuesto cálcico elegido entre hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), carbonato de calcio y sus mezclas y al menos un compuesto de magnesio elegido entre óxido de magnesio (MgO), hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), dolomita al menos parcialmente hidratada y sus mezclas, estando comprendido el peso de dicha fase sólida entre 5 y 15% del peso total de la suspensión, excluyendo una puesta en suspensión únicamente de dolomita, hidratada o no,

5 - ii) una carbonatación en una sola etapa de dicha fase sólida en suspensión por inyección de un gas que contiene CO₂ en dicha suspensión calentada a una temperatura de 55 a 90°C a un caudal de CO₂ de 2,5 a 15 dm³/min/kg de dicha fase sólida de la suspensión, con una disminución del pH de la suspensión hasta un valor inferior a 9 y con una estabilización de la conductividad eléctrica de la suspensión, deteniéndose la carbonatación tan pronto como se observa esta estabilización de la conductividad eléctrica, y

10 - iii) una obtención de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio de síntesis formada por una parte cálcica cristalizada y una parte magnesiana cristalizada en forma de plaquetas, añadiéndose los cristales de la parte cálcica y los de la parte magnesiana en forma de agregados compuestos, estando dichos agregados al menos parcialmente aglomerados en forma de aglomerados, comprendiendo dicha parte cálcica al menos un carbonato seleccionado del grupo constituido por calcita y mezclas de calcita y aragonita, comprendiendo dicha parte magnesiana hidromagnesita en forma de plaquetas, presentando dicha fase sólida mixta de carbonatos de dicha composición mineral una densidad aparente inferior o igual a 250 kg/m³ y superior o igual a 80 kg/m³, medida según la norma EN 459.2, y una relación molar Ca/Mg superior a 1,2 e igual o inferior a 4,0.

15 El procedimiento según la invención presenta la ventaja de ser sencillo de realizar y permitir que la carbonatación se efectúe en una sola etapa.

20 En el sentido de la presente invención, se entiende por estabilización de la conductividad eléctrica un período de más de 15 minutos durante el cual la conductividad eléctrica medida en la suspensión no varía más de 0,5 mS/cm hacia arriba o hacia abajo, preferiblemente un período de 30 minutos durante el cual la conductividad eléctrica medida en la suspensión no varía más de 0,5 mS/cm hacia arriba o hacia abajo, y ventajosamente un período de 30 minutos durante el cual la conductividad eléctrica medida en la suspensión no varía más de 0,3 mS/cm hacia arriba o hacia abajo. Según las condiciones de trabajo, esta fase de estabilización puede ser más o menos larga. En algunas variantes del procedimiento, puede durar hasta 60 minutos, incluso más.

25 En el caso en el que dicho al menos un compuesto cálcico se encuentre en forma de carbonato de calcio, puede ser ventajosamente una piedra caliza de tipo de carga ($d_{98} < 150 \mu\text{m}$, preferiblemente $d_{98} < 50 \mu\text{m}$), una piedra caliza finamente molida (GCC (*Ground Calcium Carbonate*), por ejemplo que presente un $d_{98} < 50 \mu\text{m}$, preferiblemente un $d_{98} < 20 \mu\text{m}$), un carbonato de calcio de síntesis (PCC (*Precipitated Calcium Carbonate*)) o incluso un residuo que proviene de una calcinación incompleta de piedra caliza.

30 En el caso en el que dicho al menos un compuesto cálcico se encuentre en forma de hidróxido de calcio, este hidróxido se obtiene por hidratación (extinción) de óxido de calcio. Según una forma de realización de la invención, esta hidratación se obtiene por dicha fase acuosa, durante dicha preparación de una suspensión. Según otro modo de realización de la invención, el procedimiento comprende, antes de dicha preparación de una suspensión, una hidratación preliminar al menos parcial de óxido de calcio (CaO) a dicho hidróxido de calcio. Esta hidratación preliminar se puede efectuar por vía seca o casi seca. También se puede efectuar por vía húmeda para producir una suspensión, principalmente una lechada de cal, que a continuación se tamiza eventualmente, se tritura y/o se diluye para dicha preparación de la suspensión.

35 Esta hidratación preliminar se realiza ventajosamente con agua, conteniendo dicha agua al menos un aditivo o conteniendo ya dicha agua al menos una parte de dicho al menos un compuesto magnesiano que forma parte de dicha fase sólida en suspensión.

40 El óxido de calcio, CaO, utilizado para esta hidratación puede ser una cal viva, por ejemplo obtenida de una calcinación de una piedra caliza, pudiendo haber sido esta calcinación eventualmente incompleta, conteniendo entonces la cal una fracción de carbonato de calcio.

En el caso en el que el al menos un compuesto magnesiano se encuentre en forma de óxido de magnesio, este óxido de magnesio se puede obtener por métodos convencionales de síntesis de MgO o proceder de la calcinación de un mineral magnesiano (por ejemplo dolomita o magnesita).

45 En el caso en el que dicho al menos un compuesto magnesiano se encuentre en forma de hidróxido de magnesio, este se puede obtener por métodos convencionales de síntesis de Mg(OH)₂ o ventajosamente por hidratación al menos parcial de MgO. Una dolomita al menos parcialmente hidratada tiene la fórmula general $a\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot y\text{MgO}$, en la que a, x e y son coeficientes molares, siendo principalmente $0,8 \leq a/(x + y) \leq 1,2$. Esta dolomita se puede obtener por hidratación al menos parcial de dolomita viva.

50 Según un modo de preparación de la invención, esta hidratación al menos parcial del compuesto magnesiano es realizada, durante dicha preparación de una suspensión, por dicha fase acuosa.

55 Según otro modo de realización de la invención, el procedimiento comprende, antes de dicha preparación de una suspensión, una hidratación previa al menos parcial del compuesto magnesiano, principalmente óxido de magnesio (MgO), a dicho hidróxido de magnesio. Esta hidratación previa se puede efectuar por un método por vía seca o casi seca. Dicha hidratación previa también se puede efectuar por vía húmeda para producir una lechada de magnesio que luego se tamiza eventualmente, se tritura y/o se diluye para dicha preparación de la suspensión.

Dicha hidratación previa se realiza ventajosamente con agua, conteniendo dicha agua al menos un aditivo o conteniendo ya dicha agua al menos una parte de dicho al menos un compuesto cálcico que forma parte de dicha fase sólida en suspensión.

5 La fase sólida de la suspensión presenta una relación molar Ca/Mg inferior o igual a 4,0. Esta relación molar es superior a 1,2. También puede ser en particular inferior o igual a 3,0, más particularmente inferior o igual a 2,5.

Cabe señalar que, en el procedimiento según la invención, no está previsto poner en suspensión únicamente la dolomita hidratada o no.

10 Preferiblemente, dicho al menos un compuesto magnesiano que forma parte de la fase sólida de la suspensión se selecciona entre óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y sus mezclas. En este caso, la suspensión preparada presenta una fase sólida que no contiene dolomita hidratada o no.

También se puede prever que dicho al menos un compuesto magnesiano sea dolomita al menos parcialmente hidratada, eventualmente mezclada con óxido de magnesio, hidróxido de magnesio o sus mezclas, pero de manera que se obtenga una relación molar Ca/Mg superior a 1,2 e inferior o igual a 4,0, en particular inferior o igual a 3,0, eventualmente inferior o igual a 2,5, en dicha fase sólida de la suspensión.

15 Los carbonatos de calcio tienen habitualmente una superficie específica más baja que la hidromagnesita y una densidad aparente más elevada. Por tanto, más allá de una cierta relación Ca/Mg, en particular por encima de Ca/Mg = 4,0, la proporción de carbonato de calcio en el producto obtenido por el procedimiento de la presente invención se vuelve demasiado grande para permitir la obtención de superficies específicas superiores a 10 m²/g y densidades aparentes inferiores a 250 kg/m³.

20 La carbonatación de la fase sólida en suspensión se efectúa ventajosamente a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C, preferiblemente inferior o igual a 70°C, en particular inferior o igual a 65°C. Una carbonatación a una temperatura más baja, principalmente a una temperatura inferior a 55°C, en particular inferior a 50°C, favorece generalmente la formación de un carbonato de magnesio en forma de nesqueonita en lugar de en forma de hidromagnesita. En consecuencia, la fase sólida mixta de carbonatos de dicha composición mineral así formada
25 presenta generalmente una densidad aparente demasiado elevada, principalmente superior a 250 kg/dm³, incluso superior a 300 kg/dm³, así como una conductividad térmica igualmente demasiado elevada.

30 Durante esta etapa de carbonatación, se prevé preferiblemente que el CO₂ sea inyectado 100% puro en volumen o diluido en un gas portador, en particular aire, a una concentración en volumen de CO₂ en el gas portador de 10 a 50%, en particular 15 a 25%. El caudal total de inyección (gas portador y CO₂) puede ser ventajosamente del orden de 15 a 55 dm³/min/kg de fase sólida en suspensión. El caudal de CO₂ (excluido el gas portador) está comprendido ventajosamente entre 2,5 y 9,5 dm³/min/kg, en particular entre 5 y 9,5 dm³/min/kg de fase sólida en suspensión.

Durante la carbonatación (paso ii del procedimiento según la presente invención), la evolución de la conductividad eléctrica de la suspensión depende de la elección de la fase sólida en la suspensión.

35 En el caso en el que dicho compuesto cálcico se encuentre en forma de hidróxido de calcio o contenga hidróxido de calcio, la conductividad eléctrica comienza a disminuir rápidamente y de forma abrupta produciendo la precipitación de carbonato de calcio. Por otro lado, cuando dicho al menos un compuesto cálcico se encuentra exclusivamente en forma de carbonato de calcio, no experimenta ninguna reacción durante la carbonatación y por tanto no influye en la conductividad eléctrica de la suspensión.

40 La carbonatación del compuesto magnesiano va acompañada de un aumento de la conductividad eléctrica de la suspensión debido, en un primer momento, a la formación de iones de bicarbonato de magnesio. Paralelamente a esta disolución, tiene lugar la precipitación de los iones de bicarbonato en hidromagnesita lo que conduce, en un segundo momento, bien a una disminución de la conductividad eléctrica, bien al menos a su estabilización. Este aumento seguido por una disminución o estabilización relacionada con la carbonatación del compuesto magnesiano ocurre desde el comienzo de la etapa de carbonatación cuando el compuesto cálcico se encuentra en forma de
45 carbonato de calcio, o bien después de la precipitación de carbonato de calcio cuando dicho compuesto cálcico se encuentra inicialmente en forma de hidróxido de calcio.

50 En todos los casos, el pH de la suspensión (inicialmente próximo a 9 cuando el compuesto cálcico se encuentra en forma de carbonato de calcio y está comprendido entre 12 y 13 cuando el compuesto cálcico está en forma de hidróxido de calcio) disminuye durante la reacción de carbonatación de la fase sólida en suspensión para alcanzar valores inferiores a 9, en particular inferiores a 8,5 y más particularmente inferiores a 8,3. Incluso si se alcanza este pH, la reacción no se detiene sin embargo más que cuando se observa la etapa de estabilización descrita previamente de la conductividad eléctrica.

Durante la puesta en suspensión y la carbonatación, la suspensión se puede mantener ventajosamente en agitación, por ejemplo a una velocidad de 350 a 650 rpm.

Según una forma de realización de la invención, el procedimiento comprende además, después de la carbonatación, una etapa de separación sólido-líquido entre dicha fase sólida mixta, carbonatada, y dicha fase acuosa de dicha suspensión. Ventajosamente, la fase sólida mixta se puede entonces secar al menos parcialmente.

- 5 La presente invención se refiere igualmente a una composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio de síntesis, que se puede preparar según el procedimiento de acuerdo con la invención. Esta composición está formada por una parte cálcica cristalizada y una parte magnesiana cristalizada en forma de plaquetas, añadiéndose los cristales de la parte cálcica y los de la parte magnesiana en forma de agregados compuestos, estando dichos agregados al menos parcialmente aglomerados en forma de aglomerados, comprendiendo dicha parte cálcica al menos un carbonato seleccionado entre el grupo constituido por calcita, y mezclas de calcita y aragonita, comprendiendo dicha parte magnesiana hidromagnesita en forma de plaquetas, presentando dicha fase sólida mixta de carbonato de dicha composición mineral una densidad aparente inferior o igual a 250 kg/m³ y superior o igual a 80 kg/m³, medida según la norma EN 459.2, y una relación molar Ca/Mg superior a 1,2 e igual o inferior a 4,0. Ventajosamente, la relación molar Ca/Mg puede ser inferior o igual a 3, en particular a 2,5.
- 10
- 15 Preferiblemente, la parte cálcica de dicha composición mineral contiene menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 20% en peso, en particular menos del 10% en peso, o incluso menos del 5% en peso de aragonita.

Ventajosamente, la parte cálcica de dicha composición mineral está constituida esencialmente por calcita.

- 20 La composición según la presente invención puede comprender además una fase acuosa, estando entonces dicha composición en forma de suspensión o pasta. También puede estar en forma sólida, en particular pulverulenta, y presentar un contenido de humedad comprendido entre 0 y 4%, en particular entre 0,1 y 4%, preferiblemente inferior o igual al 3%, más particularmente inferior o igual a 2% en peso de agua respecto al peso total de la composición.

Según un modo de realización de la invención, dicha fase sólida mixta se tritura para obtener partículas de tamaño inferior o igual a 2 mm.

- 25 La calcita y la aragonita son dos estructuras cristalinas del carbonato de calcio, CaCO₃. La hidromagnesita, denominada también carbonato básico de magnesio, tiene la fórmula Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O o 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O. En las bases de datos de difracción de rayos X (*International Centre for Diffraction Data (ICDD) database*), la hidromagnesita corresponde a fichas que llevan las referencias 00-025-0513 (monoclínica) y 01-070-1177 (ortorrómbica). No debe confundirse con la magnesita, carbonato de magnesio de fórmula MgCO₃, o con la nesqueonita, un carbonato de magnesio hidratado de fórmula MgCO₃·3H₂O, que se deben evitar según la invención.
- 30

Por la expresión "densidad aparente" se entiende, según la invención, la relación entre la masa del material y el volumen aparente del conjunto de aglomerados o granos, medida según la norma EN 459.2.

- 35 La baja densidad aparente de la composición obtenida según la invención resulta de un gran volumen poroso, es decir, una incorporación elevada de gas en la fase sólida mixta que presenta varios niveles de porosidad: en el seno de los agregados de cristales, en el seno de los aglomerados de agregados e incluso entre los aglomerados o granos.

Por la expresión "volumen poroso" se entiende en la presente invención un volumen poroso global correspondiente a las diferentes porosidades descritas anteriormente y medido por el método de intrusión de mercurio.

- 40 En general, se admite que la densidad aparente de una hidromagnesita estándar está comprendida entre 200 y 400 kg/m³. Los carbonatos de calcio de síntesis tienen per se una densidad aparente comprendida habitualmente entre 250 y 600 kg/m³.

Inesperadamente, la composición según la invención, a base de una fase sólida mixta de carbonato de calcio e hidromagnesita, presenta una densidad aparente inferior a 250 kg/m³ para una relación molar Ca/Mg comprendida entre > 1,2 y 4.

- 45 Este resultado es aún más sorprendente, ya que permite alcanzar valores reducidos de la conductividad térmica de la composición mineral según la invención, del orden de 25 a 45 mW/K/m, en particular del orden de 35 a 40 mW/K/m.

La fase sólida mixta de la composición según la invención presenta por tanto particularidades que no se encuentran en las fases puras habituales de tipo hidromagnesita o carbonato de calcio de síntesis.

- 50 La explicación radicaría en el hecho de que la fase sólida mixta de calcio y de magnesio presenta una estructura de cristalización mixta que permite el mejor compromiso entre la porosidad, el grado de agregación y la organización de los cristales entre sí. Este compromiso da como resultado una baja densidad aparente y por tanto una baja conductividad térmica. Este efecto se puede obtener por el procedimiento según la invención que se adapta

particularmente para alcanzar las características particulares de baja densidad aparente y por tanto baja conductividad térmica de la fase sólida de la composición según la invención.

5 La fase sólida mixta de la composición mineral según la invención puede presentar una superficie específica superior o igual a 10 m²/g, más particularmente superior a 12 m²/g y preferiblemente superior o igual a 15 m²/g, y que puede llegar hasta 25 m²/g.

Por la expresión "superficie específica" utilizada en la presente invención, se entiende la superficie específica medida por manometría de adsorción de nitrógeno y calculada según el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (método BET).

10 La fase sólida mixta de la composición según la invención presenta por tanto otra ventaja inesperada, ya que su superficie específica es superior a la de los carbonatos de calcio triturados (GCC) o de síntesis habituales, que presentan una superficie específica del orden de 3 a 15 m²/g, más frecuentemente inferior a 10 m²/g.

En la composición según la invención, la hidromagnesita está presente en un contenido comprendido entre 5 y 80% en peso, ventajosamente entre 5 y 71% en peso, preferiblemente entre 15 y 50% en peso, más particularmente entre 25 y 35% en peso, con relación al peso de dicha fase sólida mixta.

15 Ventajosamente, dicha parte cálcica está presente en la composición según la invención en una cantidad que va de 20 a 85%, ventajosamente de 29 a 85%, preferiblemente de 50 a 75% en peso, en particular de 60 a 70% en peso con relación al peso total de la fase sólida mixta. El total de la parte magnesiana representa una cantidad que va de 5 a 71%, ventajosamente de 15 a 50%, preferiblemente de 20 a 40% y más preferiblemente de 25% a 35% del peso total de la fase sólida mixta.

20 En un polvo seco de una composición preferida según la invención, se pueden distinguir los siguientes componentes (en % en masa):

- carbonato de calcio, CaCO₃ (calcita y eventualmente trazas de aragonita): 29 - 85%
- portlandita, Ca(OH)₂: 0 - 2%
- hidromagnesita, Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O: 5 - 71%

25 - brucita, Mg(OH)₂: 0-10%, preferiblemente 0-7%, en particular 0-3%

- periclasa, MgO: 0 - 2%

- oxihidróxido de magnesio, Mg₃O₂(OH)₂: 0-5%, preferiblemente 0-2%.

Preferiblemente, en la composición mineral según la invención, la densidad aparente de la fase sólida mixta es inferior o igual a 220 kg/m³, más particularmente inferior o igual a 200 kg/m³, incluso inferior o igual a 180 kg/m³.

30 En una composición ventajosa según la presente invención, la fase sólida mixta de la composición mineral presenta una conductividad térmica comprendida entre 25 y 45 mW/K/m, en particular entre 28 y 40 mW/K/m.

35 Según una forma de realización ventajosa de la invención, la fase sólida mixta está presente en una proporción comprendida en el intervalo que va de 5 a 65% en peso respecto al peso total de la composición y está presente un medio líquido en una proporción comprendida en el intervalo que va de 35 a 95% en peso respecto al peso total de la composición mineral.

Según una forma de realización particular de la invención, dicha fase sólida mixta se compone de aglomerados triturados en granos de tamaño inferior o igual a 2 mm, preferiblemente inferior o igual a 1 mm, más preferiblemente inferior o igual a 200 μm y en particular inferior o igual a 80 μm. Ventajosamente, estos aglomerados presentan un d₅₀ superior a 5 μm, ventajosamente superior a 7 μm y un d₉₅ superior a 10 μm, ventajosamente superior a 20 μm.

40 Según la invención, los agregados de la fase sólida mixta están constituidos por un núcleo cálcico al que se han añadido plaquetas de hidromagnesita.

Los agregados pueden presentar una morfología sustancialmente esférica.

45 Los agregados pueden tener para el 80% en volumen un tamaño medio del orden de 1 a 30 μm, preferiblemente de 3 a 20 μm y en particular de 5 a 15 μm. Las plaquetas de hidromagnesita tienen principalmente para el 80% en volumen una anchura de plaqueta del orden de 0,5 a 10 μm, preferiblemente de 0,5 a 5 μm.

Las plaquetas de hidromagnesita no se agregan al azar. Los agregados según la invención presentan una forma general análoga a la de una rosa del desierto.

Un polvo seco de una composición mineral preferida según la invención puede presentar las siguientes características:

- densidad aparente: 100 - 250 kg/m³
 - conductividad térmica: 25 - 45 mW/K/m
 - superficie específica BET: 10 - 35 m²/g
 - volumen de poros < 100 µm: 1 - 5 cm³/g
- 5 - humedad: 0 - 4%.

La composición según la invención puede comprender además aditivos que faciliten la preparación, filtración, almacenamiento y/o trituración (desaglomeración) de dicha composición, en particular con el fin de mejorar la estabilidad de las suspensiones según la invención.

10 Ventajosamente, la fase sólida mixta se puede triturar o desaglomerar para obtener partículas de tamaño inferior o igual a 2 mm, preferiblemente inferior o igual a 1 mm, más preferiblemente inferior o igual a 200 µm y en particular inferior o igual a 80 µm. La operación de secado se puede efectuar simultáneamente con la de desaglomeración o trituración.

La presente invención se refiere igualmente a una utilización de una composición mineral según la invención o a una composición obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención en materiales de construcción.

15 En particular, esta composición se puede considerar como materia prima para la preparación de materiales de aislamiento térmico, en particular de paneles de aislamiento térmico, en forma de placas o espumas minerales, o en morteros, argamasas, cementos principalmente, como componente aislante térmico.

20 También se puede considerar una utilización de la composición según la invención, como carga (*filler*) en materiales poliméricos, cauchos, papeles, pinturas, productos cosméticos, en particular como cargas minerales de baja densidad y/o de porosidad elevada. Esta composición se puede proporcionar como agente viscosificante o reológico, por ejemplo, en suspensiones minerales, colas, betunes y asfaltos. Se puede considerar su utilización en el tratamiento de aguas o gases o en el campo de la catálisis o incluso como soporte para perfumes, aromas, principios activos, con el fin de garantizar la liberación gradual y/o retardada en su medio de utilización.

25 Otros detalles y particularidades de la invención surgirán de la descripción dada a continuación como ejemplos no limitativos, en los que los porcentajes dados son en masa, cuando no se especifican.

Las figuras 1, 5, 8 y 10 adjuntas representan las curvas de evolución del pH y de la conductividad eléctrica durante la reacción de carbonatación de los ejemplos 1, 4, 6 y 7. Las figuras 2, 3, 4A, 4B, 6, 7, 9 y 11 ilustran por imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) la estructura cristalina de las composiciones obtenidas en los ejemplos 1 a 7.

30 En los ejemplos, la densidad aparente se mide de acuerdo con la norma EN 459.2. Durante la medición de la conductividad térmica, que depende del grado de asentamiento de la muestra, aparece un segundo valor de densidad no normalizada que debe mencionarse con el fin de conocer las condiciones de medición de la conductividad térmica.

35 La conductividad térmica se mide en un material a granel siguiendo las enseñanzas de las normas ISO 8301 o NF EN 12664. Más específicamente, la conductividad térmica, tal como se menciona en la presente invención, se mide en la fase sólida mixta de la composición mineral obtenida según la presente invención, es decir, en un polvo previamente secado a 105°C y cuyo contenido de humedad es inferior al 4% en peso. En el caso en el que la composición según la invención se encuentre en forma de una suspensión o una pasta, dicho polvo se obtiene por filtración, secado y trituración a partir de esta composición.

40 La medición se realiza en un fluxómetro (Netzsch Heat Flow Meter HFM 463/3/IE Lambda Series) en un polvo a granel colocado en un molde cuyo tamaño sea superior al tamaño del fluxómetro. La preparación del lecho de polvo en el molde es tal que la superficie del lecho de polvo sea lo más plana posible y que la densidad del lecho de polvo en el que se efectuará la medición de la conductividad térmica sea igual a la densidad aparente medida previamente de cada polvo según el método descrito en la norma EN 459.2 a casi 20%, si es posible a casi 15%. Se realiza una sola medición a 20°C con una diferencia de temperatura de 20°C entre las dos caras de la muestra (es decir, 10°C para una cara y 30°C para la otra).

45 La superficie específica se mide según el método BET basado en una medición por manometría de adsorción de nitrógeno y el volumen de poros < 100 µm se mide por intrusión de mercurio.

Ejemplo comparativo

50 **1: carbonatación a 70°C de una suspensión de hidróxido de magnesio y piedra caliza triturada con Ca/Mg (mol) del orden de 0,5**

A/ Las materias primas

La piedra caliza triturada y el hidróxido de magnesio son productos industriales. Según un análisis químico por espectrometría de fluorescencia de rayos X completado por un análisis termogravimétrico, el hidróxido de magnesio contiene $95,0 \pm 0,5\%$ de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $< 1,0\%$ de MgO y $2,5 \pm 0,5\%$ de CaCO_3 , e impurezas, principalmente SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Se presenta en forma de una suspensión que contiene 53% de sólido y el resto agua. La piedra caliza triturada contiene $> 95\%$ de CaCO_3 , así como impurezas, principalmente de nuevo SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Esta piedra caliza es una piedra caliza natural que simplemente ha sido triturada industrialmente. Presenta, según una medición de la distribución de tamaños de sus partículas por granulometría láser, un d_{98} del orden de $12 \mu\text{m}$ ($\pm 2 \mu\text{m}$).

B/ Preparación de la suspensión

Se ponen en suspensión 4,9 kg de piedra caliza triturada y 5,8 kg de hidróxido de magnesio (equivalente seco) en aproximadamente 80 dm^3 de agua (agua aportada por la suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ completada con agua corriente) para obtener una suspensión mixta. Se determinan las masas de piedra caliza triturada y de hidróxido de magnesio para obtener una relación molar Ca/Mg del orden de 0,5. El extracto seco (contenido de sólidos) de esta suspensión es 10,7% en peso. Esta suspensión se introduce luego en un reactor con una capacidad de 100 dm^3 , equipado con una doble envolvente y provisto de un sistema de agitación y un sistema de calefacción. Este reactor también está equipado con una sonda de pH, una sonda de conductividad eléctrica y una sonda de temperatura. La suspensión se mantiene en agitación y su temperatura se lleva a $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

C/ Carbonatación

Cuando la suspensión ha alcanzado la temperatura de $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, se inicia la inyección de CO_2 en forma de un gas compuesto por 15% en volumen de CO_2 y 85% en volumen de aire. El gas portador de CO_2 es inyectado por una boquilla que se encuentra en la parte inferior del reactor. Los caudales de gas en la suspensión corresponden a $55 \text{ dm}^3/\text{min}$ de CO_2 y $314 \text{ dm}^3/\text{min}$ de aire, es decir, $5,1 \text{ dm}^3/\text{min}$ de CO_2 y $29,3 \text{ dm}^3/\text{min}$ de aire por kg de sólido en la suspensión de partida (piedra caliza triturada e hidróxido de magnesio). Durante toda la carbonatación, se registran la conductividad eléctrica de la suspensión, así como su pH. La suspensión tiene un pH de 9,0 antes de la carbonatación. Durante ella, la conversión de hidróxido de magnesio en carbonato va acompañada de a) una disminución del pH y b) un aumento hasta un máximo, seguido de una disminución y luego una estabilización, de la conductividad eléctrica (Figura 1). La reacción se detiene después de 1 hora de estabilización de la conductividad eléctrica a $3,6 \text{ mS/cm}$. Al final de esta carbonatación, el pH de la suspensión no es más que de 8,0. El aumento de la conductividad eléctrica al comienzo de la reacción de carbonatación indica una formación de bicarbonato de magnesio soluble. La disminución que sigue corresponde a la precipitación de la hidromagnesita.

D/ Tratamientos post-síntesis.

Después de la carbonatación, la distribución de tamaños de las partículas en suspensión se mide por granulometría láser colocando algunas gotas de la suspensión en metanol. El d_{50} de esta suspensión es $11,6 \mu\text{m}$ y su d_{95} es $26,3 \mu\text{m}$. A continuación la suspensión se filtra por un embudo Büchner, se coloca en una estufa a 105°C para un secado de 48 horas, luego se tritura el sólido secado con el fin de obtener un polvo de granulometría inferior a 2 mm y cuyo contenido de humedad es inferior a 3%.

Según un análisis de difracción de rayos X completado por un análisis termogravimétrico, el producto así obtenido contiene $56 \pm 2\%$ de CaCO_3 (calcita), $40 \pm 2\%$ de hidromagnesita y $4 \pm 1\%$ de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Su densidad aparente medida según la norma EN 459.2 es 173 kg/m^3 . Su superficie específica es $16,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (método BET basado en una medición por manometría de adsorción de nitrógeno después de una desgasificación durante algunas horas a 190°C). Su conductividad térmica es $37,2 \text{ mW/K/m}$ para una densidad en el momento de la medición de 185 kg/m^3 . La figura 2 es una imagen de una microscopia electrónica de barrido del producto así obtenido. Esta fotografía muestra que la hidromagnesita (en plaquetas) que se forma por carbonatación del hidróxido de magnesio ha cristalizado en la superficie de las partículas de piedra caliza triturada.

45 Ejemplo comparativo

2: carbonatación a 70°C de una suspensión de hidróxido de magnesio y piedra caliza triturada con Ca/Mg (mol) del orden de 0,9.

Este ejemplo es bastante similar al ejemplo 1, siendo diferentes solo las masas de piedra caliza triturada y del hidróxido de magnesio.

En esta ocasión, se ponen en suspensión 6,5 kg de piedra caliza triturada y 4,2 kg de hidróxido de magnesio (equivalente seco) en aproximadamente 80 dm^3 de agua (agua aportada por la suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ completada con agua corriente) para obtener una suspensión mixta. Las masas de piedra caliza triturada y de hidróxido de magnesio se determinaron con el fin de obtener esta vez una relación molar Ca/Mg del orden de 0,9. El extracto seco (contenido de sólidos) de esta suspensión es 11,3%.

Esta suspensión se introduce luego en el mismo reactor que el utilizado en el ejemplo 1 y la carbonatación se realiza en condiciones exactamente similares a las de la carbonatación descrita en el ejemplo 1. Como se describe en el ejemplo 1, la conductividad eléctrica de la suspensión aumenta desde el inicio de la reacción de carbonatación, alcanza un máximo antes de disminuir bruscamente y estabilizarse. Nuevamente, la reacción se detiene después de la estabilización de la conductividad eléctrica de la suspensión durante 40 minutos a 4,0 mS/cm ($\pm 0,1$ mS/cm). En este momento, el pH de la suspensión, inicialmente de 9,1, cae a 8,1.

Al final de la carbonatación, la distribución de tamaños de las partículas en suspensión se mide nuevamente y conduce a un valor de d_{50} de 12,4 μm y d_{95} de 30,1 μm . A continuación la suspensión se filtra, se seca y luego el sólido obtenido se tritura como en el ejemplo 1.

Según un análisis de difracción de rayos X completado por un análisis termogravimétrico, el producto así obtenido contiene $70 \pm 2\%$ de CaCO_3 (calcita), $26 \pm 2\%$ de hidromagnesita y $4 \pm 1\%$ de brucita. Su densidad aparente medida según la norma EN 459.2 es 211 kg/m^3 . Su superficie específica es $12,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Su conductividad térmica es $38,1 \text{ mW/K/m}$ para una densidad en el momento de la medición de 225 kg/m^3 . La figura 3 ilustra el producto así obtenido. Esta fotografía muestra, como en la figura 2, que la hidromagnesita que se forma por carbonatación del hidróxido de magnesio ha cristalizado en la superficie de las partículas de piedra caliza triturada.

Ejemplo 3: carbonatación a 70°C de una suspensión de hidróxido de magnesio y de piedra caliza triturada con Ca/Mg (mol) del orden de 1,6.

Este ejemplo es bastante comparable con los ejemplos 1 y 2. Las masas de piedra caliza triturada y de hidróxido de magnesio son de nuevo diferentes y la piedra caliza triturada utilizada proviene de otra fuente y presenta esta vez un d_{98} del orden de 36 μm .

En esta ocasión, 7,9 kg de piedra caliza triturada y 2,8 kg de hidróxido de magnesio (equivalente en seco) se ponen en suspensión en aproximadamente 80 dm^3 de agua (agua aportada por la suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ completada con agua corriente) para obtener una suspensión mixta. Las masas de piedra caliza triturada y de hidróxido de magnesio se determinaron con el fin de obtener una relación molar Ca/Mg del orden de 1,6. El extracto seco (contenido de sólidos) de esta suspensión es 12,5%.

Esta suspensión se introduce entonces en el mismo reactor que el utilizado en los ejemplos precedentes y la carbonatación se realiza en condiciones exactamente similares a las de la carbonatación descrita en los ejemplos 1 y 2. Como anteriormente, la conductividad eléctrica de la suspensión aumenta desde el inicio de la reacción de carbonatación, alcanza un máximo antes de disminuir claramente y estabilizarse. La reacción se detiene cuando la conductividad eléctrica es estable a 3,4 mS/cm ($\pm 0,2$ mS/cm) durante 30 minutos. En este momento, el pH de la suspensión, inicialmente a 9,4, cae a 8,3.

Al final de la carbonatación, la distribución de tamaños de las partículas en suspensión se mide de nuevo y conduce a un valor de d_{50} de 9,3 μm y de d_{95} de 22,7 μm . A continuación la suspensión se filtra, se seca y luego el sólido obtenido se tritura como en los ejemplos anteriores.

Según un análisis de difracción de rayos X completado por un análisis termogravimétrico, el producto así obtenido contiene $59 \pm 2\%$ de CaCO_3 (calcita), $37 \pm 2\%$ de hidromagnesita y aproximadamente $4\% \pm 1\%$ de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Su densidad aparente medida según la norma EN 459.2 es 214 kg/m^3 . Su superficie específica es $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (método BET basado en una medición de manometría de adsorción de nitrógeno). Su conductividad térmica es $37,6 \text{ mW/K/m}$ para una densidad en el momento de la medición de 222 kg/m^3 . Las figuras 4A y 4B ilustran el producto así obtenido. Estas fotografías muestran que el producto es homogéneo y que las plaquetas de hidromagnesita recubren de nuevo las partículas de piedra caliza triturada.

Ejemplo 4: carbonatación a 60°C de una suspensión de dolomita y de piedra caliza triturada con Ca/Mg (mol) del orden de 1,5.

Este ejemplo está inspirado en los ejemplos anteriores, pero esta vez la piedra caliza triturada está en suspensión, pero no con una suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sino con una suspensión de dolomita al menos parcialmente hidratada preparada previamente.

En una primera etapa, se colocan 5,8 kg de una dolomita viva de granulometría 0-3 mm en 23,0 kg de agua calentada a 55°C. Esta suspensión se coloca con agitación durante 30 minutos, tiempo durante el cual la dolomita se hidrata al menos parcialmente. Después de 30 minutos de hidratación, se añaden 20,0 kg suplementarios de agua y 3,0 kg de piedra caliza triturada (GCC idéntica a la del ejemplo 3) y se prolonga la agitación durante 20 minutos. Se determinan las masas de dolomita y de piedra caliza triturada con el fin de fijar la relación Ca/Mg en 1,5. La suspensión así obtenida se tamiza entonces a 200 μm para retirar las partículas más gruesas (principalmente las partes de cocción baja inicialmente contenidas en la dolomita viva). La suspensión tamizada se diluye luego hasta un extracto seco (contenido de sólidos) de 9,4% y se introducen 80 dm^3 de esta suspensión en el reactor de 100 dm^3 ya utilizado en todos los ejemplos anteriores.

La carbonatación se realiza esta vez a 60°C. El caudal de CO₂ es 45 dm³/min y el del aire 180 dm³/min, es decir, una concentración en volumen del 20% de CO₂ en el gas, o aproximadamente 6,0 dm³/min de CO₂ y 24,0 dm³/min de aire por kg de sólido presente en la suspensión antes de la carbonatación.

5 Durante la carbonatación (Figura 5), la conductividad eléctrica de la suspensión comienza a disminuir y esta disminución va acompañada de una caída del pH de 12,2 a 9,4. Estos resultados son la prueba de la carbonatación de la parte cálcica de la dolomita, al menos parcialmente hidratada, formando *in situ* un carbonato de calcio (PCC) que se añade a la piedra caliza triturada de partida (GCC). Luego, después de cierta ralentización de la reacción, la conductividad eléctrica aumenta de nuevo lentamente antes de estabilizarse finalmente durante 20 minutos a 8,0 mS/cm ($\pm 0,1$ mS/cm). Esta segunda fase de la reacción va acompañada por una segunda disminución del pH hasta 8,1 y refleja la competencia entre la formación de hidromagnesita y la disolución de Mg(OH)₂ (y eventualmente la hidromagnesita ya formada) en iones de bicarbonato de Mg.

Después de la carbonatación, la distribución de tamaños de las partículas en suspensión se mide de nuevo y conduce a un valor de d₅₀ de 8,8 μ m. A continuación la suspensión se filtra, se seca y luego el sólido obtenido se tritura como en los ejemplos anteriores.

15 Según un análisis de difracción de rayos X completado por un análisis termogravimétrico, el producto así obtenido contiene 64 \pm 2% de CaCO₃ (calcita), 32 \pm 2% de hidromagnesita, estando el resto compuesto de Mg(OH)₂ y Mg₃O₂(OH)₂. Su densidad aparente medida según la norma EN 459.2 es 161 kg/m³. Su superficie específica es 17,7 m²/g (método BET basado en una medición por manometría de adsorción de nitrógeno). Su conductividad térmica es 36,4 mW/K/m para una densidad en el momento de la medición de 177 kg/m³. La figura 6 ilustra el producto así obtenido. Esta fotografía muestra de nuevo que la cristalización de las plaquetas de hidromagnesita tuvo lugar en la superficie de las partículas de CaCO₃ (PCC formado *in situ* y GCC).

Ejemplo 5: carbonatación a 60°C de una suspensión de dolomita y de piedra caliza triturada con Ca/Mg (mol) del orden de 2,0.

Este ejemplo es bastante comparable con el ejemplo 4 anterior, esta vez con una relación Ca/Mg del orden de 2,0.

25 En una primera etapa, se añaden 4,7 kg de la misma dolomita viva que la utilizada en el ejemplo 4 a 19 kg de agua calentada a 55°C. Esta suspensión se pone de nuevo en agitación durante 30 minutos. Al final de los 30 minutos de hidratación, se añaden 20 kg suplementarios de agua y 4,7 kg de piedra caliza triturada (GCC idéntica a la del ejemplo 4) y se prolonga la agitación durante 20 minutos. Como anteriormente, la suspensión así obtenida se tamiza a 200 μ m. Luego se diluye hasta un extracto seco de 11,4%. Se introducen entonces 80 dm³ de esta suspensión en el reactor de 100 dm³.

La carbonatación se realiza de nuevo a 60°C con los mismos caudales de CO₂ y aire. El extracto seco de la suspensión es diferente del de la suspensión del ejemplo 4, correspondiendo estos caudales esta vez a 4,9 dm³/min de CO₂ y 19,7 dm³/min de aire por kg de sólido presente en la suspensión antes de la carbonatación.

35 Durante la carbonatación, la evolución de la conductividad eléctrica de la suspensión y de su pH es similar a la descrita en el ejemplo 5. La reacción se detiene cuando la conductividad eléctrica se estabiliza durante 20 minutos a 8,0 mS/cm ($\pm 0,2$ mS/cm)

Al final de la carbonatación, la distribución de tamaños de las partículas en suspensión se mide de nuevo y conduce a un valor de d₅₀ de 7,6 μ m. A continuación la suspensión se filtra, se seca y luego el sólido obtenido se tritura como en los ejemplos anteriores.

40 Según un análisis de difracción de rayos X completado por un análisis termogravimétrico, el producto así obtenido contiene 71 \pm 2% de CaCO₃ (calcita), 26 \pm 2% de hidromagnesita, estando el resto compuesto de Mg(OH)₂ y Mg₃O₂(OH)₂. Su densidad aparente medida según la norma EN 459.2 es 247 kg/m³. Su superficie específica es 12,6 m²/g (método BET basado en una medición por manometría de adsorción de nitrógeno). Su conductividad térmica es 38,7 mW/K/m para una densidad en el momento de la medición de 244 kg/m³. La figura 7 ilustra el producto así obtenido.

Ejemplo comparativo

6: carbonatación a 60°C de una suspensión preparada hidratando una cal viva con una suspensión de Mg(OH)₂ (con Ca/Mg (mol) del orden de 1,2).

50 Este ejemplo es similar a los ejemplos 4 y 5 anteriores en el sentido en el que las condiciones de carbonatación de la suspensión son idénticas. Por otro lado, es diferente la suspensión preparada antes de la carbonatación.

En efecto, en este ejemplo, la suspensión a carbonatar se obtiene procediendo, como se prevé según un modo de realización de la invención, a una hidratación preliminar de cal viva (CaO) en una suspensión de Mg(OH)₂. No se utiliza ningún carbonato de calcio triturado (GCC) para la preparación de la suspensión. La suspensión de Mg(OH)₂ es la misma que la utilizada anteriormente en los ejemplos 1 a 3. Esta suspensión de Mg(OH)₂ se diluye con agua de

manera que se obtenga un extracto seco de 20,0%. Luego se mezclan 4,8 kg de cal viva (obtenida por calcinación de una piedra caliza) con 20,0 kg de esta suspensión diluida de $Mg(OH)_2$. Esta corresponde a 4,8 kg de cal viva CaO , 4,0 kg de $Mg(OH)_2$ y 16,0 kg de agua, es decir, una relación molar Ca/Mg de aproximadamente 1,2. Esta mezcla se mantiene en agitación durante aproximadamente 30 minutos, durante los cuales la cal viva se hidrata con el agua aportada por la suspensión de $Mg(OH)_2$. Al final de esta etapa, la fase sólida en suspensión se compone mayoritariamente de $Ca(OH)_2$ y $Mg(OH)_2$ con trazas de $CaCO_3$ (partes de cocción baja en la cal viva y/o en $Mg(OH)_2$), de CaO no hidratado e impurezas. La suspensión se tamiza a continuación a $200 \mu m$ y luego se diluye hasta un extracto seco de 6,9%. A continuación se colocan $80 dm^3$ de esta suspensión diluida en el reactor de $100 dm^3$. La carbonatación se realiza de nuevo a $60^\circ C$ con $45 dm^3/min$ de CO_2 y $180 dm^3/min$ de aire, es decir, $8,2 dm^3/min$ de CO_2 y $32,6 dm^3/min$ de aire por kg de fase sólida en suspensión.

Como en los ejemplos 4 y 5, durante la carbonatación (Figura 8), la conductividad eléctrica de la suspensión comienza a disminuir significativamente y esta disminución está acompañada por una caída del pH de 12,5 a 9,3. Estos resultados son el signo de la carbonatación *in situ* de la parte cálcica de la fase sólida, es decir de la cal hidratada $Ca(OH)_2$ en $CaCO_3$ (PCC). Luego, la conductividad eléctrica remonta rápidamente debido a la disolución de la parte magnesiana $Mg(OH)_2$ en iones de bicarbonato de Mg. Después de cierto tiempo, la conductividad eléctrica disminuye de nuevo, signo de precipitación de la hidromagnesita. Finalmente, la conductividad eléctrica se estabiliza y la reacción se detiene después de 1 hora a $9,7 mS/cm$ ($\pm 0,2 mS/cm$). Esta segunda fase de la reacción correspondiente a la reacción de la parte magnesiana va acompañada de una segunda disminución del pH hasta 7,9.

Después de la carbonatación, el d_{50} de esta suspensión carbonatada es $8,1 \mu m$. A continuación la suspensión se filtra, se seca y el sólido obtenido se tritura como en los ejemplos precedentes.

Según un análisis de difracción de rayos X completado por un análisis termogravimétrico, el producto así obtenido contiene $51 \pm 2\%$ de $CaCO_3$ (calcita), $45 \pm 2\%$ de hidromagnesita, estando el resto compuesto de $Mg(OH)_2$ y $Mg_3O_2(OH)_2$. Su densidad aparente medida según la norma EN 459.2 es $152 kg/m^3$. Su superficie específica es $17,0 m^2/g$. Su conductividad térmica es $36,4 mW/K/m$ para una densidad en el momento de la medición de $154 kg/m^3$. La figura 9 es una imagen de una microscopía electrónica de barrido del producto así obtenido. Esta fotografía muestra plaquetas de hidromagnesita bien cristalizadas.

Ejemplo 7: carbonatación a $60^\circ C$ de una cal magnesiana con Ca/Mg (mol) del orden de 2,9.

En este ejemplo, la materia prima es una piedra caliza magnesiana que contiene 75,6% de $CaCO_3$, 22,1% de $MgCO_3$ y el resto impurezas (principalmente SiO_2 , pero también Al_2O_3 y Fe_2O_3). La relación molar entre Ca y Mg es por tanto en este caso del orden de 2,9. Esta piedra caliza (de tamaño 5-15 mm) había sido calcinada durante 2 horas a $980^\circ C$ en un horno eléctrico de laboratorio. Al finalizar la calcinación, se obtiene una cal magnesiana parcialmente calcinada. En efecto, durante la calcinación, si la descarbonatación de $MgCO_3$ en MgO había sido total, la de $CaCO_3$ en CaO fue solo incompleta. Por tanto el producto calcinado contiene MgO , CaO , $CaCO_3$ y las impurezas, siendo el contenido de $CaCO_3$ del orden del 44% según un análisis termogravimétrico de la muestra calcinada ($950^\circ C$ a $5^\circ C/min$ bajo nitrógeno).

Aproximadamente 6,5 kg de este producto calcinado se introducen entonces en $19,5 dm^3$ de agua previamente calentada a $55^\circ C$ y la reacción de hidratación se mantiene durante aproximadamente 1 hora con agitación (300 rpm). Al final de esta reacción de hidratación, la suspensión contiene $Mg(OH)_2$ y $Ca(OH)_2$ producidos por hidratación de MgO y CaO , pero también óxido de magnesio MgO no hidratado, $CaCO_3$ procedente de la calcinación incompleta de la piedra caliza magnesiana de partida, así como las impurezas contenidas originalmente en esta piedra caliza magnesiana. La suspensión así obtenida se tamiza a continuación a $200 \mu m$ y luego se diluye de manera que se obtenga un extracto seco (contenido de sólidos) de 7,6% en peso. Luego se introducen $80 dm^3$ de esta suspensión en el reactor de una capacidad de $100 dm^3$.

La carbonatación se realiza una vez más a $60^\circ C$ con $45 dm^3/min$ de CO_2 y $180 dm^3/min$ de aire, o bien $7,4 dm^3/min$ de CO_2 y $29,6 dm^3/min$ de aire por kg de fase sólida en suspensión.

La evolución de la conductividad eléctrica de la suspensión y de su pH comienza de la misma manera que en el ejemplo 6, es decir, con una disminución neta simultánea de la conductividad eléctrica y del pH correspondientes a la precipitación de carbonato de calcio (PCC) a partir de la cal hidratada presente en suspensión (Figura 10). Al final de esta primera etapa, el pH de la suspensión es aproximadamente 9,5.

A continuación de la misma manera que en el ejemplo 6, la conductividad remonta rápidamente debido a la producción de iones de bicarbonato de Mg. Si en el ejemplo 6 (Figura 8), la conductividad disminuía nuevamente antes de estabilizarse, aquí (Figura 10), no se observa ninguna disminución y la conductividad se estabiliza progresivamente después de la remontada relacionada con los iones de bicarbonato. Esta diferencia entre este ejemplo 7 y el ejemplo 6 está probablemente relacionada con la reactividad de las fuentes de Mg.

Después de la carbonatación, el d_{50} de esta suspensión es $7,0 \mu m$. A continuación la suspensión se filtra, se seca y el sólido obtenido se tritura como en los ejemplos precedentes.

5 Según un análisis de difracción de rayos X completado por un análisis termogravimétrico, el producto así obtenido contiene $68 \pm 2\%$ de CaCO_3 (calcita), $28 \pm 2\%$ de hidromagnesita, estando el resto compuesto de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$. Su densidad aparente medida según la norma EN 459.2 es 221 kg/m^3 . Su superficie específica es $17,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Su conductividad térmica es $37,4 \text{ mW/K/m}$ para una densidad en el momento de la medición de 213 kg/m^3 . La figura 11 es una imagen de una microscopía electrónica de barrido del producto así obtenido. Esta fotografía muestra plaquetas de hidromagnesitas bien cristalizadas.

Debe entenderse que la invención no está limitada de ninguna manera a estos ejemplos y que se pueden realizar modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio, caracterizado por que comprende:
- 5 - i) una preparación, en una fase acuosa, de una suspensión de una fase sólida que contiene al menos un compuesto cálcico elegido entre hidróxido de calcio, carbonato de calcio y sus mezclas, y al menos un compuesto magnésico elegido entre óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, dolomita al menos parcialmente hidratada y sus mezclas, estando comprendido el peso de dicha fase sólida entre 5 y 15% del peso total de la suspensión, excluyendo una puesta en suspensión únicamente de dolomita, hidratada o no,
- 10 - ii) una carbonatación en una sola etapa, de dicha fase sólida en suspensión, por inyección de un gas que contiene CO₂ en dicha suspensión calentada a una temperatura de 55 a 90°C a un caudal de CO₂ de 2,5 a 15 dm³/min/kg de dicha fase sólida de la suspensión, con una disminución del pH de la suspensión hasta un valor inferior a 9 y con una estabilización de la conductividad eléctrica de la suspensión, deteniéndose la carbonatación tan pronto como se observe esta estabilización de la conductividad eléctrica, y
- 15 - iii) una obtención de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio de síntesis formada por una parte cálcica cristalizada y una parte magnésica cristalizada en forma de plaquetas, añadiéndose los cristales de la parte cálcica y los de la parte magnésica en forma de agregados compuestos, estando dichos agregados al menos parcialmente aglomerados en forma de aglomerados, comprendiendo dicha parte cálcica al menos un carbonato seleccionado del grupo constituido por calcita y mezclas de calcita y aragonita, comprendiendo dicha parte magnésica hidromagnesita en forma de plaquetas, presentando dicha fase sólida mixta de carbonatos de dicha
- 20 composición mineral una densidad aparente inferior o igual a 250 kg/m³, y superior o igual a 80 kg/m³, medida según la norma EN 459.2, y una relación molar Ca/Mg superior a 1,2 e igual o inferior a 4,0.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho al menos compuesto magnésico se selecciona entre óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y sus mezclas.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que dicho al menos un compuesto magnésico es dolomita al menos parcialmente hidratada, eventualmente mezclada con óxido de magnesio, hidróxido de magnesio o sus mezclas, de forma que se obtenga una relación molar Ca/Mg superior a 1,2 e inferior o igual a 4,0, en particular inferior o igual a 3,0, en dicha fase sólida de la suspensión.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende, durante dicha preparación de una suspensión, una hidratación por dicha fase acuosa de óxido de calcio (CaO) a dicho hidróxido de calcio.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende, antes de dicha preparación de una suspensión, una hidratación previa al menos parcial de óxido de calcio (CaO) a dicho hidróxido de calcio.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha hidratación preliminar se realiza con agua, conteniendo dicha agua al menos un aditivo o conteniendo ya dicha agua al menos una parte de dicho al menos un compuesto magnésico que forma parte de dicha fase sólida en suspensión.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende, durante dicha preparación de una suspensión, una hidratación al menos parcial por dicha fase acuosa de óxido de magnesio (MgO) a dicho hidróxido de magnesio.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende, antes de dicha preparación de una suspensión, una hidratación previa al menos parcial de óxido de magnesio (MgO) a dicho hidróxido de magnesio.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicha hidratación previa se realiza con agua, conteniendo dicha agua al menos un aditivo o conteniendo ya dicha agua al menos una parte de dicho al menos un compuesto cálcico que forma parte de dicha fase sólida en suspensión.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además, después de carbonatación, una etapa de separación sólido-líquido entre dicha fase sólida mixta, carbonatada y dicha fase acuosa de dicha suspensión.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha fase sólida mixta se seca luego al menos parcialmente.
- 50 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha fase sólida mixta se tritura para obtener partículas de tamaño inferior o igual a 2 mm.
13. Composición mineral a base de una fase sólida mixta de carbonatos de calcio y de magnesio de síntesis, formada por una parte cálcica cristalizada y una parte magnésica cristalizada en forma de plaquetas, añadiéndose

- los cristales de la parte cálcica y los de la parte magnesiana en forma de agregados compuestos, estando dichos agregados al menos parcialmente aglomerados en forma de aglomerados, comprendiendo dicha parte cálcica al menos un carbonato seleccionado entre el grupo que consiste en calcita y mezclas de calcita y aragonita, comprendiendo dicha parte magnesiana hidromagnesita en forma de plaquetas, presentando dicha fase sólida mixta de carbonatos de dicha composición mineral una densidad aparente inferior o igual a 250 kg/m^3 y superior o igual a 80 kg/m^3 , medida según la norma EN 459.2, y presentando dicha fase sólida mixta una relación molar Ca/Mg superior a 1,2 e inferior o igual a 4,0.
- 5
14. Composición mineral según la reivindicación 13, que comprende además una fase acuosa, estando dicha composición mineral en forma de suspensión o pasta.
- 10
15. Composición mineral según la reivindicación 13, en la que dicha composición mineral está en forma sólida, en particular pulverulenta, y presenta un contenido de humedad comprendido entre 0 y 4% en peso de agua con relación al peso total de la composición.
- 15
16. Composición mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizada por que los agregados de la fase sólida mixta están constituidos por un núcleo cálcico al que están agregadas las plaquetas de hidromagnesita.
17. Utilización de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, o una composición obtenida según el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en materiales de construcción.
- 20
18. Utilización de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, o de una composición obtenida según el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, como constituyente de materiales de aislamiento térmico, en particular en paneles de aislamiento térmico.

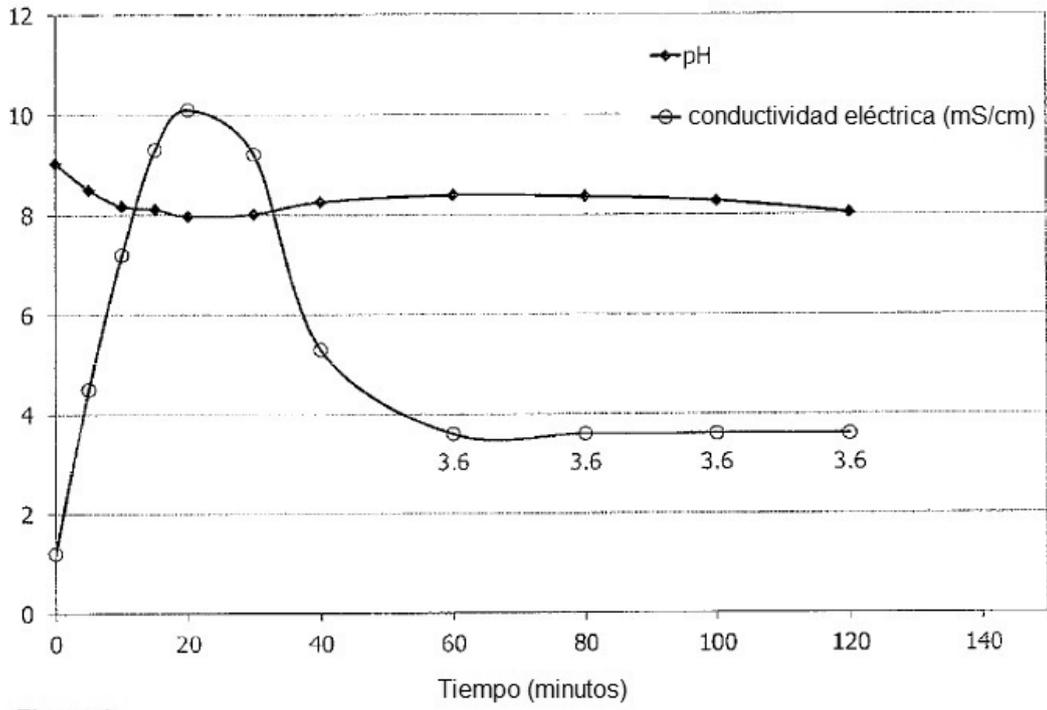


Figura 1

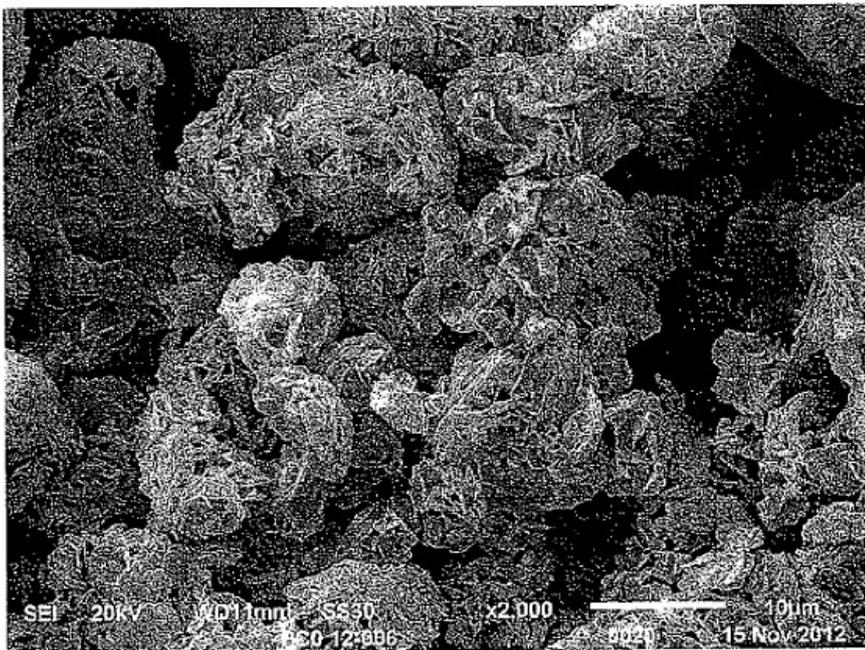


Figura 2

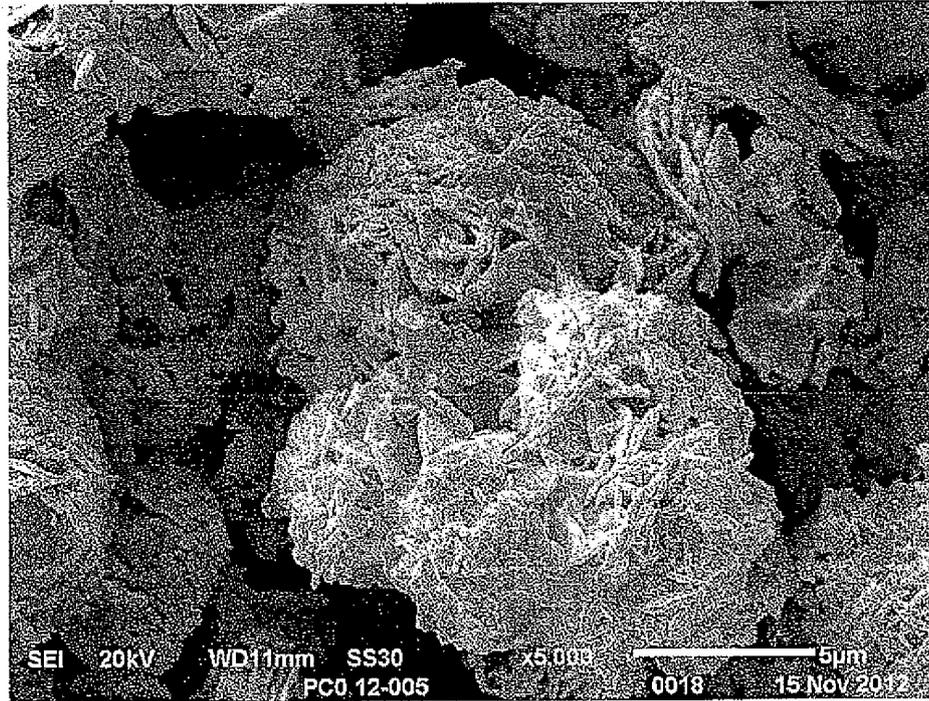


Figura 3

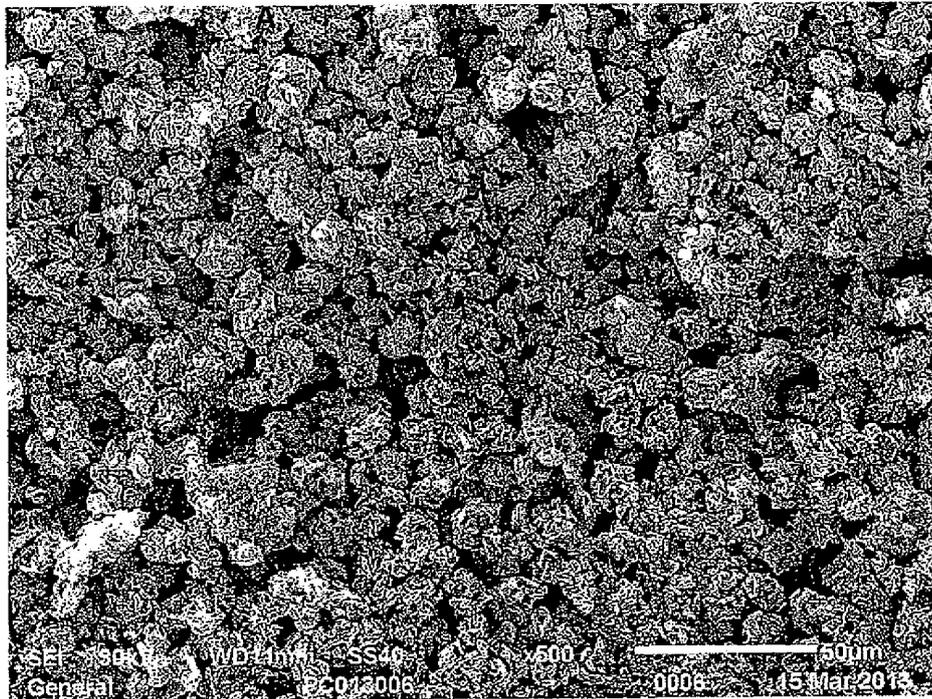


Figura 4A

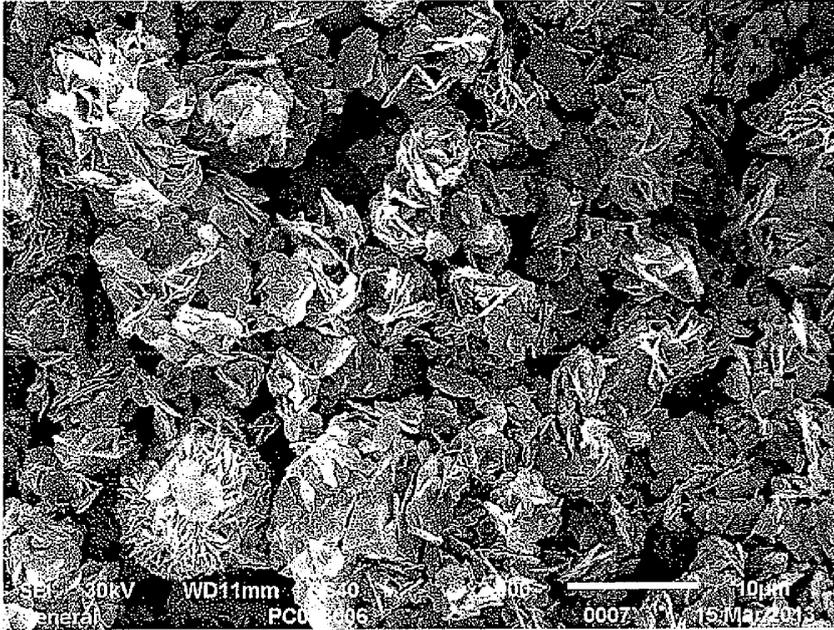


Figura 4B

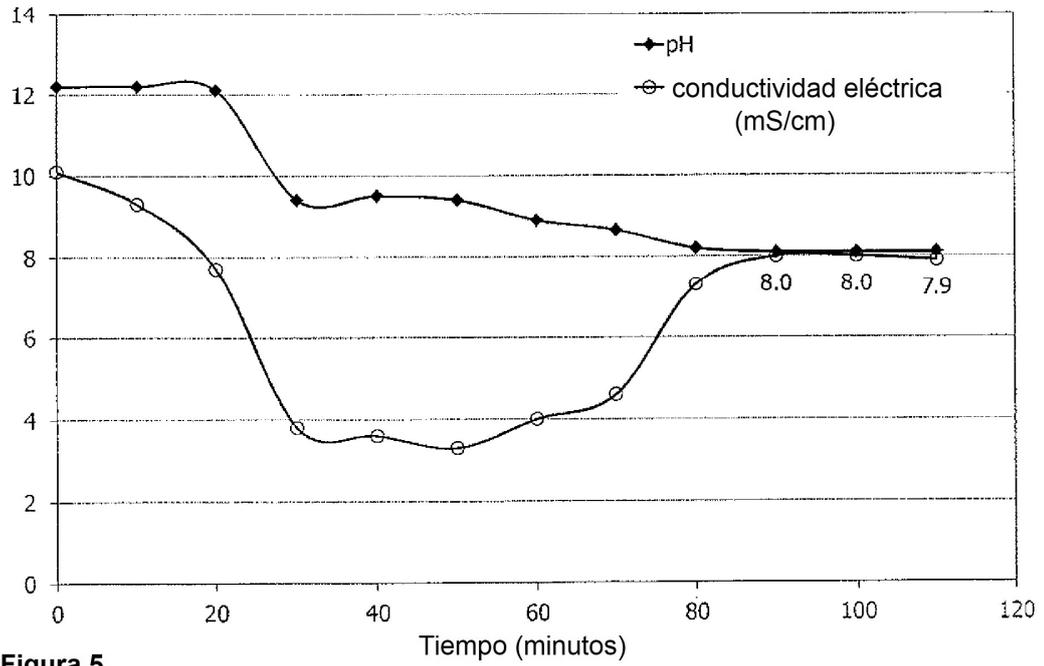


Figura 5

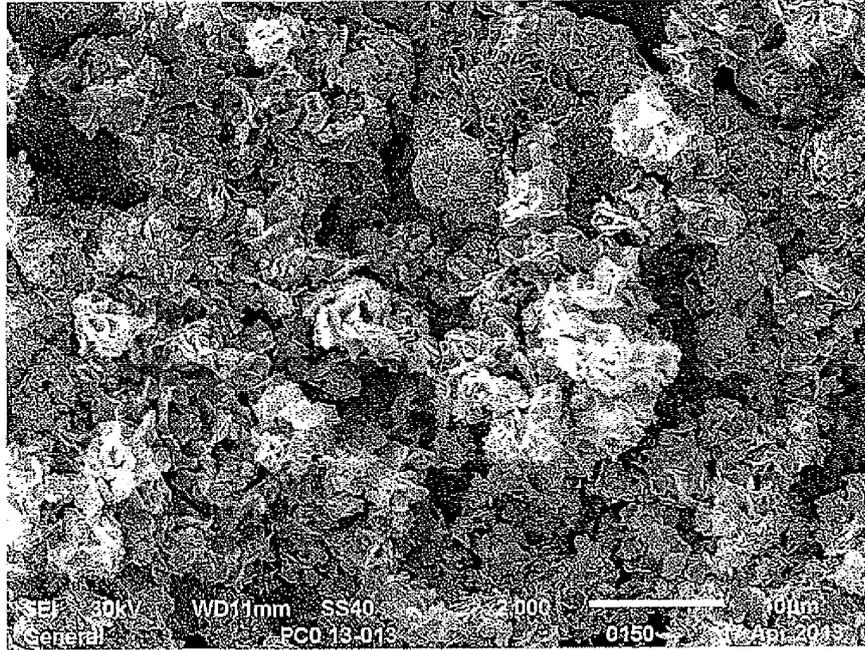


Figura 6

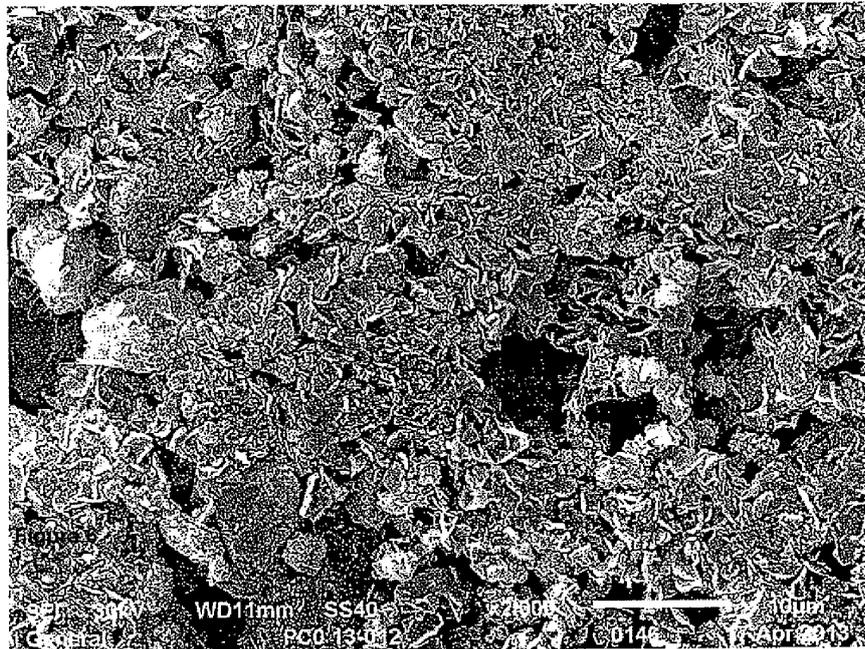


Figura 7

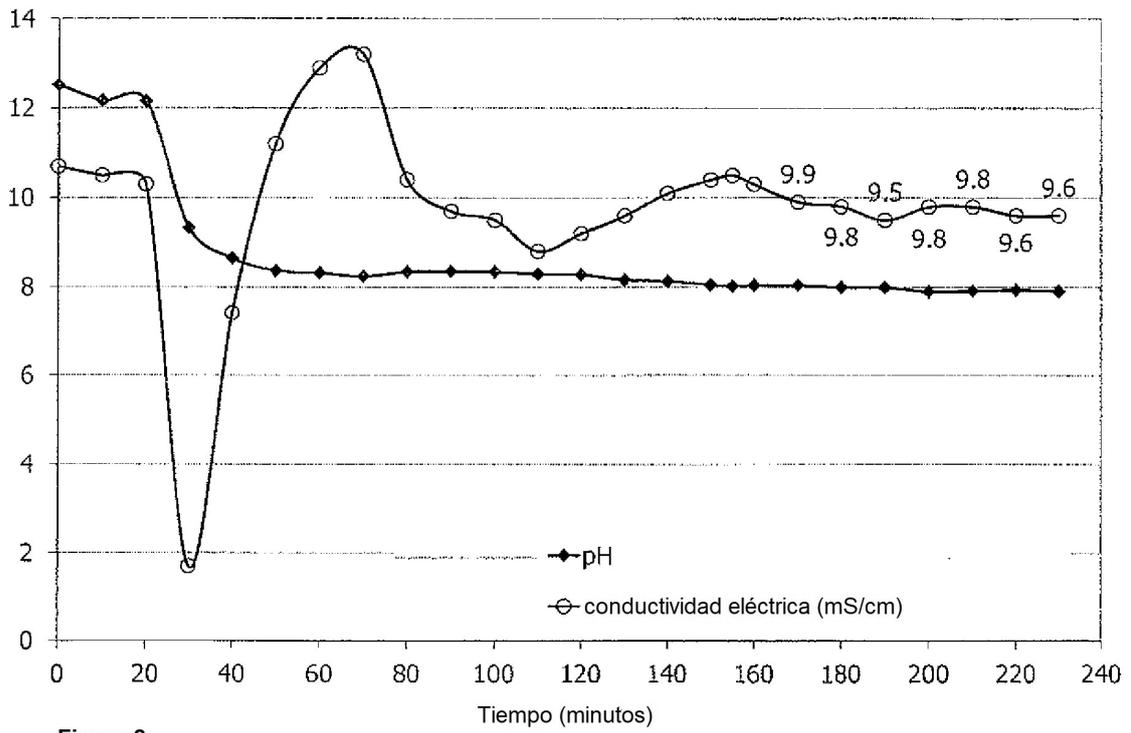


Figura 8

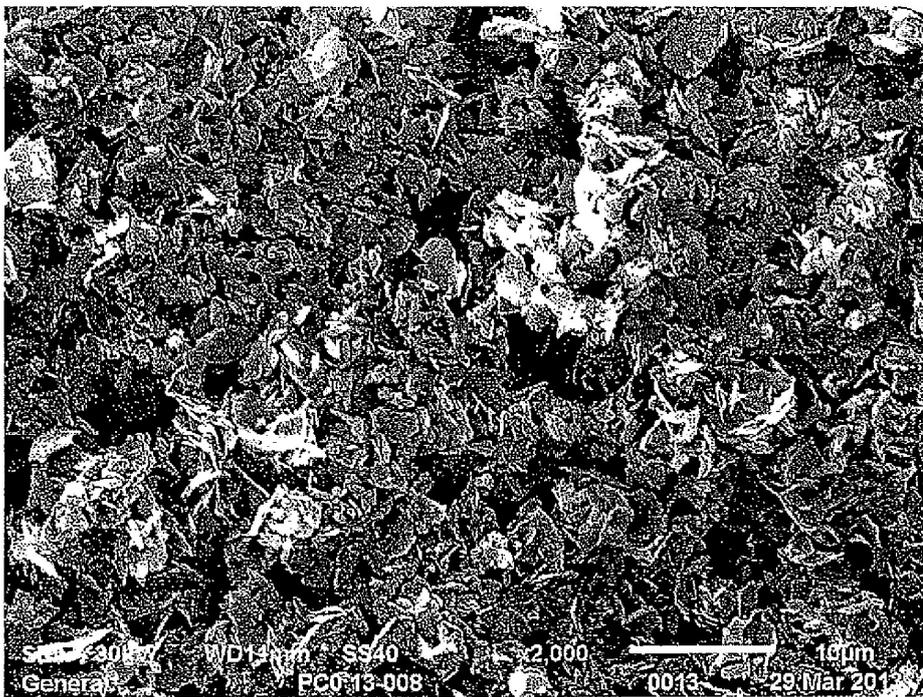


Figura 9

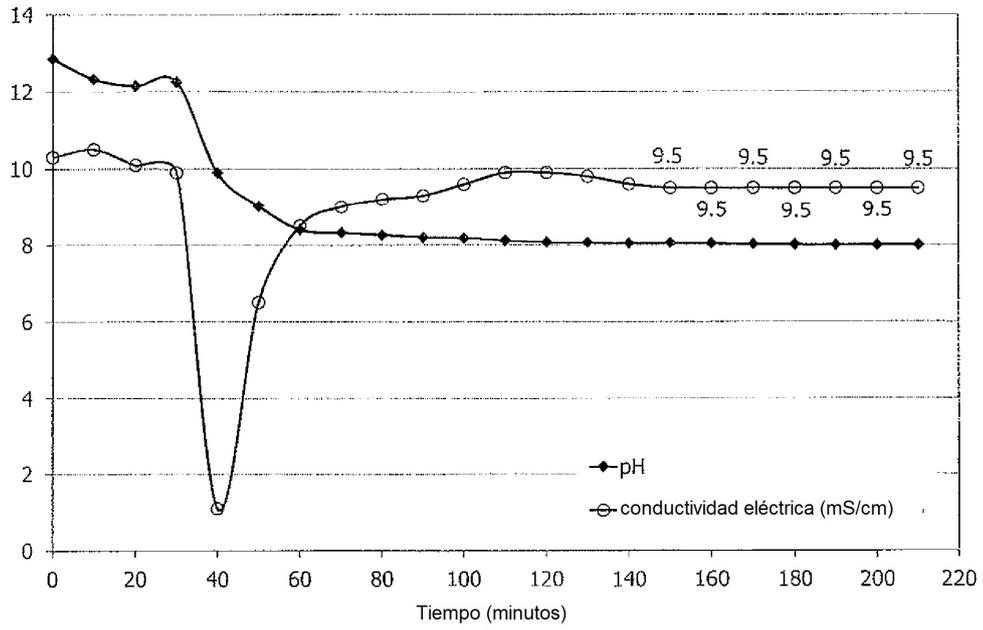


Figura 10

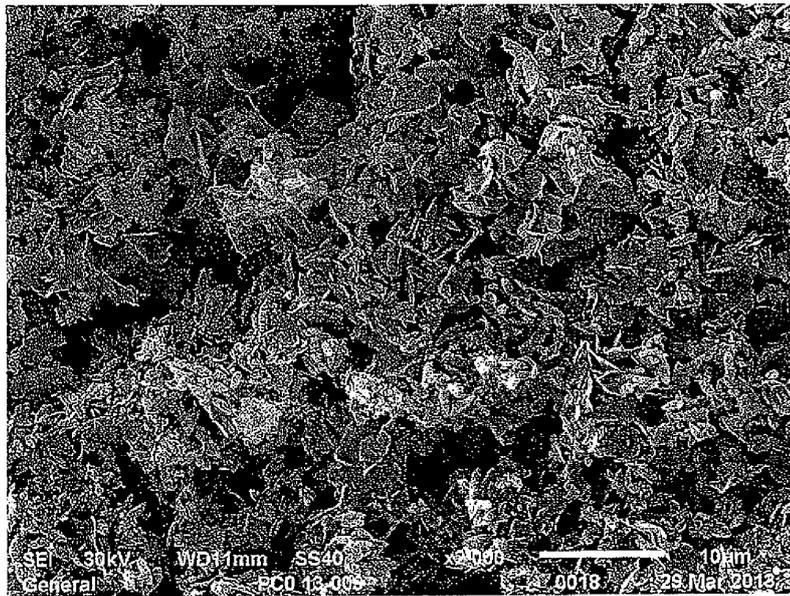


Figura 11