

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 148**

51 Int. Cl.:

**C01F 11/18** (2006.01)  
**C01F 5/24** (2006.01)  
**C09C 1/02** (2006.01)  
**C08K 3/26** (2006.01)  
**C01B 32/60** (2007.01)  
**C09D 7/61** (2008.01)  
**C09D 7/40** (2008.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2012 PCT/EP2012/058432**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12156231**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2012 E 12719965 (1)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2709951**

54 Título: **Carbonato de calcio precipitado a partir de residuos de planta de celulosa que tiene brillo mejorado, método para la producción y su uso**

30 Prioridad:

**16.05.2011 EP 11166216**  
**26.05.2011 US 201161490128 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POHL, MICHAEL y**  
**SCHMÖLZER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 730 148 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

Carbonato de calcio precipitado a partir de residuos de planta de celulosa que tiene brillo mejorado, método para la producción y su uso

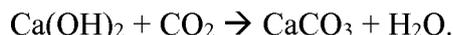
### Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a pigmentos minerales de especies de carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés) obtenidas mediante un proceso para la producción de carbonato de calcio precipitado (PCC) a partir de cal residual y el uso de estos pigmentos minerales.

### Antecedentes de la invención

- 10 El carbonato de calcio se usa extensamente en la industria papelera como componente de carga en el papel. Se trata de una carga de bajo costo con alto brillo que se usa para aumentar el brillo y la opacidad de las hojas. Su uso ha aumentado drásticamente en las últimas décadas debido a la conversión de la fabricación de papel ácida a alcalina en las plantas de celulosa. En la industria del papel, se usan carbonatos de calcio naturales y sintéticos. El carbonato natural, tal como la piedra caliza, mármol o creta se muele hasta un tamaño de partícula pequeño antes de su uso en el papel, mientras que el carbonato de calcio sintético se fabrica mediante una reacción de precipitación y, por lo tanto, se llama carbonato de calcio precipitado (PCC).

15 Normalmente, el PCC se prepara al introducir CO<sub>2</sub> en una suspensión acuosa de hidróxido de calcio, la llamada lechada de cal



- 20 Se ha demostrado que este proceso tiene la capacidad de producir PCC con características opacificantes superiores. El PCC típicamente es superior para opacificar y abrillantar las hojas, en comparación con el carbonato de calcio molido (llamado GCC, por sus siglas en inglés). Se halló que el carbonato de calcio precipitado con forma escalenohédrica con una estructura aglomerada similar a una roseta imparte alta opacidad a las hojas. El proceso de carbonatación también ha exhibido flexibilidad en la producción de diversas formas y tamaños de partícula para diversas aplicaciones tanto como carga para papel y en recubrimientos para papel.
- 25 Aparte de su uso en la industria del papel, el carbonato de calcio precipitado también se usa para otros propósitos diversos, p. ej., como carga o pigmento en las industrias de pintura, y como carga funcional para la fabricación de materiales plásticos, plastisoles, compuestos de sellado, tintas para impresión, caucho, pasta de dientes, cosméticos, etc.

### Problemas técnicos

- 30 En la actualidad, con un concepto ecológico se hace hincapié en recuperar material no usado derivado de un proceso o recuperar material usado de productos o procesos y en reusar los materiales recuperados.

- 35 Por ejemplo, en el sistema de recuperación de sustancias químicas en plantas de celulosa kraft se descargan grandes cantidades de carbonato de calcio con baja pureza química como materiales residuales sólidos y, por lo tanto, estarían disponibles fácilmente como fuente de materia prima económica para la fabricación de cargas de carbonato de calcio y/o pigmentos para recubrimiento.

- 40 Debido a un tamaño de partícula grueso, la presencia de impurezas decolorantes y el bajo brillo de este "carbonato de calcio residual de planta de celulosa", el uso de tal material es, sin embargo, prohibitivo o limitado a cantidades muy bajas, si el brillo del producto de carbonato de calcio final se mantuviera en un nivel suficientemente alto y el rendimiento de la aplicación alcanzaría el nivel de productos que se fabrican a partir de materias primas de alta calidad tales como cargas de carbonato de calcio o pigmentos de recubrimiento hechos con creta, piedra caliza o mármol.

- 45 Por consiguiente, sería muy deseable un método para aumentar el brillo de los productos de carbonato de calcio que contienen carbonato de calcio recuperado de residuos, en particular, de residuos de planta de celulosa, y para convertir el material recuperado en cargas minerales de carbonato de calcio y/o pigmentos de recubrimiento que se pueden usar para aplicaciones típicas.

Los procesos de la técnica anterior se basan en el procesamiento del material de carbonato de calcio recuperado de los residuos de planta de celulosa. Por ejemplo, la solicitud de patente brasileña PI 0903782-9 describe un proceso donde el material de carbonato de calcio recuperado a partir del proceso de caustificación de la industria de la celulosa se trata con ácido fosfórico para mejorar y purificar dicho material de carbonato de calcio.

- 50 La patente JP 6073690 A describe la preparación de un carbonato de calcio precipitado que tiene un área superficial específica de al menos 6 m<sup>2</sup>/g. El dióxido de carbono residual y la cal residual producidos en las fábricas de papel se

5 pueden usar en la preparación de este PCC. En un ejemplo, se hizo reaccionar cal que contenía impurezas de óxido metálico trivalentes a 50 °C durante 1 hora, y el producto de reacción se pasó a través de un tamiz para obtener la lechada de cal. A continuación, la lechada de cal se sometió a trituración húmeda y se diluyó para preparar la lechada de cal que tenía una concentración de 8 % en peso. Después, se sometió a carbonatación y se pasó nuevamente a través de un tamiz para obtener el carbonato de calcio precipitado.

10 La patente WO 96/32354 A1 se refiere a un método para tratar el material que contiene sólidos contenido en o producido a partir de papel residual o un efluente de una planta para tratar papel o papel residual, el material que contiene sólidos incluye material orgánico y material particulado inorgánico. El material que contiene sólidos tratado mediante el método puede incluir carbonato de calcio, que se calcina para formar óxido de calcio, y el óxido de calcio se convierte en hidróxido de calcio cuando el óxido de calcio toma forma de suspensión acuosa. A continuación, la lechada de cal se convierte en carbonato de calcio precipitado al introducir dióxido de carbono. Este carbonato de calcio precipitado después se usa para la preparación de composiciones de recubrimiento para papel. Los ejemplos de material que comprende el carbonato de calcio precipitado, así como otros minerales, tal como arcilla caolín, exhibieron un brillo ISO de 70,6 o 75,5 %.

15 La patente WO 97/11030 A1 se refiere a un método para fabricar carbonato de calcio de alta pureza al combinar una fuente de óxido de calcio o hidróxido de calcio impuro con agua para formar una suspensión acuosa. Se deja que los sólidos dentro de la suspensión se asienten para que se forme una disolución saturada transparente de hidróxido de calcio. Esta disolución, a continuación, se hace reaccionar adicionalmente con dióxido de carbono para obtener el carbonato de calcio precipitado de alta pureza. Sin embargo, en ningún lugar en este documento se menciona que la lechada de cal, como se forma, se puede usar en una etapa de carbonatación adicional, sin la necesidad de retirar cualesquiera impurezas contenidas en la lechada de cal.

20 La patente US 2010/0000444 A1 también describe un método para producir una composición que comprende carbonatos, en donde el método comprende usar fuentes residuales de óxidos metálicos, tales como óxido de calcio o hidróxido de calcio. Una disolución acuosa de cationes divalentes derivada de la fuente residual de óxidos metálicos se pone en contacto con dióxido de carbono y se somete a condiciones de precipitación para proporcionar las composiciones que comprenden carbonatos, tales como carbonato de calcio. El producto resultante se puede usar en materiales para construcción, tales como cemento. No se proporciona información en relación con el brillo ISO, el área superficial específica ni el diámetro de partícula mediano ponderado del carbonato de calcio resultante.

25 Las patentes EP 0 946 417 B1 y EP 0 815 175 B1 también describen métodos para la recuperación de calcio a partir de material residual o material cálcico natural contaminado, que básicamente comprenden las etapas de proporcionar el compuesto de calcio en una forma soluble en ácido tal como óxido de calcio y carbonato de calcio, preparar una suspensión acuosa del material de compuesto de calcio y carbonatar la suspensión acuosa del material de compuesto de calcio para obtener el carbonato de calcio precipitado. El carbonato de calcio reciclado de EP 0 815 175 B1 se sometió a prueba para determinar su rendimiento en papel.

30 El solicitante también conoce las patentes EP 0 604 095 B1 y EP 1 052 227 B1 que describen métodos para la recuperación de subproductos de un proceso industrial para proporcionar materiales aglomerados mixtos.

35 Finalmente, la patente EP 2 070 578 A1 se refiere al secuestro de dióxido de carbono mediante la reacción con residuos sólidos alcalinos que contienen óxido de calcio e/o hidróxido de calcio accesibles. Dado que la presente invención se centra en el secuestro de dióxido de carbono, el presente documento no expresa las propiedades del carbonato de calcio precipitado resultante.

40 Aunque existen numerosos documentos de la técnica anterior que describen el reciclaje de carbonato de calcio, óxido de calcio o hidróxido de calcio para obtener carbonato de calcio que tiene buen brillo, todavía existe la necesidad de la producción de carbonato de calcio de alta calidad con brillo mejorado que se pueda usar en industrias tales como las del papel, pintura, plásticos y otros.

45 En particular, no existe ninguna descripción relacionada con el procesamiento adicional del carbonato de calcio precipitado obtenido en diversas etapas a partir de residuos y, en particular, a partir de residuos de planta de celulosa, para producir partículas finas que se pueden usar como semillas para el depósito de material mineral del carbonato de calcio precipitado de alta calidad sobre el sustrato de baja calidad obtenido a partir de recursos residuales.

## 50 **Objeto de la invención**

55 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar una suspensión acuosa que comprende un producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido mediante un proceso para la producción del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado a partir de un carbonato de ion metálico divalente que se recuperó de residuos, el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado tiene un brillo comparable o incluso mejorado, en comparación con otros productos de carbonato de ion metálico divalente precipitados que se obtienen a partir de recursos residuales y se producen mediante procesos de la técnica anterior.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar los diversos productos de carbonato de ion metálico divalente precipitados obtenidos mediante el proceso de la invención.

Otro objeto adicional de la presente invención es también proporcionar el uso de los diversos productos de carbonato de ion metálico divalente precipitados.

- 5 Otro objeto adicional de la presente invención es también proporcionar un proceso para la fabricación del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado a partir de un carbonato de ion metálico divalente que se recuperó de residuos que es más económico en comparación con procesos descritos en la técnica anterior.

Estos y objetos y ventajas adicionales se entenderán mejor en vista de la siguiente descripción detallada.

#### **Breve descripción de los dibujos**

- 10 En los dibujos:

La Figura 1 es una fotomicrografía SEM de un carbonato de calcio residual como se descarga desde un proceso de recuperación de sustancias químicas de una planta de celulosa kraft.

- 15 La Figura 2 es una fotomicrografía SEM de un PCC con forma escalenohédrica que tiene una estructura aglomerada similar a una roseta y que se produce según el proceso de carbonatación de la técnica anterior descrito en el Ejemplo 1;

La Figura 3 es una fotomicrografía SEM de un PCC con forma escalenohédrica que tiene una estructura aglomerada similar a una roseta y que se produce según la presente invención mediante el proceso descrito en el Ejemplo 2;

La Figura 4 es una fotomicrografía SEM de un PCC con forma escalenohédrica usado para recubrimiento, que se produce según la presente invención mediante el proceso descrito en el Ejemplo 5;

- 20 La Figura 5 es un diagrama que muestra la trayectoria del proceso para el proceso según un proceso de la técnica anterior que conoce el solicitante; y

La Figura 6 es un diagrama que muestra la trayectoria del proceso para el proceso según la presente invención.

#### Descripción detallada de la invención

- 25 Todas las partes, porcentajes y relaciones usados en la presente memoria se expresan en peso de materia seca a menos que se especifique lo contrario. Todos los documentos citados en la presente memoria se incorporan por referencia.

- 30 La presente invención tiene como fin resolver los objetos señalados anteriormente al proporcionar una suspensión acuosa que comprende un producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido mediante un proceso para la producción del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado a partir de un carbonato de ion metálico divalente que se recuperó de residuos, el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado tiene un brillo comparable o incluso mejorado, en comparación con otros productos de carbonato de ion metálico divalente precipitados que se obtienen a partir de recursos residuales y se producen mediante procesos de la técnica anterior, y según se describe en la presente invención y según se define en las reivindicaciones.

- 35 En vista de lo anterior, los inventores de la invención hallaron de manera sorprendente que el brillo de cargas minerales y/o pigmentos de recubrimiento de carbonato de ion metálico divalente que se recuperaron de recursos residuales se puede mejorar sustancialmente mediante un proceso que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar un material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza, el material de carbonato de ion metálico divalente se recupera de residuos;

- 40 (b) calcinar el material de carbonato de ion metálico divalente de la etapa (a) para obtener un óxido de ion metálico divalente;

(c) apagar el óxido de ion metálico divalente obtenido en la etapa (b) para obtener una suspensión acuosa de un hidróxido de ion metálico divalente;

- 45 (d) carbonatar la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente obtenido en la etapa (c) con un compuesto que contiene dióxido de carbono para obtener partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado finas;

(e) postratar las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado finas obtenidas en la etapa (d) para obtener partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas

(f) mezclar las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas obtenidas en la etapa (e) con una suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente que se obtuvo al apagar el óxido de ion

metálico divalente de alta pureza para obtener una mezcla de reacción resultante; y

(g) carbonatar la mezcla de reacción resultante de la etapa (f) para obtener el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado que tiene brillo mejorado en comparación con las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (d).

5 Además, los inventores también hallaron, de manera sorprendente, que mediante el proceso según se define en la presente memoria, la cantidad de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza en el producto precipitado final se puede casi duplicar sin alterar el buen brillo del producto final resultante. Se puede decir que el brillo del producto final se mejora incluso aunque contiene casi el doble de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza que el producto comparable conocido de la técnica anterior.

10 A los efectos de la presente invención, el término "residuos" se define como materiales inorgánicos que permanecen después de un proceso de producción o como material que se deriva del reciclaje de un producto que contiene dichos materiales inorgánicos, tal como, por ejemplo, material inorgánico que se deriva del reciclaje de papel. Dichos componentes de los residuos tienen valor económico y se pueden reciclar después de que se recuperan correctamente. En la presente invención, el componente que tiene valor económico es un material de carbonato de ion metálico divalente, tal como, por ejemplo, material de carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de berilio, carbonato de estroncio o carbonato de bario y, en particular, material de carbonato de calcio, ya se en forma natural, carbonato de calcio molido (o natural) (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), que también se conoce como carbonato de calcio sintético. El residuo puede ser todo residuo que contenga una cantidad esencial del material de carbonato de ion metálico divalente y, especialmente, de material de carbonato de calcio, y es, por ejemplo, residuos derivados de la industria de celulosa y/o papel.

Una "lechada" en el significado de la presente invención es una suspensión (que comprende esencialmente sólidos insolubles y agua y opcionalmente aditivos adicionales) y normalmente tiene una densidad más alta que el líquido sin los sólidos con los que se forma.

25 Un "área superficial específica" (SSA, por sus siglas en inglés) o "área superficial específica BET" en el significado de la presente invención se refiere al área superficial específica medida a través del método proporcionado en la sección de ejemplos más adelante en la presente memoria.

"Carbonato de calcio molido" (GCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales tales como mármol, creta o piedra caliza, y procesado a través de un tratamiento tal como molienda, tamizaje y/o fraccionamiento en condiciones húmedas y/o secas, por ejemplo, mediante un separador ciclónico.

35 "Carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación después de una reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio (cal hidratada) en un entorno acuoso o mediante precipitación de una fuente calcio y carbonato en agua. Además, el carbonato de calcio precipitado también puede ser el producto de introducir sales de calcio y carbonato, cloruro de calcio y carbonato de sodio, por ejemplo, en un entorno acuoso.

El término "brillo" según se usa en el contexto de la presente invención es una medición del porcentaje de luz difusa reflejada desde la superficie de un papel o un comprimido de polvo producido a partir de un pigmento. Una hoja o pigmento más brillante refleja más luz difusa. Según se usa en la presente memoria, el brillo del papel o pigmento se puede medir a una longitud de onda de luz de 457 nm (R457) y se especifica en porcentaje.

40 "Material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza" en el significado de la presente invención es un carbonato de ion metálico divalente, tal como carbonato de calcio o carbonato de magnesio, que tiene un brillo ISO R457 menor que aproximadamente 90 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469.

45 "Óxido de ion metálico divalente de alta pureza" en el significado de la presente invención es un óxido de ion metálico divalente que tiene un brillo ISO R457 de al menos aproximadamente 94 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469.

"Producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual" en el significado de la presente invención se define como el producto de carbonato de calcio precipitado que se obtiene después de la segunda etapa de carbonatación (etapa (g)) del proceso de la invención. Ambas expresiones se usan como sinónimos.

50 "Postratar" en el significado de la presente invención se define como una etapa para producir las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas deseadas. El postratamiento es en particular una desaglomeración mecánica de los racimos o de los aglomerados en molinos de medios o similares o es una recristalización en una etapa de envejecimiento térmico o similar o es una deshidratación mecánica a alta presión con posterior redispersión de la torta de filtro.

55 La Figura 5 ilustra un flujograma del proceso para producir un producto de carbonato de calcio a partir de un carbonato residual de planta de celulosa según un proceso de la técnica anterior conocido para los inventores. En

una primera etapa, el carbonato de calcio residual de la planta de celulosa 10 se pone en contacto con agua para formar una suspensión acuosa 12 de carbonato de calcio, posteriormente se muele en húmedo 14 el carbonato de calcio. El "carbonato de calcio residual" procesado de este modo tiene un brillo de 67,2 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469, y un área superficial específica BET (SSA) de 14,9 m<sup>2</sup>/g. En paralelo, se apaga cal quemada de alta pureza (CaO) 18 para la producción de carbonato de calcio precipitado con agua para obtener una lechada resultante de hidróxido de calcio (la llamada "lechada de cal") 20. La lechada de hidróxido de calcio 20 a continuación se combina 16 con el "carbonato de calcio residual" obtenido mediante la molienda en húmedo 14, y después la mezcla combinada 16 del "carbonato de calcio residual" y la lechada de hidróxido de calcio se somete a una etapa de carbonatación 17 usando un compuesto que contiene dióxido de carbono, tal como dióxido de carbono o un gas que contiene dióxido de carbono. El producto final obtenido después de esta etapa de carbonatación es un producto de carbonato de calcio 22 que contiene hasta 15 % en peso del "carbonato de calcio residual", en referencia al peso seco del producto de carbonato de calcio final. El producto de carbonato de calcio final tiene un brillo de 83,8 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469, un área superficial específica BET (SSA) de 13,9 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de partícula mediano ponderado d50 de 1,7 μm según Sedigraph 5100.

15 A diferencia de esto, la Figura 6 ilustra un flujograma del proceso para producir un producto de carbonato de ion metálico divalente a partir de un carbonato de ion metálico divalente que se recuperó de residuos según el proceso de la invención.

En primer lugar, se proporciona un material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza 10 (denominado en adelante en la presente memoria "material de carbonato residual" 10) que se recuperó de residuos. El material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza 10 es un material que tiene la fórmula M<sup>2+</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (es decir, MCO<sub>3</sub>), donde M<sup>2+</sup> es un ion metálico divalente seleccionado del grupo que comprende Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup>, y es preferiblemente Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, y es lo más preferiblemente Ca<sup>2+</sup>.

En una primera etapa, el material de carbonato residual 10 se somete a una etapa de calcinación 24 para obtener el óxido de ion metálico divalente correspondiente. En este sentido, el material de carbonato residual 10 se introduce en un horno o estufa con un suministro opcional de gas que contiene oxígeno, y el horno o estufa se calienta hasta una temperatura suficiente para convertir el material de carbonato residual 10 en el óxido de ion metálico divalente correspondiente. Para la calcinación del carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), las temperaturas típicas están en un intervalo de 900 a 1300 °C, y para el carbonato de magnesio (MgCO<sub>3</sub>), las temperaturas típicas están en un intervalo de 800 a 1200 °C. El óxido de ion metálico divalente es un material que tiene la fórmula M<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> (es decir, MO), donde M<sup>2+</sup> es un ion metálico divalente seleccionado del grupo que comprende Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup>, y es preferiblemente Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, y es lo más preferiblemente Ca<sup>2+</sup>.

El óxido de ion metálico divalente correspondiente obtenido a continuación se somete a una etapa de apagado 26. En este sentido, el óxido de ion metálico divalente se agrega al agua en un reactor con agitación. Antes de la adición del óxido de ion metálico divalente, sin embargo, se ajusta la temperatura del agua en un intervalo de 30 a 90 °C, preferiblemente 70 °C y, opcionalmente, se pueden agregar aditivos, tales como sal sódica de ácido cítrico. A continuación, la suspensión acuosa del óxido de ion metálico divalente se apaga con agitación continua para obtener una suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente correspondiente, en el caso de que el hidróxido sea hidróxido de calcio, esta suspensión es la llamada "lechada de cal". El hidróxido de ion metálico divalente es un material que tiene la fórmula M<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> (es decir, M(OH)<sub>2</sub>), donde M<sup>2+</sup> es un ion metálico divalente seleccionado del grupo que comprende Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup>, y es preferiblemente Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, y es lo más preferiblemente Ca<sup>2+</sup>. La suspensión acuosa resultante del hidróxido de ion metálico divalente tiene preferiblemente un contenido de sólidos en el intervalo de 5 a 30 % en peso, en base al peso seco del hidróxido de ion metálico divalente.

La suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente, que opcionalmente se puede tamizar, a continuación, se somete a una etapa de carbonatación 28 con un compuesto que contiene dióxido de carbono. El compuesto que contiene dióxido de carbono usado en la presente invención se selecciona entre dióxido de carbono gaseoso, dióxido de carbono líquido, dióxido de carbono sólido y un gas que contiene dióxido de carbono y, preferiblemente, el compuesto que contiene dióxido de carbono es una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y otros gases tales como gases de escape que contienen dióxido de carbono que provienen de procesos industriales tales como procesos de combustión o procesos de calcinación o similares. Cuando se usa una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y otros gases, entonces el dióxido de carbono está presente en el intervalo de 8 a aproximadamente 99 % en volumen y, preferiblemente, en el intervalo de 10 a 25 % en volumen, por ejemplo, 20 % en volumen. Antes de la introducción del compuesto que contiene dióxido de carbono, se ajusta la temperatura de la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente en un intervalo de 10 a 70 °C y, más preferiblemente, en el intervalo de 10 a 30 °C, por ejemplo, 20 °C. Además, se pueden agregar, opcionalmente, aditivos tales como sacarosa, alcoholes de azúcar o ácido cítrico a la mezcla de reacción. A continuación, el compuesto que contiene dióxido de carbono se introduce en la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente en un índice de 0,05 a 2 kg CO<sub>2</sub>/h por kg de Ca(OH)<sub>2</sub> seco y, preferiblemente, entre 0,2 a 0,8 kg CO<sub>2</sub>/h por kg de Ca(OH)<sub>2</sub> seco, con agitación simultánea de la mezcla de reacción. El final de la reacción de carbonatación se alcanza cuando la conductividad eléctrica de la mezcla de reacción ha llegado hasta un nivel mínimo y el pH de la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente, que normalmente está en el intervalo de pH 10 a 13, ha caído hasta un valor de 6 a 8, lo cual indica que sustancialmente todo el hidróxido de ion metálico divalente se ha convertido en el carbonato de ion metálico divalente correspondiente.

La suspensión resultante de partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado que consisten en racimos o aglomerados de partículas finas a continuación se procesa o trata adicionalmente en una etapa de postratamiento 30 para obtener una suspensión de partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas. Se puede aplicar cualquier tipo de postratamiento para la desaglomeración conocido para el experto en la técnica como, p. ej., desaglomeración mecánica en molinos de medios o similar o recristalización (maduración de Ostwald) en una etapa de envejecimiento térmico o similar o deshidratación mecánica a alta presión con posterior redispersión de la torta de filtro, para producir las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas deseadas.

Con partículas diferenciadas, el solicitante se refiere a partículas que no están en racimos ni agrupadas, ni aglomeradas.

Las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas tienen la fórmula  $M^{2+} CO_3^{2-}$  (es decir,  $MCO_3$ ), donde  $M^{2+}$  es un ion metálico divalente seleccionado del grupo que comprende  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ , y es preferiblemente  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , y es lo más preferiblemente  $Ca^{2+}$ . En el caso cuando las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas resultantes son partículas de carbonato de calcio precipitado diferenciadas finas dichas partículas exhiben un brillo de aproximadamente 70 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469, y un área superficial específica (SSA) BET de aproximadamente 30  $m^2/g$ .

Las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas en el significado de la presente invención tienen un tamaño de partícula de  $>10$  a 500 nm, preferiblemente, en el intervalo de 50 a 200 nm, y un área superficial específica de  $\geq 5$   $m^2/g$ , preferiblemente, en el intervalo de 20 a 50  $m^2/g$ .

En una etapa adicional, la suspensión obtenida de partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas se mezcla 32 con una suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente que se obtuvo al apagar 18 el óxido de ion metálico divalente de alta pureza 16 para obtener una mezcla de reacción resultante. Se puede usar cualquier óxido de ion metálico divalente de alta pureza. Preferiblemente, el óxido de ion metálico divalente de alta pureza se usa en forma seca, por ejemplo, CaO seco o MgO seco. El contenido de sólidos de las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas en la suspensión normalmente depende del proceso seleccionado para el postratamiento (p. ej., mediante desaglomeración mecánica o recristalización en una etapa de envejecimiento térmico) del carbonato de ion metálico divalente precipitado fino obtenido después de la etapa de carbonatación 28, pero está normalmente en un intervalo de 5 a 60 % en peso y, preferiblemente, en un intervalo de 10 a 40 % en peso, en base al peso total de la suspensión.

En la siguiente etapa, la mezcla de reacción resultante de la suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente y el carbonato de ion metálico divalente precipitado fino se somete a una etapa de carbonatación 34 adicional con un compuesto que contiene dióxido de carbono. El compuesto que contiene dióxido de carbono usado en la presente invención se selecciona entre dióxido de carbono gaseoso, dióxido de carbono líquido, dióxido de carbono sólido y un gas que contiene dióxido de carbono y, preferiblemente, el compuesto que contiene dióxido de carbono es una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y otros gases tales como gases de escape que contienen dióxido de carbono que provienen de procesos industriales tales como procesos de combustión o procesos de calcinación o similares. Cuando se usa una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y otros gases, entonces el dióxido de carbono está presente en el intervalo de 8 a aproximadamente 99 % en volumen y, preferiblemente, en el intervalo de 10 a 25 % en volumen, por ejemplo, 20 % en volumen. Antes de la introducción del compuesto que contiene dióxido de carbono, se ajusta la temperatura de la mezcla de reacción resultante de la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente y el carbonato de ion metálico divalente precipitado fino o ultrafino en un intervalo de 10 a 70 °C y, más preferiblemente, en el intervalo de 15 a 60 °C, por ejemplo, 50 °C. Además, se pueden agregar, opcionalmente, aditivos tales como sacarosa, alcoholes de azúcar o ácido cítrico a la mezcla de reacción. A continuación, el compuesto que contiene dióxido de carbono se introduce en la mezcla de reacción resultante de la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente y el carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciado fino o ultrafino en un índice de 0,05 a 2 kg  $CO_2/h$  por kg de  $Ca(OH)_2$  seco y, preferiblemente, entre 0,2 a 0,8 kg  $CO_2/h$  por kg de  $Ca(OH)_2$  seco, con agitación simultánea de la mezcla de reacción. El final de la reacción de carbonatación se alcanza cuando la conductividad eléctrica de la mezcla de reacción ha llegado hasta un nivel mínimo y el pH de la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente, que normalmente está en el intervalo de pH 10 a 13, ha caído hasta un valor de 6 a 8, lo cual indica que sustancialmente todo el hidróxido de ion metálico divalente se ha convertido en el carbonato de ion metálico divalente correspondiente 36. El carbonato de ion metálico divalente precipitado 36 tiene la fórmula  $M^{2+} CO_3^{2-}$  (es decir,  $MCO_3$ ), donde  $M^{2+}$  es un ion metálico divalente seleccionado del grupo que comprende  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ , y es preferiblemente  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , y es lo más preferiblemente  $Ca^{2+}$ .

En una realización de la presente invención, al menos parte del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido en la etapa (g) se somete a al menos una etapa de carbonatación adicional, donde la al menos parte del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido en la etapa (g) se mezcla primero con una suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente que se obtuvo al apagar el óxido de ion metálico divalente de alta pureza para obtener una mezcla de reacción resultante y después la mezcla de reacción resultante se somete a carbonatación. Por lo tanto, se puede ajustar el brillo del producto final dependiendo de la aplicación adicional del producto. En otras palabras, al someter el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado

- 5 obtenido en la etapa (g) a al menos una etapa de carbonatación adicional, donde la al menos parte del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido en la etapa (g) se mezcla primero con una suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente que se obtuvo al apagar el óxido de ion metálico divalente de alta pureza para obtener una mezcla de reacción resultante y después la mezcla de reacción resultante se somete a carbonatación, se pueden obtener productos finales que tienen un brillo más alto que el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido en la etapa (g).
- También se puede repetir la etapa de carbonatación (d) al menos una vez antes de continuar con la etapa de pretratamiento (e).
- 10 En una realización preferida según la invención, las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (g) del proceso de la invención tienen un brillo ISO R457 en el intervalo de 88 a 94 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469.
- En una realización preferida adicional según la invención, las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (g) tienen un área superficial específica (SSA) en el intervalo de 3 a 30 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente, en el intervalo de 5 a 20 m<sup>2</sup>/g, según se mide de acuerdo con el método BET usando ISO 9277.
- 15 Además, se prefiere que las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (g) tengan un diámetro de partícula mediano ponderado d<sub>50</sub> en el intervalo de 0,5 a 7 µm, preferiblemente, en el intervalo de 0,8 a 5 µm y, más preferiblemente, en el intervalo de 1 a 3 µm, según se mide mediante el uso de Sedigraph<sup>TM</sup>, comercializado por la empresa MICROMERITICS.
- 20 En una realización adicional de la presente invención, el material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza de la etapa (a) es, preferiblemente, un material de carbonato de calcio y el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado de la etapa (g) es carbonato de calcio precipitado. En este caso, el producto final obtenido es un producto de carbonato de calcio 36 que contiene hasta 50 % en peso del "carbonato de calcio residual", en base al peso seco del producto de carbonato de calcio final. El producto de carbonato de calcio final 36 tiene un brillo ISO R457 de 90,0 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469, un área superficial específica BET (SSA) de 17,0 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de partícula mediano ponderado d<sub>50</sub> de aproximadamente 1,5 µm.
- 25 Se señala que el % en peso del "carbonato de calcio residual" que contiene el producto final depende del brillo deseado del producto final y la pureza del "carbonato de calcio residual". En el presente caso donde se usó un "carbonato de calcio residual" de muy baja pureza, solo hasta 25 % en peso de dicho "carbonato de calcio residual" puede estar contenido en el producto de carbonato de calcio 36 para un brillo mínimo especificado de 90 % R457, según ISO 2469.
- 30 Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, se cree que en esta etapa de carbonatación adicional 34 las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas actúan como material de semilla para la precipitación del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado 36 que se forma mediante la reacción del compuesto que contiene dióxido de carbono y el hidróxido divalente de alta pureza en esta etapa de carbonatación adicional. El carbonato de ion metálico divalente precipitado derivado del hidróxido de ion metálico divalente de alta pureza crece como una "cubierta" alrededor de las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado ("núcleo") que tienen baja pureza y bajo brillo. De este modo, los presentes inventores obtuvieron un producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado que tiene brillo mejorado en comparación con las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la primera etapa de carbonatación 28 y en comparación con los productos de carbonato de calcio precipitados que se obtienen a partir de materiales residuales que contienen compuesto de calcio en los procesos de la técnica anterior.
- 35 Si es necesario, la suspensión acuosa que comprende el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado de la etapa (g) (o que comprende el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado de al menos una etapa de carbonatación adicional después de la etapa (g)) se puede someter a etapas de postratamiento adicionales 38 que comprenden, entre otras, separación, filtración, concentración y secado para obtener carbonato de calcio precipitado seco. Se señala que, en particular, la etapa de concentración es muy útil porque de este modo se puede obtener una suspensión acuosa con un contenido de sólidos del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado final en un intervalo de 40 a 80 % en peso, en base al peso total de la suspensión acuosa, que se usa preferiblemente en aplicaciones adicionales tales como aplicaciones de recubrimiento de papel o cartón.
- 40 La presente invención se refiere a una suspensión acuosa que comprende el carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido mediante el proceso según se define en la reivindicación 1 a, así como también al carbonato de ion metálico divalente precipitado seco obtenido mediante el proceso según se define en la reivindicación 2. En la presente invención, el término "seco" se refiere, preferiblemente, a un producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado final que tiene un contenido de agua menor que 10 % en peso, más preferiblemente, menor que 5 % en peso e, incluso más preferiblemente, menor que 2 % en peso.
- 55 Además, la presente invención se refiere al uso de la suspensión acuosa o el carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según la invención en formulaciones de recubrimiento o como cargas en las industrias del papel, plástico y pintura.

Además, la presente invención también se refiere al uso del carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según la invención en el campo de las pinturas, caucho, plásticos, materiales de construcción y tintas.

### Ejemplos

5 Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren ciertas realizaciones de la invención y se entiende que no son limitantes de la invención en ningún sentido.

A los efectos de la presente invención, el valor del parámetro d50 (%) se obtiene mediante mediciones del tamaño de partícula para el cual respectivamente 50 % en masa de las partículas tiene un diámetro menor o igual que este valor.

10 El término p/p se refiere a la fracción de masa de un material y se define como la fracción del material con masa mmat con respecto a la masa de la mezcla total mtot.

Métodos de medición:

Medición del pH de la suspensión

El pH de una suspensión se midió a 25 °C usando un medidor de pH Mettler Toledo Seven Easy y un electrodo de pH Mettler Toledo InLab® Expert Pro.

15 Se hizo primero una calibración de tres puntos (según el método de segmento) del instrumento mediante el uso de disoluciones tampón disponibles comercialmente (de Aldrich) con valores de pH de 4, 7 y 10 a 20 °C.

Los valores de pH informados son los valores extremos detectados mediante el instrumento (el extremo es el punto cuando la señal medida difiere en menos de 0,1 mV con respecto al promedio en los últimos (previos) 6 segundos).

Área superficial específica BET

20 El área superficial específica BET (también denominada SSA) se determinó de acuerdo con ISO 9277 mediante el uso de un Tristar II 3020 comercializado por la empresa MICROMERITICSTM.

La distribución del tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro  $<X$   $\mu\text{m}$ ) y diámetro de partícula mediano ponderado (d50) de material particulado (d50 ( $\mu\text{m}$ ))

SedigraphTM 5100

25 El diámetro de partícula mediano ponderado y la distribución de masa de diámetro de partícula de un material particulado se determinaron a través del método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se hace con un SedigraphTM 5100 comercializado por la empresa MICROMERITICSTM.

30 El método y el instrumento son conocidos para el experto y se usan comúnmente para determinar el tamaño de partícula de cargas y pigmentos. Las muestras se prepararon al agregar una cantidad del producto correspondiente a 4 g de PCC seco a 60 ml de una disolución acuosa al 0,1 % en peso de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Las muestras se dispersaron durante 3 minutos usando un agitador de alta velocidad (Polytron PT 3000/3100 a 15 000 rpm). A continuación, se sometieron a ultrasonidos mediante el uso de un baño ultrasónico durante 15 minutos y después se agregaron a la cámara de mezcla del Sedigraph.

35 Medición de viscosidad

La viscosidad Brookfield se midió después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro BrookfieldTM modelo RVT a una temperatura de 20 °C y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el eje de disco 2, 3 o 4 adecuado.

Peso de sólidos (% en peso) de un material en suspensión

40 El peso de sólidos (también llamado contenido de sólidos de un material) se determinó al dividir el peso del material sólido por el peso total de la suspensión acuosa.

El peso del material sólido se determinó al pesar el material sólido obtenido al evaporar la fase acuosa de la suspensión y secar el material obtenido hasta un peso constante.

Medición del brillo e índice de amarillamiento

45 El brillo y el índice amarillamiento del pigmento de las partículas obtenidas se midieron mediante el uso de ELREPHO 450x de la empresa Datacolor según ISO 2469 y DIN 6167, respectivamente.

Las muestras se secaron en un horno a 105 °C hasta un contenido de humedad residual de  $<0,5$  % en peso y el

polvo resultante se trató para desaglomerar las partículas de polvo. Con 12 g de dicho polvo se prensó un comprimido a través de la aplicación de 4 bar de presión durante 15 s. El comprimido de polvo resultante con un diámetro de 45 mm a continuación se sometió a la medición.

5 En la presente medición, el índice de amarillamiento se midió a través de la medición de la reflexión del producto de carbonato de calcio precipitado obtenido, se usó el iluminante D 65 y la función de observador estándar fue de 10°.

El índice de amarillamiento según DIN 6167 se calcula de la siguiente manera:

$$YI \text{ (DIN 6167)} = \frac{a \times X - b \times Z}{Y} \times 100$$

donde X, Y y Z son los valores del triestímulo CIE y los coeficientes dependen del iluminante y la función del observador según se indican en la Tabla a continuación:

Iluminante	D 65
Observador	10°
a	1,301
b	1,149

10

#### Medición de la rugosidad de PPS

La rugosidad de Parker Print-Surf se determinó según ISO 8791-4: 2007 y se especifica en µm. La rugosidad de pps se obtiene al medir el flujo de aire sobre la superficie de una hoja de papel, es decir, en el plano xy. La medición se lleva a cabo con un dispositivo de medición definido, con presión definida de la instalación de medición con respecto a la superficie del papel y con una placa de caucho definida sobre el lado opuesto del papel, los valores resultantes se calculan a partir de diferencias de presión y describen el ancho de la ranura que permite que el aire pase entre la instalación de medición y la superficie del papel.

15

#### A. Producción de carbonato de calcio precipitado a partir de residuos de planta de celulosa

##### Ejemplo 1 — Ejemplo comparativo

20

Este ejemplo describe un proceso de la técnica anterior para la producción de un producto de carbonato de calcio a partir de un carbonato de calcio obtenido de residuos de planta de celulosa, donde el carbonato de calcio obtenido de residuos de planta de celulosa se muele en húmedo y después se usa en una reacción de carbonatación reacción junto con una lechada acuosa de hidróxido de calcio de alta pureza.

25

Se obtuvo CaCO<sub>3</sub> residual de baja pureza descargado de un proceso de recuperación de sustancias químicas de una planta de celulosa kraft de Klabin Papeis S.A., planta Telemaco Borba (Brasil). Se agregaron 845 kg de dicho CaCO<sub>3</sub> residual que contenía 75,9 % p/p de materia seca a 300 litros de agua del grifo a 20 °C proporcionada en un recipiente de humectación agitado de 700 litros, equipado con una placa de disolución. Antes de la adición del CaCO<sub>3</sub> residual, se agregaron 20,7 kg de un agente de dispersión adecuado conocido para el experto en la técnica al agua como auxiliar de dispersión. El CaCO<sub>3</sub> residual se convirtió (humectó) en una lechada acuosa del CaCO<sub>3</sub> residual mediante la introducción de la torta de humectación con agitación vigorosa. La lechada acuosa del CaCO<sub>3</sub> residual tenía un contenido de sólidos de 56,2 % en peso.

30

La lechada obtenida del CaCO<sub>3</sub> residual después se molió en húmedo en dos pasadas sobre un molino de bolas vertical de 50 litros cargado con 96 kg de bolas de trituración de óxido de circonio que comprende óxido de cerio de 1,0 mm de diámetro (pasada 1) y 0,45 mm de diámetro (pasada 2), respectivamente. Para obtener una fineza diana final de aproximadamente 83 % de partículas con un tamaño de partícula mediano ponderado de <1 µm (según se mide mediante el uso de un Sedigraph 5100), se requirió una energía de trituración específica total de 156 kWh/DMT (DMT = tonelada métrica seca). Antes de la molienda en húmedo, se agregaron otros 12,4 kg de un agente de dispersión adecuado conocido para el experto en la técnica al suministro del molino.

35

40

Se agregaron 200 kg de CaO cal viva de alta pureza de grado PCC (Kalkwerk LEUBE, Golling/Austria) a 1700 litros de agua de grifo a 50 °C en un reactor de apagado con agitación. Antes del apagado, se agregaron 0,66 kg de una disolución acuosa al 30 % p/p de citrato de sodio al agua de apagado. La cal viva se apagó durante 30 minutos con agitación continua y la lechada resultante de hidróxido de calcio ("lechada de cal") se ajustó hasta un contenido de sólidos de 13,7 % a través de dilución de la lechada de cal con agua a 60 °C y después se tamizó sobre un tamiz de 200 µm para retirar los granos.

La carbonatación se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable cilíndrico con deflector de 2000 litros equipado con un agitador gaseoso, un tubo de carbonatación de acero inoxidable para dirigir una corriente gaseosa de dióxido de carbono/aire al propulsor y sondas para monitorizar el pH y la conductividad de la suspensión. Se agregaron 71 litros de dicha lechada de CaCO<sub>3</sub> residual molido en húmedo que contenía 55,9 % p/p de materia seca de CaCO<sub>3</sub> residual al carbonatador y se mezclaron con 1679 litros de la suspensión acuosa al 13,7 % p/p de hidróxido de calcio obtenida en la etapa de apagado, según se describió anteriormente. La temperatura de la mezcla de reacción se ajustó hasta 50 °C. A continuación, se burbujeó un gas de 20 % en volumen de CO<sub>2</sub> en aire hacia arriba a través de la mezcla de reacción a un flujo volumétrico estándar de 200 m<sup>3</sup>/h (flujo de volumen estándar según se define en DIN 1343, a una temperatura de 0 °C (273,15 K), 101,325 kPa y humedad relativa de 0 %) con agitación vigorosa. Durante la carbonatación, la temperatura de la mezcla de reacción no se controló y se dejó subir debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica. La carbonatación se mantuvo hasta que la conductividad eléctrica cayó repentinamente y pasó a un mínimo, lo cual indicó que la carbonatación se había completado sustancialmente. Se continuó con la introducción del gas que contenía CO<sub>2</sub> durante otros 10 minutos antes de detener la introducción de gas. El tiempo de carbonatación, calculado desde el inicio de la introducción de gas hasta el tiempo de conductividad mínima, fue de 97 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se tamizó sobre un tamiz de 45 µm y el producto tamizado se recuperó como una lechada acuosa de CaCO<sub>3</sub>. En base al total de materia seca de CaCO<sub>3</sub> en el producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual obtenido, la porción del CaCO<sub>3</sub> residual de planta de celulosa de baja pureza fue de 15,6 % p/p. El brillo ISO R457 del producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual fue de 83,8 %.

Las propiedades físicas del producto obtenido en el proceso descrito en el Ejemplo 1 se proporcionan en la Tabla 1 a continuación.

#### Ejemplo 2 — Ejemplo de la invención

Este ejemplo se refiere al proceso de la invención para la producción de un producto de carbonato de calcio a partir de un carbonato de calcio obtenido de residuos de planta de celulosa, donde el carbonato de calcio obtenido de residuos de planta de celulosa se calcina para obtener una cal residual de planta de celulosa (CaO), se apaga y la lechada de cal resultante posteriormente se somete a carbonatación y se procesa para obtener un carbonato de calcio precipitado residual de planta de celulosa particular (PCC) caracterizado por partículas diferenciadas ultrafinas. El material resultante después se somete a una reacción de carbonatación junto con una lechada acuosa de hidróxido de calcio de alta pureza (llamada "lechada de cal").

El CaCO<sub>3</sub> residual de baja pureza del Ejemplo 1, que típicamente se descarga del proceso de recuperación de sustancias químicas de una planta de celulosa kraft de Klabin Papeis S.A., planta Telemaco Borba, se calcinó a una temperatura en un intervalo de 900 a 1300 °C en un horno rotativo y se pretrituró en un molino de martillos para obtener una CaO residual de planta de celulosa de baja pureza. Se agregaron 200 kg de esta CaO residual (cal viva) a 1800 litros de agua de grifo a 70 °C en un reactor de apagado con agitación. La cal viva se apagó durante 30 minutos con agitación continua y la lechada resultante se recuperó como una suspensión acuosa de hidróxido de calcio ("lechada de cal residual"). Se agregaron 1800 litros de dicha lechada de cal residual al carbonatador y la temperatura de la lechada de cal residual se ajustó hasta 20 °C. Antes de la carbonatación, se agregaron 1,3 litros de una disolución acuosa al 70 % p/p de un alcohol de azúcar (Sorbitol al 80 %, Brenntag CEE GmbH).

La carbonatación se llevó a cabo de la misma manera descrita en el ejemplo 1. El tiempo de carbonatación, calculado desde el inicio de la introducción de gas hasta el tiempo de conductividad mínima, fue de 54 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se tamizó sobre un tamiz de 45 µm y se deshidrató mecánicamente en una centrífuga de decantación (KHD Humboldt Wedag AG, tipo SC 01). La torta de filtro descargada de la centrífuga después se redispersó con agua y se convirtió (humectó) en una lechada acuosa que contenía 30,4 % p/p de materia seca de "PCC residual de planta de celulosa". Durante la humectación de la lechada, se agregó una cantidad adecuada de un agente de dispersión adecuado conocido para el experto en la técnica. Esta lechada de "PCC residual de planta de celulosa" que contenía 30,4 % p/p de sólidos a continuación se pasó a través de un molino de medios vertical equipado con bolas de trituración de óxido de circonio que comprenden óxido de cerio de 0,4 — 0,7 mm para la desaglomeración. El consumo de energía específico durante el procesamiento en el molino de medios fue de 74 kWh/DMT de CaCO<sub>3</sub> (DMT = tonelada métrica seca). La lechada acuosa descargada desde el molino de medios que contenía 29,7 % p/p de materia seca de CaCO<sub>3</sub> se recuperó como una lechada acuosa de "PCC residual de planta de celulosa procesado" para usarse como material de siembra para la carbonatación descrita a continuación. La estructura del material determinada en micrografía SEM era partículas de carbonato de calcio precipitado (PCC) ultrafinas diferenciadas con tamaños de partícula primarios (determinados a partir de SEM) de aproximadamente 50 a 200 nm.

Se agregaron 200 kg de CaO cal viva de alta pureza de grado PCC (Kalkwerk LEUBE, Golling/Austria) a 1700 litros de agua de grifo a 50 °C en un reactor de apagado con agitación. Antes del apagado, se agregaron 0,66 kg de una disolución acuosa al 30 % p/p de citrato de sodio al agua de apagado. La cal viva se apagó durante 30 minutos con agitación continua y la lechada resultante de hidróxido de calcio ("lechada de cal") se ajustó hasta un contenido de sólidos de 13,3 % a través de dilución de la lechada de cal con agua a 60 °C y después se tamizó sobre un tamiz de 200 µm para retirar los granos.

La carbonatación se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable cilíndrico con deflector de 2000 litros equipado con un agitador gaseoso, un tubo de carbonatación de acero inoxidable para dirigir una corriente gaseosa de dióxido de carbono/aire al propulsor y sondas para monitorizar el pH y la conductividad de la suspensión. Se agregaron 250 litros de la lechada de "PCC residual de planta de celulosa procesado" que contenía 29,7 % p/p de sólidos obtenida en el proceso descrito anteriormente al carbonatador y se mezclaron con 1550 litros de la suspensión acuosa al 13,3 % p/p de hidróxido de calcio obtenida en la etapa de apagado, según se describió anteriormente. La temperatura de la mezcla de reacción se ajustó hasta 50 °C. A continuación, se burbujeó un gas de 20 % en volumen de CO<sub>2</sub> en aire hacia arriba a través de la mezcla de reacción a un flujo volumétrico estándar de 200 m<sup>3</sup>/h (flujo de volumen estándar según se define en DIN 1343, a una temperatura de 0 °C (273,15 K), 101,325 kPa y humedad relativa de 0 %) con agitación vigorosa. Durante la carbonatación, la temperatura de la mezcla de reacción no se controló y se dejó subir debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica. La carbonatación se mantuvo hasta que la conductividad eléctrica cayó repentinamente y pasó a un mínimo, lo cual indicó que la carbonatación se había completado sustancialmente. Se continuó con la introducción del gas que contenía CO<sub>2</sub> durante otros 10 minutos antes de detener la introducción de gas. El tiempo de carbonatación, calculado desde el inicio de la introducción de gas hasta el tiempo de conductividad mínima, fue de 86 min. A continuación, la mezcla de reacción se tamizó sobre un tamiz de 45 µm y el producto tamizado se recuperó como una lechada acuosa de CaCO<sub>3</sub>. En base al total de materia seca de CaCO<sub>3</sub> en el producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual obtenido, la porción del CaCO<sub>3</sub> residual de planta de celulosa de baja pureza original fue de 23,5 % p/p. El brillo ISO R457 del producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual fue de 90,0 %.

Las propiedades físicas del producto obtenido en el proceso según la invención, según se describió anteriormente, se indican en la Tabla 1.

#### Ejemplo 3 — Ejemplo comparativo

Este ejemplo se refiere a un proceso de la técnica anterior para la producción de un producto de carbonato de calcio a partir de un carbonato de calcio obtenido de residuos de planta de celulosa, donde el carbonato de calcio obtenido de residuos de planta de celulosa se calcina para obtener una cal residual de planta de celulosa (CaO). La cal residual de planta de celulosa después se mezcla con cal viva de alta pureza de grado PCC, se apaga y la mezcla de lechada de cal resultante se usa a continuación en una reacción de carbonatación.

El CaCO<sub>3</sub> residual de baja pureza del Ejemplo 1, que típicamente se descarga del proceso de recuperación de sustancias químicas de una planta de celulosa kraft de Klabin Papeis S.A., planta Telemaco Borba, se calcinó en un horno rotativo a una temperatura en el intervalo de 900 a 1300 °C y se pretrituró en un molino de martillos para obtener una CaO residual de planta de celulosa de baja pureza. Se mezclaron 30 kg de esta CaO residual con 170 kg de CaO cal viva de alta pureza de grado PPC (Lhoist Belocal, Arcos MG/Brasil) y esta mezcla de cal se agregó a 1700 litros de agua de grifo a 60 °C en un reactor de apagado con agitación. Antes del apagado, se agregaron 0,80 kg de una disolución acuosa al 30 % p/p de citrato de sodio al agua de apagado. La cal viva se apagó durante 30 minutos con agitación continua y la lechada resultante de hidróxido de calcio ("lechada de cal") se ajustó hasta un contenido de sólidos de 13,6 % a través de dilución de la lechada de cal con agua a 60 °C y después se tamizó sobre un tamiz de 200 µm para retirar los granos. Se agregaron 1800 litros de dicha lechada de cal al carbonatador y la temperatura de la lechada de cal se ajustó hasta 50 °C.

La carbonatación se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable cilíndrico con deflector de 2000 litros equipado con un agitador gaseoso, un tubo de carbonatación de acero inoxidable para dirigir una corriente gaseosa de dióxido de carbono/aire al propulsor y sondas para monitorizar el pH y la conductividad de la suspensión. A continuación, se burbujeó un gas de 20 % en volumen de CO<sub>2</sub> en aire hacia arriba a través de la mezcla de reacción a un flujo volumétrico estándar de 200 m<sup>3</sup>/h (flujo de volumen estándar según se define en DIN 1343, a una temperatura de 0 °C (273,15 K), 101,325 kPa y humedad relativa de 0 %) con agitación vigorosa. Durante la carbonatación, la temperatura de la mezcla de reacción no se controló y se dejó subir debido al calor generado en la reacción de precipitación exotérmica. La carbonatación se mantuvo hasta que la conductividad eléctrica cayó repentinamente y pasó a un mínimo, lo cual indicó que la carbonatación se había completado sustancialmente. Se continuó con la introducción del gas que contenía CO<sub>2</sub> durante otros 10 minutos antes de detener la introducción de gas. El tiempo de carbonatación, calculado desde el inicio de la introducción de gas hasta el tiempo de conductividad mínima, fue de 84 min. A continuación, la mezcla de reacción se tamizó sobre un tamiz de 45 µm y el producto tamizado se recuperó como una lechada acuosa de CaCO<sub>3</sub>. En base al total de materia seca de CaCO<sub>3</sub> en el producto de material compuesto de PCC obtenido, la porción del CaCO<sub>3</sub> residual de planta de celulosa de baja pureza original fue de 15,0 % p/p. El brillo ISO R457 del producto de material compuesto de PCC fue de 90,6 %.

Las propiedades físicas del producto obtenido en el proceso descrito en el Ejemplo 3 se indican en la Tabla 1.

#### B. Uso del carbonato de calcio precipitado obtenido en ensayos de recubrimiento

Los siguientes ejemplos demuestran el uso del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido según el proceso de la invención como un pigmento en formulaciones de prerrecubrimiento.

5 En primer lugar, la suspensión acuosa del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado que tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 30 % en peso, en base al peso total de la suspensión acuosa, se concentra para tener un contenido de sólidos final en el intervalo de 40 a 80 % en peso, preferiblemente, en el intervalo de 50 a 75 % en peso y, más preferiblemente, en el intervalo de 60 a 75 % en peso. La concentración se puede lograr mediante cualquier método conocido para el experto, tal como concentración térmica, deshidratación parcial y similares. Sin embargo, un modo alternativo para obtener el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado en suspensión que tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 40 a 80 % en peso, en base al peso total de la suspensión acuosa, es deshidratar el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado en suspensión acuosa que tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 30 % en peso mediante el uso de un filtro-prensa o medios similares y redispersar el residuo deshidratado obtenido de producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado en una cantidad de líquido suficiente para producir una suspensión acuosa de producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado que tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 40 a 80 % en peso.

15 Se describe en detalle a continuación en los Ejemplos 4 y 5 para los productos obtenidos en los Ejemplos 2 y 3, respectivamente.

#### Ejemplo 4 — Ejemplo comparativo

20 El producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual obtenido en el proceso de la técnica anterior descrito en el Ejemplo 3 se deshidrató mecánicamente sobre un filtro-prensa y la torta de filtro descargada se redispersó en presencia de una cantidad adecuada de un agente de dispersión adecuado conocido para el experto en la técnica, en un mezclador de alto cizallamiento para obtener una lechada con alto contenido de sólidos que se puede usar como pigmento de recubrimiento. El producto después de la conversión (humectación) se recuperó como una lechada acuosa que contenía 72,8 % de materia seca del producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual (es decir, una lechada con alto contenido de sólidos).

Las propiedades físicas del producto obtenido en el proceso descrito en el Ejemplo 4 se indican en la Tabla 1.

#### 25 Ejemplo 5 — Ejemplo de la invención

30 El producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual obtenido en el proceso de la invención descrito en el Ejemplo 2 se deshidrató mecánicamente sobre un filtro-prensa y la torta de filtro descargada se redispersó en un mezclador de alto cizallamiento para obtener una lechada con alto contenido de sólidos que se puede usar como pigmento de recubrimiento. Durante la conversión de la torta de filtro en la lechada (humectación de la lechada), se agregó una cantidad adecuada de un agente de dispersión adecuado conocido para el experto en la técnica. El producto después de la conversión (humectación) se recuperó como una lechada acuosa que contenía 66,8 % de materia seca del producto de material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual.

Las propiedades físicas del producto obtenido en el proceso descrito en el Ejemplo 5 se indican en la Tabla 1 y la micrografía SEM se expone en la Figura 4.

35 En ensayos de recubrimiento piloto, los pigmentos de recubrimiento del material compuesto de PCC/CaCO<sub>3</sub> residual obtenidos en los Ejemplos 4 (técnica anterior) y 5 (invención) se evaluaron en formulaciones de prerrecubrimiento para cartón para envasar líquidos (LPB, por sus siglas en inglés) y se compararon con pigmentos de recubrimiento más recientes típicamente usados para dicha aplicación.

40 Mediante el uso de los productos obtenidos en el Ejemplo 4 (técnica anterior) y el Ejemplo 5 (invención), descritos anteriormente, se prepararon la primera y segunda formulaciones de prerrecubrimiento (ensayos M8 y M9). Además, también se prepararon una primera y una segunda formulación de prerrecubrimiento que no contenía ningún PCC residual para comparación (Ensayo n.º 1).

45 En los ensayos n.º 2 (invención) y n.º 3 (técnica anterior), cada primera formulación prerrecubrimiento contenía también un látex, un espesante sintético y un reticulador además del PCC residual específico. La segunda formulación prerrecubrimiento contenía también un látex, carboximetil celulosa (CMC), un reticulador y estearato de calcio (Ca-estearato) además del PCC residual específico.

Las composiciones de la primera y segunda formulaciones de prerrecubrimiento se indican en la Tabla 2.

#### Concepto de recubrimiento

50 Los ensayos de máquina de recubrimiento piloto se han llevado a cabo a 400 m/min con el fin de evaluar el impacto de las diferentes formulaciones de recubrimiento sobre las propiedades de un cartón para envasado prerrecubierto doble.

Se usó una prensa encolante dosificadora para recubrir un cartón base para envasado que tiene un gramaje de 298 g/m<sup>2</sup>, un brillo de 76,5 % y una rugosidad PPS de 5,8 μm con un primer prerrecubrimiento que tiene un peso de recubrimiento de 4 g/m<sup>2</sup>. La varilla usada estaba ranurada y tenía un diámetro de 12 mm.

## ES 2 730 148 T3

En la siguiente etapa, el segundo prerrecubrimiento se aplicó sobre el primer prerrecubrimiento usando aplicación por chorro con una pala curvada de 0,38 mm de espesor. El peso del recubrimiento aplicado fue de 10 g/m<sup>2</sup>.

- 5 Mediante el uso de una pala curvada, así como una prensa encolante dosificadora se logra una buena cobertura y una superficie lisa con buena capacidad de impresión. La pala curvada funciona como una unidad de medición de lubricación y también promueve el recubrimiento del contorno al comprimir la superficie debajo del recubrimiento que se está aplicando para lograr una superficie lisa, mientras que la prensa encolante dosificadora aplica un recubrimiento de contorno típico para una cobertura mejorada.

Las formulaciones, métodos y condiciones usados, así como los resultados, se indican en la Tabla 2.

- 10 A partir de la Tabla 1 queda claro que el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el proceso según la presente invención exhibe un brillo comparable (en comparación con el Ejemplo 1) o incluso un brillo mejor (en comparación con el Ejemplo 3) que un carbonato de calcio precipitado obtenido mediante procesos de la técnica anterior.

Tabla 1: Propiedades físicas de los carbonatos de calcio precipitados obtenidos según el método de la técnica anterior y según la presente invención

Ejemplo	1	2	3	4	5
Nombre de producto para ensayos con máquina de recubrimiento piloto	Técnica anterior	Inventión	Técnica anterior	Técnica anterior PCC Ej. 3	Inventión PCC Ej. 2
Porción de CaCO <sub>3</sub> residual de planta de [% seco/seco]	15,0	23,5	15,0	15,0	23,5
Área superficial específica BET [m <sup>2</sup> /g]	13,9	17,0	3,9	5,7	18,7
PSD Sedigraph 5100					
<5 µm [%]	99	98	39	96	97
<2 µm [%]	73	81	11	82	89
<1 µm [%]	9	9	3	54	41
<0,5 µm [%]	2	3		14	20
<0,2 µm [%]		3		3	13
d <sub>50</sub> [µm]	1,67	1,54	6,48	0,94	1,12
Brillo (DIN 53140)					
R457 (ISO 2469) [%]	83,8	90,0	90,6	91,5	89,7
Índice amarillo (DIN 6167) [-]	0,3	4,0	4,4	3,5	3,7
Contenido de sólidos [%]	18,7	18,4	15,5	72,8	66,8
Viscosidad (Brookfield 100 rpm) [mPas]					
	30	30	20	180	560
pH de la lechada [-]	7,6	7,4	7,1	9,3	9,6

## ES 2 730 148 T3

Tabla 2: Datos y resultados de ensayos de recubrimiento piloto que comprenden formulaciones que contienen productos de carbonato de calcio obtenidos según métodos de la técnica anterior (M1, M9) y según la presente invención (M8)

N.º de ensayo		1			2			3			
		Técnica anterior			Invención			Técnica anterior			
Cartón base	Gramaje	[g/m <sup>2</sup> ]	298								
	Brillo R457 + UV	[%]	76,5								
	Rugosidad PPS	[µm]	5,8								
1er Prerrecubrimiento	Peso del recubrimiento	[g/m <sup>2</sup> ]	4								
	Aplicación		Prensa encolante dosificadora (MSP)								
	Diámetro/tipo de varilla		12 mm/ ranurada								
	Velocidad de la máquina	[m/min]	400								
Formulación	Hidrocarb 60 — ME 78 % <sup>[1]</sup>	[partes]	100	30	30						
	PCC del Ej. 2	[partes]	-	70	-						
	PCC del Ej. 3	[partes]	-	-	70						
	Látex <sup>[3]</sup>	[pph] <sup>[2]</sup>	13	13	13						
	Espesante sintético <sup>[4]</sup>	[pph] <sup>[2]</sup>	0,5	0,5	0,5						
	Reticulador <sup>[5]</sup>	[pph] <sup>[2]</sup>	0,7	0,7	0,7						
	Sólidos de recubrimiento <sup>[6]</sup>	[%]	60,5	60,6	60,4						
2do Prerrecubrimiento	Peso del recubrimiento	[g/m <sup>2</sup> ]	10								
	Aplicación		Aplicación a chorro								
	Funcionamiento / espesor de pala		Pala curvada / 0,38 mm								
	Velocidad de la máquina	[m/min]	400								
Formulación	Hidrocarb 90 — ME 78 % <sup>[7]</sup>	[partes]	70	21	21						
	Arcilla Century <sup>[8]</sup>	[partes]	30	30	30						
	PCC del Ej. 2	[partes]	-	49	-						
	PCC del Ej. 3	[partes]	-	-	49						
	Látex <sup>[3]</sup>	[pph] <sup>[2]</sup>	15	15	15						
	Carboximetilcelulosa <sup>[9]</sup>	[pph] <sup>[2]</sup>	0,97	0,97	0,97						
	Reticulador <sup>[5]</sup>	[pph] <sup>[2]</sup>	1,1	1,1	1,1						
	Ca-estearato <sup>[10]</sup>	[pph] <sup>[2]</sup>	1,1	1,1	1,1						
	Sólidos de recubrimiento <sup>[6]</sup>	[%]	62,8	62,7	62,7						
Cartón prerrecubierto	Gramaje	[g/m <sup>2</sup> ]	313	311	311						
	Brillo R457 + UV	[%]	81,6	81,7	81,5						
	Rugosidad PPS	[µm]	3,08	2,59	2,63						

- 5 [1] Pigmento de recubrimiento de carbonato de calcio natural comercializado por Omya AG, Oftringen, Suiza
- [2] Cantidad en partes por ciento por masa seca; se refiere a la cantidad total de pigmento(s) como materia seca en la formulación que se define que es 100 partes.
- [3] Styronal 517, aglutinante de látex, comercializado por BASF AG, Ludwigshafen, Alemania
- [4] Sterocoll FS, espesante sintético, comercializado por BASF AG, Ludwigshafen, Alemania
- 10 [5] Cartabond MZI, reticulador, comercializado por Clariant AG, Muttenz, Suiza
- [6] Contenido de materia seca contenido en la formulación de recubrimiento, en base al peso seco total de la formulación de recubrimiento.
- [7] Pigmento de recubrimiento de carbonato de calcio natural molido en húmedo, comercializado por Omya AG, Oftringen, Suiza
- 15 [8] Pigmento de recubrimiento de caolín brasileño, comercializado por Imerys S.A.
- [9] Finnfix 30, espesante de carboximetilcelulosa, comercializado por CP Kelco, Aánekoski, Finlandia
- [10] Calsan 50, dispersión de estearato de calcio, comercializado por BASF AG, Ludwigshafen, Alemania

5 Como puede observarse en los ensayos n.º 2 (invención) y n.º 3 (técnica anterior), el producto de la invención obtenido en el Ejemplo 5 logró un brillo y rugosidad PPS similares del cartón después de un segundo prerrecubrimiento en comparación con el producto de la técnica anterior obtenido en el Ejemplo 4, a pesar de un cizallamiento mucho más alto del  $\text{CaCO}_3$  residual de planta de celulosa de baja pureza, a saber, 23,5 % con respecto a 15 %.

En comparación con formulaciones de prerrecubrimiento de cartón para envasado de líquidos (LPB) que contienen pigmentos de GCC (carbonato de calcio molido) "virgen" más reciente que no contiene ningún material residual de baja pureza, el brillo se mantuvo a un nivel similar y la rugosidad PPS incluso se mejoró (véase el ensayo testigo n.º 1 en comparación con el ensayo n.º 2 según la invención).

10 En resumen, los inventores de la presente invención fueron capaces de producir un producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado a partir de un carbonato de ion metálico divalente que se recuperó de material residual, el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado tiene un brillo comparable o incluso mejorado en comparación con el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido mediante procesos de la técnica anterior.

15 Además, los inventores fueron capaces de mostrar que los productos de carbonato de ion metálico divalente precipitados de la invención y, en particular, un producto de carbonato de calcio precipitado, se pueden usar como pigmentos de recubrimiento en formulaciones de prerrecubrimiento para cartones de envasado, los cartones tienen brillo y rugosidad PPS similares en comparación con un cartón que se trató con una formulación de prerrecubrimiento que contiene un producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado que se obtuvo  
20 mediante un proceso de la técnica anterior y que contenía una porción más baja de  $\text{CaCO}_3$  residual de planta de celulosa de baja pureza.

En comparación con formulaciones de prerrecubrimiento de LPB que contienen pigmentos de GCC (carbonato de calcio molido) "virgen" más reciente que no contiene ningún material residual de baja pureza, el brillo se mantuvo a un nivel similar y la rugosidad PPS incluso se mejoró.

25 Finalmente, aunque no menos importante, la presente invención contribuye a la protección del medio ambiente dado que evita el almacenamiento y la eliminación no rentables de residuos de carbonato de ion metálico divalente de las industrias del papel y la celulosa. Además, la presente invención también tiene la ventaja de que reduce los costos de dichas industrias dado que el almacenamiento y la eliminación de dichos residuos de carbonato de ion metálico divalente ya no son necesarios.

30 Se señala que la descripción y los ejemplos precedentes se han establecido meramente para lustrar y la invención y no se pretende que sean limitantes. Dado que, a los expertos en la técnica se les pueden ocurrir modificaciones de las realizaciones descritas que incorporan el espíritu y la materia de la invención, se debe hacer una interpretación amplia de la invención que incluya todas las variantes dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones y equivalentes de ellas.

35

## REIVINDICACIONES

1. Una suspensión acuosa que comprende un carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido mediante un proceso para la producción de un producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado a partir de un carbonato de ion metálico divalente que se recuperó de residuos, el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado tiene un brillo mejorado, el proceso comprende las siguientes etapas de:
- 5 (a) proporcionar un material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza que tiene un brillo ISO R457 menor que aproximadamente 90 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469, el material de carbonato de ion metálico divalente se recupera de residuos;
- 10 (b) calcinar el material de carbonato de ion metálico divalente de la etapa (a) para obtener un óxido de ion metálico divalente;
- (c) apagar el óxido de ion metálico divalente obtenido en la etapa (b) para obtener una suspensión acuosa de un hidróxido de ion metálico divalente;
- 15 (d) carbonatar la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente obtenido en la etapa (c) con un compuesto que contiene dióxido de carbono para obtener partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado que consisten en racimos o aglomerados de partículas finas, las partículas finas tienen un tamaño de partícula de >10 a 500 nm y un área superficial específica de 5 a 50 m<sup>2</sup>/g;
- 20 (e) postratar las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado que consisten en racimos o aglomerados de partículas finas obtenidas en la etapa (d) para obtener partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas que tienen un tamaño de partícula de >10 a 500 nm y un área superficial específica de 5 a 50 m<sup>2</sup>/g;
- 25 (f) mezclar las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas obtenidas en la etapa (e) con una suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente que se obtuvo al apagar el óxido de ion metálico divalente de alta pureza que tiene un brillo ISO R457 de al menos aproximadamente 94 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469, para obtener una mezcla de reacción resultante; y
- (g) carbonatar la mezcla de reacción resultante de la etapa (f) para obtener el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado que tiene brillo mejorado en comparación con las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (d).
2. Carbonato de ion metálico divalente precipitado seco obtenido mediante un proceso para la producción de un producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado a partir de un carbonato de ion metálico divalente que se recuperó de residuos, el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado tiene un brillo mejorado, el proceso comprende las siguientes etapas de:
- 30 (a) proporcionar un material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza que tiene un brillo ISO R457 menor que aproximadamente 90 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469, el material de carbonato de ion metálico divalente se recupera de residuos;
- 35 (b) calcinar el material de carbonato de ion metálico divalente de la etapa (a) para obtener un óxido de ion metálico divalente;
- (c) apagar el óxido de ion metálico divalente obtenido en la etapa (b) para obtener una suspensión acuosa de un hidróxido de ion metálico divalente;
- 40 (d) carbonatar la suspensión acuosa del hidróxido de ion metálico divalente obtenido en la etapa (c) con un compuesto que contiene dióxido de carbono para obtener partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado que consisten en racimos o aglomerados de partículas finas, las partículas finas tienen un tamaño de partícula de >10 a 500 nm y un área superficial específica de 5 a 50 m<sup>2</sup>/g;
- 45 (e) postratar las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado que consisten en racimos o aglomerados de partículas finas obtenidas en la etapa (d) para obtener partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas que tienen un tamaño de partícula de >10 a 500 nm y un área superficial específica de 5 a 50 m<sup>2</sup>/g;
- 50 (f) mezclar las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas obtenidas en la etapa (e) con una suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente que se obtuvo al apagar el óxido de ion metálico divalente de alta pureza que tiene un brillo ISO R457 de al menos aproximadamente 94 %, según se mide de acuerdo con ISO 2469, para obtener una mezcla de reacción resultante;
- (g) carbonatar la mezcla de reacción resultante de la etapa (f) para obtener el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado que tiene brillo mejorado en comparación con las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (d) y

(h) secar el carbonato de ion metálico divalente precipitado para formar el carbonato de ion metálico divalente precipitado seco.

3. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según la reivindicación 1 o 2,

5 caracterizado por que al menos parte del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido en la etapa (g) se somete a al menos una etapa de carbonatación adicional, donde la al menos parte del producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenido en la etapa (g) se mezcla primero con una suspensión acuosa de hidróxido de ion metálico divalente que se obtuvo al apagar el óxido de ion metálico divalente de alta pureza para obtener una mezcla de reacción resultante y después la mezcla de reacción resultante se somete a carbonatación.

10 4. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizado por que el material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza de la etapa (a) es un material que tiene la fórmula  $M^{2+}CO_3^{2-}$ ; donde  $M^{2+}$  es un ion metálico divalente seleccionado del grupo que comprende  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ , y es preferiblemente  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , y es lo más preferiblemente  $Ca^{2+}$ .

15 5. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado por que el postratamiento de la etapa (e) se lleva a cabo mediante desaglomeración mecánica o mediante recristalización de las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado que consisten en racimos o aglomerados de partículas finas obtenidas en la etapa (d).

20 6. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado por que las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado diferenciadas finas obtenidas en la etapa (e) tienen un tamaño de partícula de  $>10$  a  $500$  nm, preferiblemente, en el intervalo de  $50$  a  $200$  nm, y un área superficial específica de  $5$  a  $50$   $m^2/g$ , preferiblemente, en el intervalo de  $20$  a  $50$   $m^2/g$ .

25 7. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

caracterizado por que las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (g) tienen un brillo ISO R457 en el intervalo de  $88$  a  $94$  %, según se mide de acuerdo con ISO 2469.

30 8. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

caracterizado por que las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (g) tienen un área superficial específica de  $3$  a  $30$   $m^2/g$ , preferiblemente, en el intervalo de  $5$  a  $20$   $m^2/g$ , según se mide de acuerdo con el método BET usando ISO 9277.

35 9. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

caracterizado por que las partículas de carbonato de ion metálico divalente precipitado obtenidas en la etapa (g) tienen un diámetro de partícula mediano ponderado  $d_{50}$  en el intervalo de  $0,5$  a  $7$   $\mu m$ , preferiblemente en el intervalo de  $0,8$  a  $5$   $\mu m$  y, más preferiblemente, en el intervalo de  $1$  a  $3$   $\mu m$ .

40 10. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,

caracterizado por que el material de carbonato de ion metálico divalente de baja pureza de la etapa (a) es un material de carbonato de calcio y el producto de carbonato de ion metálico divalente precipitado de la etapa (g) es carbonato de calcio precipitado.

11. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según la reivindicación 10,

45 caracterizado por que el carbonato precipitado es un carbonato de calcio precipitado escalenohédrico.

12. Suspensión acuosa o carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,

caracterizado por que el carbonato de ion metálico divalente precipitado se concentra para formar una lechada acuosa de carbonato de ion metálico divalente precipitado con un contenido de sólidos de aproximadamente  $50$  % o

mayor.

13. Uso de la suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3 a 12 o el carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12 como pigmento en formulaciones de recubrimiento o como cargas en las industrias del papel, plástico y pintura.

- 5 14. Uso del carbonato de ion metálico divalente precipitado seco según una cualquiera de la reivindicación 2 a 12 en el campo de las pinturas, caucho, plásticos, materiales de construcción y tintas.

Fig. 1

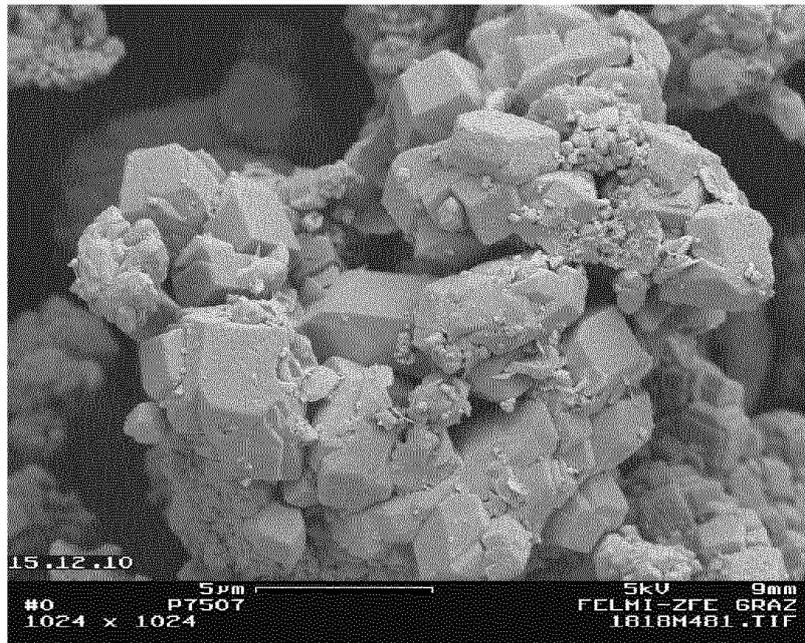


Fig. 2

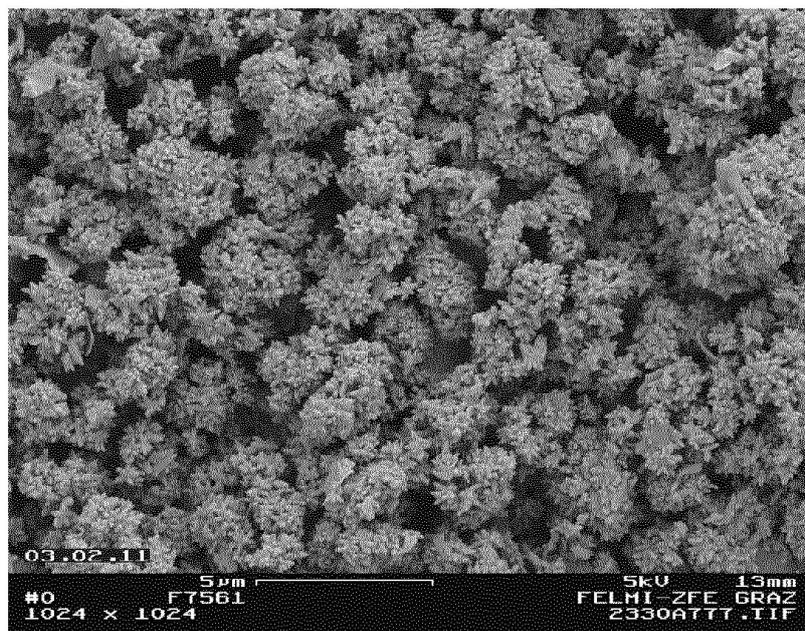


Fig. 3

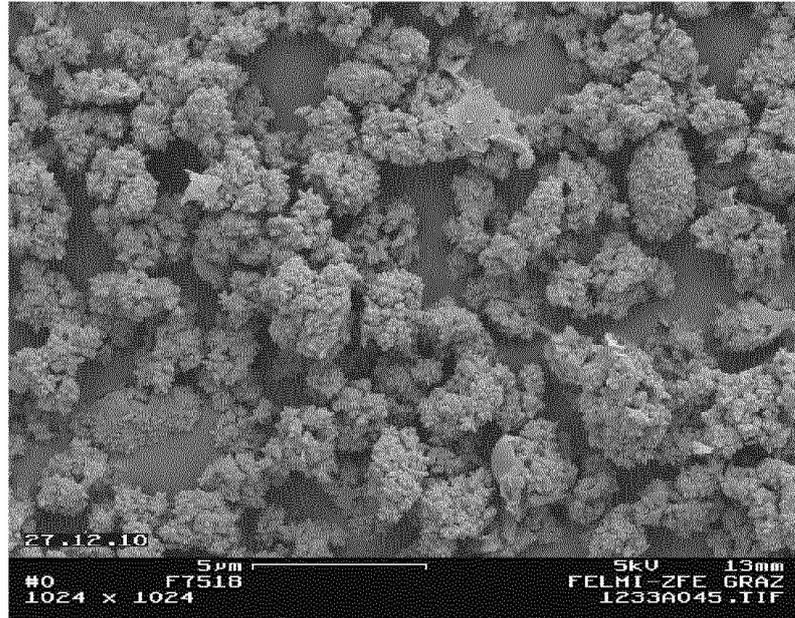


Fig. 4

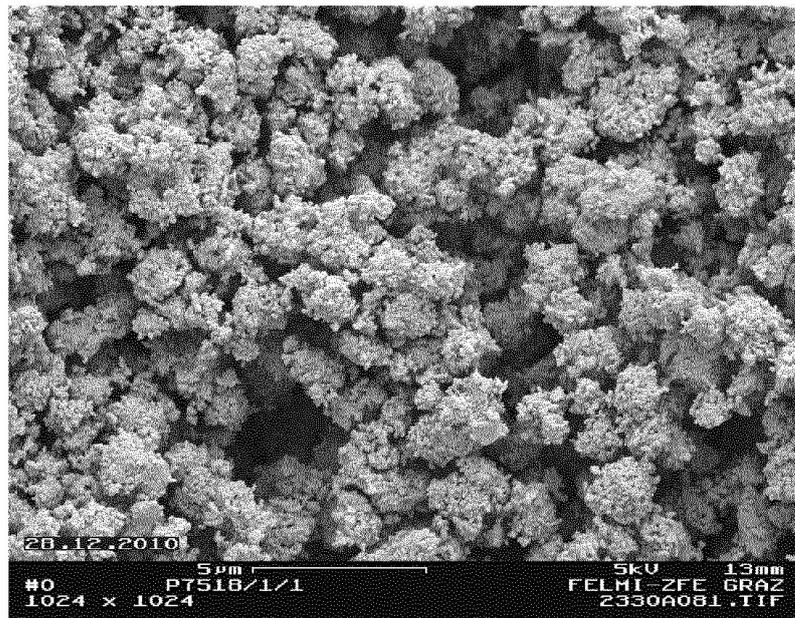


Fig. 5

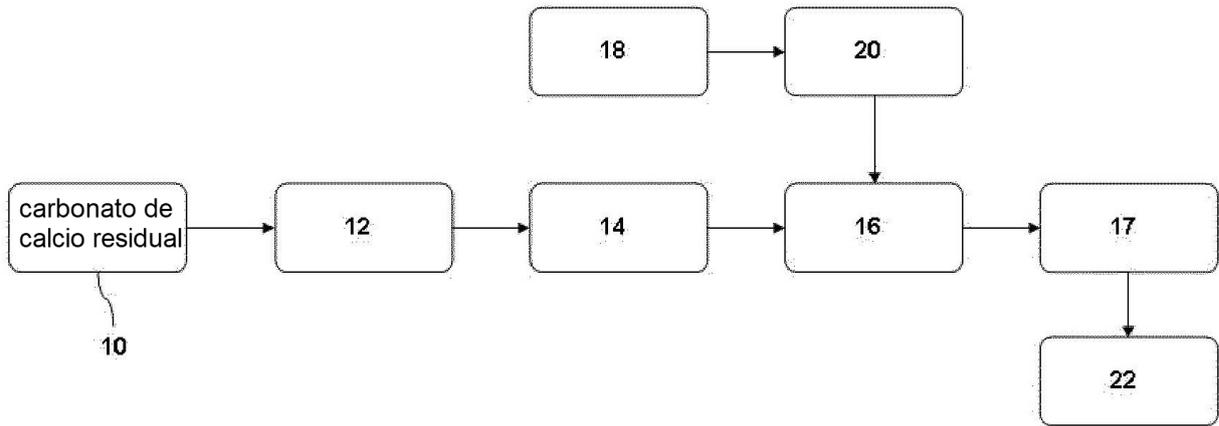


Fig. 6

