

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 892**

51 Int. Cl.:

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2009 PCT/FI2009/050187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2009 WO09109705**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2009 E 09718544 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 2268863**

54 Título: **Una composición de pigmento en partículas, su método de fabricación y su uso**

30 Prioridad:

07.03.2008 FI 20085213

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

03.08.2020

73 Titular/es:

FP-PIGMENTS OY (100.0%)

Ahventie 4 A 21-22

02170 Espoo, FI

72 Inventor/es:

MAIJALA, MIKKO y

MAIJALA, ROOPE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 776 892 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

Una composición de pigmento en partículas, su método de fabricación y su uso

La presente invención se refiere a una composición de pigmento en partículas, según el preámbulo de la reivindicación 1.

5 Una composición como esta generalmente comprende partículas de carbonato de calcio y partículas de pigmento.

La presente invención también se refiere a un método, según el preámbulo de la reivindicación 11, para fabricar una composición de pigmento en partículas, y también a composiciones de pinturas, materiales de revestimiento, materiales carga, polímeros y tintas de impresión, según los preámbulos de las reivindicaciones 21-25.

10 Debido a su alto índice de refracción, el dióxido de titanio se utiliza como un pigmento blanco que dispersa la luz en pinturas, tintas de impresión y muchas otras composiciones de revestimiento, y también en materiales carga.

El dióxido de titanio es costoso y difícil de reciclar. Para reducir las cantidades requeridas, el dióxido de titanio generalmente se mezcla con extensores, pero es necesario mantener las cantidades de extensor muy pequeñas, de lo contrario se pierden las propiedades ópticas que se logran con el dióxido de titanio, especialmente la opacidad lograda, lo cual es críticamente importante en particular para pinturas y composiciones de revestimiento, y también para materiales carga.

15 Un objetivo de la presente invención es eliminar las desventajas asociadas con la tecnología conocida y generar composiciones de pigmentos completamente nuevas, en las que sea posible reducir la cantidad de pigmento dispersante de la luz, sin degradar las propiedades ópticas logradas, particularmente la opacidad.

20 La presente invención se basa en la idea de que se forma una envoltura que comprende partículas precipitadas de carbonato de calcio alrededor de las partículas de pigmento, cuya envoltura al menos parcialmente encierra una o varias partículas de pigmento.

En este caso, según la presente invención, las partículas de carbonato de calcio están al menos principalmente carbonatadas para que se unan entre sí para formar estructuras de carbonato de calcio. Estas estructuras comprenden una o varias partículas, pero generalmente solo una o dos partículas de pigmento, que junto con el carbonato de calcio forman agregados de pigmento-carbonato de calcio esencialmente opacos y estables.

25 Es posible fabricar tales composiciones, por ejemplo

- atomizando una suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de pigmento en un gas que contiene dióxido de carbono, para carbonatar el hidróxido de calcio;
- 30 – eligiendo la cantidad de hidróxido de calcio en la suspensión acuosa de tal manera que el porcentaje de carbonato de calcio en la composición de pigmento sea equivalente a un porcentaje en peso predefinido;
- carbonatando el hidróxido de calcio para carbonatar las partículas de carbonato de calcio que se unirán entre sí; y
- continuando la carbonatación hasta que esencialmente todo el hidróxido de calcio se haya convertido en carbonato de calcio.

35 Es posible usar la composición según la presente invención como pigmento en pinturas, en composiciones de materiales de revestimiento en papel o cartón, en composiciones de materiales carga en papel o cartón, en plásticos o en tintas de impresión.

Más específicamente, la composición según la presente invención se caracteriza principalmente por lo que se establece en la parte de caracterización de la reivindicación 1.

40 El método según la presente invención se caracteriza, a su vez, por lo que se establece en la parte de caracterización de la reivindicación 11, y las composiciones de pinturas, materiales de revestimiento, materiales carga, polímeros y tintas de impresión según la presente invención por lo que se especifica en las partes de caracterización de las reivindicaciones 21-25.

El uso según la presente invención se caracteriza por lo que se establece en la reivindicación 27.

45 Se pueden lograr ventajas considerables con la presente invención. Así, se logra una excelente opacidad por medio de esta composición de pigmento, y también es posible usarla como sustituto de más del 50% en peso del pigmento blanco del dióxido de titanio, por ejemplo, en una composición de pinturas.

Los presentes inventores han descubierto que cuando las partículas de pigmento son dióxido de titanio, la opacidad que se puede lograr aplicando la modificación de carbonato de calcio está, ya en relaciones en peso de 10:90...30:70,

entre la del dióxido de titanio y la del carbonato de calcio, al menos es casi tan buena como con 100% de dióxido de titanio, en una aplicación donde parte o la totalidad del dióxido de titanio es sustituido por carbonato de calcio

5 Las excelentes propiedades de las composiciones según la presente invención son principalmente el resultado del hecho de que las partículas de pigmento están separadas entre sí por las estructuras de carbonato de calcio de tal manera que la distancia entre ellas es de al menos aproximadamente 60 nm, preferiblemente al menos aproximadamente 100 nm, lo más adecuadamente al menos aproximadamente 120 nm.

Debido a que el precio del carbonato de calcio es sustancialmente menor que el del dióxido de titanio o el de muchas otras partículas de pigmento que dispersan la luz, la presente invención ofrece una reducción significativa en los costos de pigmento.

10 Con respecto al dióxido de titanio en particular, es importante tener en cuenta que en el mercado de los pigmentos de cobertura blanca no existe un sustituto real para él (es decir, dióxido de titanio). Sin embargo, el inconveniente del dióxido de titanio es su tendencia a aglomerarse, en cuyo caso su poder de dispersión de la luz cae significativamente. Otra ventaja de la presente invención es que ahora se ha encontrado una manera de utilizar eficientemente el alto índice de refracción (índice de dispersión de la luz) del titanio. En la fabricación de la envoltura según la presente
15 invención, para sustituir el costoso dióxido de titanio es posible usar materiales muy económicos, a saber, óxido de calcio/hidróxido de calcio y dióxido de carbono.

Otro problema asociado con el dióxido de titanio en aplicaciones de papel y cartón es que su calidad de retención es a menudo deficiente, característica que se mejora al usar el producto según la presente invención, porque este
20 producto tiene un tamaño de partícula más grande y una densidad menor que el dióxido de titanio. Las partículas más grandes y livianas se retienen más fácilmente en la red de fibras y no se eliminan junto con el agua (retención mecánica).

El método de fabricación es simple e industrialmente útil: es muy rápido y, al ser un proceso de carbonatación, es muy eficiente. La generación de la envoltura de carbonato tiene lugar *in situ*, en cuyo caso no se necesita una fabricación separada de PCC.

25 El método puede aplicarse a escala industrial. Según una realización preferida de la presente invención, la fabricación de una composición de pigmento se lleva a cabo continuamente.

A continuación, la presente invención se examina más de cerca con la ayuda de una explicación detallada y los dibujos adjuntos, donde

30 Las figuras 1a y 1b son imágenes microscópicas electrónicas de una composición de carbonato de calcio-pigmento en partículas fabricada según la presente invención;

La figura 2 muestra esquemáticamente, como ejemplo, una sección transversal vertical de uno de los reactores de precipitación según la presente invención;

La figura 3 muestra esquemáticamente, como un ejemplo, una sección transversal horizontal de un atomizador que se ajusta en el reactor de precipitación según la figura 2;

35 La figura 4 muestra esquemáticamente, como un ejemplo, una sección transversal vertical del segundo reactor de precipitación según la presente invención;

La figura 5 muestra esquemáticamente, como ejemplo, un atomizador del reactor de precipitación según la figura 4; y

La figura 6 muestra esquemáticamente, como ejemplo, una sección transversal vertical del grupo de los reactores de precipitación según la presente invención.

40 Las figuras 1a y 1b muestran imágenes microscópicas electrónicas de un producto de carbonato de calcio-pigmento, que se fabrica según la presente invención y que comprende partículas de dióxido de titanio encerradas por partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio comprende partículas que se fabrican a partir de hidróxido de calcio mediante un proceso de carbonatación (es decir, carbonato de calcio precipitado, PCC). Las figuras 1a y 1b ilustran cómo, según una realización de la presente invención, las partículas de carbonato de calcio son normalmente
45 carbonatadas para unir las entre sí de tal manera que formen una envoltura que al menos en parte encierra dicha, al menos una, partícula de pigmento. Sobre la base de los análisis, el grosor de la envoltura es en promedio de al menos aproximadamente 30 nm, especialmente de al menos aproximadamente 50 nm, lo más adecuadamente aproximadamente 60-500 nm.

Basándose en las imágenes, las partículas de carbonato de calcio son principalmente de forma no esférica.
50 Normalmente, su forma externa es al menos principalmente rómbica o romboédrica.

Las partículas son cristalinas y su forma cristalina es principalmente calcita o, en menor grado, aragonita.

5 Las figuras 1a y 1b muestran que las partículas de carbonato de calcio forman una estructura polinuclear de carbonato de calcio, a la que se une una partícula de pigmento. Nuestras pruebas han demostrado que las partículas de carbonato de calcio y las partículas de pigmento, que en esta imagen son partículas de dióxido de titanio, están fuertemente unidas entre sí. La mayoría de las partículas de carbonato de calcio (es decir, más del 50%, normalmente incluso más del 90 o 95%) permanecen unidas a los cristales de carbonato de calcio tanto en la composición de pigmento seca como en la suspensión acuosa de la composición de pigmento.

10 El atributo "estable", que se usa para el agregado de carbonato de calcio-pigmento, significa que un porcentaje considerable (al menos aproximadamente el 50% en peso, en especial aproximadamente el 75% en peso, lo más adecuadamente al menos aproximadamente el 90% en peso) de las partículas de pigmento que forman parte del agregado permanecen unidas a las partículas de carbonato de calcio incluso cuando los agregados de carbonato de calcio-pigmento se dispersan en agua y luego se secan o, viceversa, incluso aunque se sequen hasta un polvo y luego se dispersen en agua.

15 La opacidad significa que la agregación carbonato de calcio-pigmento da en la realización, como pigmento, una buena opacidad a ese agente intermedio en el que se mezcla al sustituir parte o la totalidad del pigmento. Normalmente, esta opacidad es de la misma magnitud (con un intervalo de variación de aproximadamente el 10%) que la del pigmento asociado. Una opacidad excelente es principalmente el resultado del hecho mencionado anteriormente, es decir, que es posible mantener las partículas de pigmento, que están cubiertas con las envolturas, a tal distancia entre sí que produce una opacidad óptima, y que la retención de esas partículas es buena y están distribuidas uniformemente en el agente intermedio.

20 La envoltura que está formada por las partículas de carbonato de calcio encierra, parcial o totalmente, aproximadamente 1-20, en especial aproximadamente 1-10, preferiblemente 1-3 partículas de pigmento. En la figura, es difícil distinguir las partículas individuales de dióxido de titanio del carbonato de calcio porque las primeras están completamente encerradas por las segundas.

25 La estructura de carbonato de calcio está formada por partículas de carbonato de calcio, cuyo tamaño original, antes de ser carbonatadas para unirlas a otras partículas, es en promedio de aproximadamente 20-250 nm. Cuando las partículas de carbonato de calcio coalescen, forman una superficie esencialmente continua.

30 La relación en peso entre las partículas de pigmento y las partículas de carbonato de calcio es aproximadamente 90:10...5:95, preferiblemente aproximadamente 60:40...5:95, y en especial aproximadamente 40:60...10:90. La composición según las figuras 1a y 1b representa un caso en el que la cantidad de dióxido de titanio es en promedio aproximadamente 18% en peso y la cantidad de carbonato de calcio es en promedio aproximadamente 82% en peso de la cantidad total de pigmento y carbonato de calcio .

35 En la fabricación, la proporción en peso entre el pigmento dispersante de la luz y el carbonato de calcio se ajusta a la proporción deseada eligiendo las cantidades de hidróxido de calcio y carbonato de calcio en la suspensión acuosa a ser carbonatada de tal manera que el porcentaje de carbonato de calcio en la composición final del pigmento corresponde a un porcentaje en peso predefinido.

Las composiciones de pigmento pueden comprender, además de las partículas de pigmento y las partículas de carbonato de calcio, también otros elementos, tales como dispersantes, agentes modificadores de la superficie y agentes estabilizantes o mezclas de los mismos. Sin embargo, la cantidad total de estos es como máximo aproximadamente el 20% en peso del peso total de la composición, normalmente por debajo del 10%.

40 La composición según la presente invención se fabrica normalmente

- atomizando una suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de pigmento en un gas que contiene dióxido de carbono, para carbonatar el hidróxido de calcio para generar carbonato de calcio y, a su vez, generar una composición de pigmento, y
- eligiendo la cantidad de hidróxido de calcio en la suspensión acuosa de tal manera que el porcentaje de carbonato de calcio en la composición de pigmento corresponda a un porcentaje en peso predefinido.

50 En este método, las partículas de carbonato de calcio son precipitadas a partir de hidróxido de calcio y dióxido de carbono de tal manera que las partículas de carbonato de calcio se adhieren a la superficie de las partículas de pigmento y se carbonatan para unirlas a otras partículas de carbonato de calcio, en cuyo caso se forman agregados esencialmente opacos y estables de pigmento-carbonato de calcio, que están cubiertos al menos parcialmente con partículas de carbonato de calcio.

Preferiblemente, la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio está al menos esencialmente libre de fibras, en cuyo caso todo el hidróxido de calcio a precipitar está disponible para el recubrimiento de las partículas de pigmento.

55 El método permite ajustar la proporción en peso entre las partículas de pigmento y el carbonato de calcio a la proporción deseada eligiendo las cantidades de hidróxido de calcio y carbonato de calcio en la suspensión acuosa de

tal manera que el porcentaje del carbonato de calcio en la composición final del pigmento corresponde a un porcentaje en peso predefinido.

5 Normalmente, la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de pigmento se conduce a través de una zona de mezcla de alta energía, en la cual la suspensión acuosa se divide en gotas o incluso en gotas nebulosas, y luego se gotea en un gas que contiene dióxido de carbono. La carbonatación continúa hasta que esencialmente todo el hidróxido de calcio se haya transformado en carbonato de calcio.

10 Las figuras 1a y 1b muestran composiciones de carbonato de calcio que comprenden dióxido de titanio. La forma cristalina del dióxido de titanio, a su vez, puede ser rutilo o anatasa. Sin embargo, la solución según la presente invención también es adecuada para otros pigmentos que dispersan y/o absorben la luz, tales como hidróxido de aluminio, sulfato de bario, caolín, yeso, carbonato de calcio molido o precipitado, tiza o mezclas de los mismos, y también para materiales de pigmentos orgánicos, tales como pigmentos plásticos y negro de humo y mezclas de los mismos.

15 En el método según la presente invención, la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de pigmento se gotea en un gas que contiene dióxido de carbono para carbonatar el hidróxido de calcio con el fin de formar una composición de pigmento que comprende carbonato de calcio. El método se lleva a cabo preferiblemente en un exceso de dióxido de carbono, en cuyo caso la formación de carbonato de calcio está limitada solo por la cantidad de hidróxido de calcio que se alimenta al sistema. En estas condiciones, la carbonatación se continúa normalmente hasta que el valor de pH de la suspensión de pigmento es esencialmente neutro. No hay necesidad de agregar ningún ácido.

20 El procesamiento junto con el equipo de procesado se describe a continuación en detalle con la ayuda de las figuras 2-6. En general, se puede ver que es ventajoso llevar a cabo la carbonatación en varias etapas. En este caso, la suspensión acuosa, que se genera por atomización de la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio en gas de dióxido de carbono junto con la carbonatación, se recupera y se lleva lo más adecuadamente a una carbonatación adicional.

25 Según una realización, la suspensión acuosa se carbonata adicionalmente atomizándola una vez más en gas dióxido de carbono. En otra realización, se carbonata más burbujeando gas dióxido de carbono en la suspensión.

30 Normalmente, la carbonatación se lleva a cabo continuamente de tal manera que la suspensión acuosa se somete al menos a una atomización. La suspensión acuosa dispersante de la luz y que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de pigmento se conduce luego a través de una zona de mezcla de alta energía, en cuya zona la suspensión acuosa se divide en gotas o incluso en gotas nebulosas, y luego se gotea en un gas que contiene dióxido de carbono. Si es necesario, se añaden dispersantes, agentes modificadores de la superficie o agentes estabilizantes o mezclas de los mismos, a la composición de pigmento a fabricar durante o después de la fabricación.

35 Esencialmente, toda la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio se puede agregar a la carbonatación junto con las partículas de pigmento. Sin embargo, también es posible introducir en la carbonatación gradualmente y en varios lotes la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio, en cuyo caso lo más convenientemente es que al menos parte de la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio esté libre de pigmentos cuando se alimenta a la carbonatación

Según una realización, el pigmento se agrega poco a poco y posiblemente separado del hidróxido de calcio.

40 El método se lleva a cabo normalmente a temperaturas de aproximadamente 30-100°C, en especial aproximadamente 50-80°C.

A continuación, las aplicaciones mostradas en los dibujos se examinarán más de cerca.

45 La figura 2 muestra un reactor de precipitación (10) que funciona continuamente, según la presente invención, cuyo reactor comprende un recipiente de precipitación (12), un atomizador (14) instalado en el recipiente de precipitación, una tubería de alimentación (16) para la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio, una tubería de entrada (18) para el gas precipitante y una tubería de descarga (20) para la composición de pigmento tratada. Además, el equipo comprende un actuador (22), que incluye el conjunto (24) de rodamiento y sellado que se encuentra entre el actuador (22) y el atomizador (14).

50 El atomizador (14), una sección horizontal del cual se muestra en la figura 3, es un mezclador de flujo continuo que tiene 6 anillos coaxiales 26, 26', 26", 28, 28', 28", equipados con cuchillas 26a, 26'a, 26"a, 28a, 28'a, 28"a. En este dispositivo (14), se gotea la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio para formar pequeñas partículas, gotas líquidas y/o partículas de sólidos. El tiempo de retención en el atomizador es corto, <10 segundos, normalmente <2 segundos, más normalmente incluso menos de 1 segundo.

55 Como indican las flechas en la figura 3, un conjunto de anillos, 26, 26', 26", del atomizador funciona como rotores que, en el caso de la figura 3, giran en sentido antihorario. El otro conjunto de anillos, 28, 28', 28", colocados alternativamente entre los anillos en el primer conjunto, también funcionan como rotores; sin embargo, en este caso

- giran en sentido horario. Las cuchillas 26a, 26a', 26a" y 28a, 28a', 28a", que están montadas en ambos conjuntos de anillos, encuentran a la composición de pigmento que viaja hacia afuera y radialmente a través del dispositivo, lo que hace que la composición quede expuesta a impactos recurrentes e impactos dobles. También es posible gotear la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de pigmento, utilizando equipos que
- 5 tienen anillos fijos, es decir, estatores, entre cada conjunto de anillos giratorios en sentido horario y también entre cada conjunto de anillos giratorios en sentido antihorario.
- La suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio se alimenta a través de una tubería (16) al centro (30) del atomizador, desde donde viaja, como resultado del movimiento de las palas de los rotores y la diferencia en presión creada entre el centro y la periferia del dispositivo, radialmente hacia
- 10 afuera, hacia el borde exterior abierto (32) del anillo exterior (28"). Cuando sea necesario, esta suspensión acuosa también se puede alimentar al dispositivo (14) entre los anillos. Si se desea, también es posible alimentar las partículas de dióxido de titanio y la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio al atomizador (14) a través de tuberías separadas, en cuyo caso la formación de la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio no ocurre antes que en este punto.
- 15 Los impactos y los impactos dobles, las fuerzas de corte, la turbulencia y los pulsos tanto de subpresión como de sobrepresión que se generan por el movimiento de las palas del rotor que giran en direcciones opuestas, gotean la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio en fracciones finas, gotas líquidas y partículas de sólidos. También es posible generar el mismo efecto usando rotores que giran en la misma dirección pero a velocidades muy diferentes, o usando una combinación rotor-estátor.
- 20 En la solución, según la presente invención, mostrada en las figuras 2 y 3, el gas precipitante se dirige a través de la tubería (18) al centro (30) de los anillos del atomizador. Desde este centro, el gas fluye radialmente hacia afuera generando, tanto en el atomizador como en el recipiente de precipitación (12) a su alrededor, un espacio gaseoso (34) que comprende el gas precipitante. El gas se descarga a través de la tubería (21) ubicada en la sección superior del reactor de precipitación. Si se desea, también es posible alimentar el gas precipitante a los anillos y/o entre los anillos
- 25 del atomizador. Las reacciones de precipitación ya pueden comenzar en el espacio gaseoso del atomizador.
- Cuando se trata en el atomizador (14), la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio genera gotas y partículas finas, que se dispersan desde el dispositivo (14) en la sección circundante (34') del espacio gaseoso. Las gotas y partículas finas son expulsadas por la fuerza del atomizador, principalmente desde su área exterior del anillo, como un flujo nebuloso (36). Después de la expulsión desde el
- 30 atomizador, las reacciones de precipitación pueden continuar durante un tiempo relativamente largo mientras las gotas y las partículas finas se dispersan ampliamente en el recipiente de precipitación. La composición de fibras tratadas desciende a la pileta en el fondo del recipiente de precipitación y se descarga desde el recipiente a través de una tubería (20).
- Se puede seleccionar un tamaño, forma, ancho y altura adecuados del recipiente de precipitación (12) para asegurar que las gotas y partículas, que son expulsadas del atomizador, permanezcan en el espacio gaseoso (34') del recipiente
- 35 de precipitación para un óptimo tiempo de retención. Por ejemplo, al aumentar la altura del recipiente de precipitación (12), haciéndolo en forma de torre, aumenta el tiempo de retención de la composición de fibras.
- Los procesos en el reactor de precipitación (10) también pueden regularse ajustando en el atomizador, por ejemplo, el número de anillos, la distancia entre los anillos, la distancia entre las cuchillas en cada anillo y la dimensión y
- 40 posición de las cuchillas.
- La composición de pigmento que se descarga a través del fondo del recipiente de precipitación (12) puede recircularse de vuelta al mismo reactor de precipitación, o alimentarse a otro reactor, para finalizar el tratamiento.
- Las figuras 4 y 5, que ilustran otro reactor de precipitación según la presente invención con su atomizador, usan los mismos números de referencia que se presentan en las figuras 1 y 2, cuando sea aplicable. Según la invención, otro
- 45 reactor de precipitación (10), presentado en la figura 4, difiere del dispositivo presentado en las figuras 2 y 3 principalmente en que el reactor comprende un atomizador (14) equipado con un anillo externo cerrado, y en que el reactor de precipitación no incluye un área de precipitación separada que se extiende más allá del atomizador. La solución presentada en las figuras 4 y 5 es adecuada para usarse, por ejemplo, cuando se supone que las reacciones de precipitación se completan de la manera deseada ya en el espacio gaseoso del atomizador.
- 50 En el atomizador presentado en las figuras 4 y 5, el anillo más externo (28") está rodeado por una carcasa (40) que sella el anillo. El alojamiento comprende una abertura de descarga (42) para descargar la composición de fibras tratadas desde el dispositivo (14). La composición de fibras tratadas puede dirigirse desde la abertura de descarga (42) a través de una tubería para tratamiento o procesamiento adicional. Como se muestra en la figura 4, para terminar la carbonatación el material descargado del reactor de precipitación también puede recircularse nuevamente al mismo
- 55 reactor o dirigirse a otro reactor.
- Dos o más de ambos tipos de reactor de precipitación presentados en las figuras 2 y 4 se pueden organizar en una serie secuencial. La figura 6 ilustra un grupo de tres reactores de precipitación dispuestos en una serie secuencial. El

primer reactor es del tipo presentado en la figura 4 y los siguientes dos reactores son del tipo presentado en la figura 2. Cuando sea aplicable, los números de referencia son los mismos que en los diagramas anteriores.

La figura 6 ilustra tres reactores de precipitación 10, 10' y 10", donde la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio se trata con CO₂ gas para carbonatar iones de Ca²⁺, es decir, para precipitar CaCO₃. La suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de dióxido de titanio se dirige a través de una tubería en la parte superior al primer reactor de precipitación (10), al que también se dirige el gas que contiene dióxido de carbono a través de una tubería (18). La composición de pigmento parcialmente carbonatada se dirige a través del depósito de ruptura (48) al segundo reactor de precipitación (10'). En la suspensión acuosa a tratar, también se puede añadir hidróxido de calcio que se va a precipitar a través de la tubería (52), después del primer reactor de precipitación.

Desde el depósito de ruptura (48), la suspensión acuosa parcialmente tratada, que comprende composición de pigmento e hidróxido de calcio no precipitado, se dirige a través de la tubería de descarga a la tubería de alimentación (16) del segundo reactor (10'), y luego se dirige a través del fondo al atomizador (14) del segundo reactor de precipitación. El gas precipitante (18'), normalmente dióxido de carbono, se dirige junto con la composición de pigmento al dispositivo (14). Correspondientemente, la composición de pigmento que se ha tratado en el segundo reactor (10') y la suspensión acuosa que comprende hidróxido de calcio no precipitado se dirigen a través de la tubería de descarga (20') a la tubería de alimentación (16') del tercer reactor (10"). Desde el fondo del tercer reactor (10"), la composición de pigmento tratada previamente, principalmente, en la que la relación en peso entre el dióxido de titanio y el carbonato de calcio está predeterminada, se elimina por medio de una tubería (20").

Es posible agregar hidróxido de calcio o carbonato de calcio en cualquier etapa del proceso, antes del acabado de la composición de pigmento en el último reactor. El tamaño promedio de las partículas de carbonato de calcio unidas puede verse afectado por las adiciones de hidróxido de calcio. También se puede agregar dióxido de titanio en cualquier etapa del proceso, antes del acabado de la composición de pigmento en el último reactor, para lograr una relación en peso deseada entre el dióxido de titanio y el carbonato de calcio.

El gas que contiene dióxido de carbono se conduce a cada reactor a través de las tuberías 18, 18', 18". El gas que contiene dióxido de carbono se alimenta a través de la tubería de alimentación 18 al primer reactor 10, que induce la precipitación (carbonización). Las partículas de carbonato de calcio que se generan precipitan sobre las partículas de dióxido de titanio y, hasta cierto punto, las partículas de carbonato de calcio también precipitan unas sobre otras. Es posible dirigir el mismo gas u otro que contenga dióxido de carbono al segundo y tercer reactor de precipitación 10', 10" a través de las tuberías 18', 18" para completar las reacciones de precipitación (carbonización). El gas se elimina de los reactores a través de las tuberías de descarga 21, 21', 21". Normalmente, el gas a eliminar comprende vapor de agua y dióxido de carbono. El gas se dirige para el tratamiento en un dispositivo de lavado y enfriamiento de gas (54). En el dispositivo (54), el gas tratado que contiene dióxido de carbono se recircula a los reactores de precipitación.

Las composiciones fabricadas son adecuadas para varias aplicaciones en las que hoy en día se usan los pigmentos tradicionales, tales como el dióxido de titanio. Por mencionar algunos ejemplos:

- Composiciones de pinturas que comprenden pigmentos y aglutinantes, y materiales de fabricación y aditivos convencionales utilizados en pinturas.
- Composiciones de materiales de revestimiento que comprenden pigmentos y aglutinantes, y materiales de fabricación convencionales y aditivos utilizados en materiales de revestimiento.
- Composiciones carga que comprenden pigmentos, y materiales de fabricación y aditivos convencionales utilizados en composiciones de relleno.
- Composiciones de polímeros que comprenden polímeros termoplásticos, en los que se mezclan pigmentos y posiblemente materiales de fabricación y aditivos convencionales utilizados en la composición de polímeros, y
- Composiciones de tintas de impresión que comprenden un pigmento mezclado en una fase líquida, un aglutinante y posiblemente un pigmento de color y otros materiales de fabricación y aditivos utilizados en composiciones de tintas de impresión.

En todos éstos, al menos el 1% en peso, más adecuadamente al menos el 5% en peso, en especial aproximadamente el 20% en peso del pigmento comprende un agregado de carbonato de calcio-pigmento según cualquiera de las aplicaciones descritas anteriormente.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la presente invención.

Ejemplo 1

Fabricación de una composición de pigmento en partículas.

Materias primas utilizadas en los ensayos.

1. Suspensión acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cuyo contenido de materia seca fue aproximadamente el 17%, $T = 60^\circ\text{C}$
2. Dióxido de titanio comercial elutriado en aproximadamente 50% de materia seca, $T = 20^\circ\text{C}$
3. Gas que contiene CO_2 , $T = 20^\circ\text{C}$.

5 Con el método según la presente invención, se preparó una composición de pigmento en partículas alimentando una cantidad necesaria de suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y una suspensión de dióxido de titanio en un grupo de reactores de precipitación, mostrados en la figura 6, con el propósito de generar después de la precipitación una relación en masa de dióxido de titanio/PCC de 30/70. También se alimentó a los reactores de precipitación un exceso de gas que contiene dióxido de carbono. La suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio y titanio que comprende
10 partículas de dióxido de titanio se dividió en pequeñas gotas en el gas que contiene dióxido de carbono dirigiendo la suspensión a través de una zona de mezcla de alta energía.

La composición de pigmento parcialmente tratada se bombeó desde el primer reactor de precipitación al segundo reactor de precipitación y, además, desde allí al tercer reactor de precipitación, del que se obtuvo una composición de pigmento en partículas según la presente invención, que tenía un porcentaje de materia seca de 24% y a una
15 temperatura de 65°C . El pH de la composición de pigmento después del tercer reactor de precipitación fue 6,9, es decir, esencialmente todo el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ había sido precipitado en carbonato de calcio. El porcentaje de carbonato de calcio de la composición de pigmento se determinó por valoración. El resultado fue el 69,9%, según lo deseado

Ejemplo 2

20 Con el método según la presente invención, se preparó una composición de pigmento en la que la relación en masa entre el dióxido de titanio y el carbonato de calcio era 18/82. El contenido de materia seca de la composición se incrementó al 60% y se le añadió un dispersante, obteniendo así una suspensión de pigmento muy fluida. Con este producto, se preparó una composición de imprimación completamente mate y muy cargada ($\text{PVC} > 70\%$) de tal manera que no se cambió ningún otro componente, excepto que 50 partes en peso (calculadas como seco por seco) del dióxido de titanio se sustituyeron por una cantidad equivalente de la composición de pigmento según la presente
25 invención.

El dióxido de titanio representaba el 8,0% en peso de la pintura de referencia.

El punto de ensayo comprendía 4,0% en peso de dióxido de titanio y 4,0% en peso de la composición de pigmento según la presente invención. Se midieron los poderes de cobertura de las pinturas preparadas de esta manera, y se obtuvieron los siguientes resultados:

Referencia	96,3%
Punto de ensayo	96,2%

30 Ejemplo 3

El agua se eliminó de la composición de pigmento según el ejemplo 1 usando una centrífuga, y se añadió un dispersante, obteniendo así una suspensión de pigmento muy fluida, cuyo contenido de materia seca era del 60%. Este producto se usó para sustituir el dióxido de titanio, que se usa para revestir cartón, de tal manera que ningún otro componente de la pasta de revestimiento se vio afectado. La pasta de referencia comprendía 4 partes de dióxido de titanio y 96 partes de carbonato de calcio molido. En el punto de ensayo 1 la mitad del dióxido de titanio y en el punto
35 de ensayo 2 todo el dióxido de titanio fue sustituido por la composición de pigmento según la presente invención. La pasta se aplicó a razón de 12 g/m^2 sobre el cartón. La capa de revestimiento se eliminó del cartón final mediante disolución y luego se midió la opacidad del cartón. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Referencia	78,4%
Punto de ensayo 1	78,3%
Punto de ensayo 2	78,6%

Ejemplo 4

40 El dióxido de titanio que se usa como carga en papel se sustituyó por una composición de pigmento según la presente invención de tal manera que no se modificó ningún otro componente que se usa en la producción de papel. Como segunda referencia, se preparó algo de papel usando como cargas una mezcla de dióxido de titanio y PCC comercial escalenoédrico, siendo la proporción la misma que entre el dióxido de titanio y el carbonato de calcio en el producto

ES 2 776 892 T3

según la presente invención, es decir, 30/70. El gramaje del papel fue de 60 g/m² y el porcentaje de carga el 10%. Se midió la opacidad de una hoja de papel preparada de esta manera, y se obtuvieron los siguientes resultados:

Referencia 1	85,5%
Referencia 2	83,8%
Punto de ensayo 1	85,7%

La presente invención no debe restringirse a las explicaciones y ejemplos anteriores. En cambio, se pretende que la presente invención se aplique ampliamente dentro de los límites determinados en las reivindicaciones presentadas a continuación.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de pigmento en partículas que comprende partículas de carbonato de calcio y partículas de pigmento, y opcionalmente otros componentes, tales como dispersantes, agentes modificadores de la superficie y agentes estabilizantes o mezclas de los mismos, caracterizada por que al menos parte de las partículas de carbonato de calcio son carbonatadas de manera que se unen entre sí para formar estructuras de carbonato de calcio que comprenden al menos una partícula de pigmento, en donde las partículas de carbonato de calcio están en forma cristalina de calcita o aragonita y están en forma externa al menos principalmente rómbica o romboédrica, y cuyas estructuras de carbonato de calcio, junto con las partículas de pigmento, forman agregados de pigmento-carbonato de calcio esencialmente opacos y estables, las partículas de carbonato de calcio, que son carbonatadas para que se unan entre sí, formando una envoltura, que al menos parcialmente encierra la dicha, al menos una, partícula de pigmento, en donde la relación en peso entre las partículas de pigmento y las partículas de carbonato de calcio es aproximadamente 60:40...10:90 y en donde más del 50% en peso de las partículas de pigmento que forman parte del agregado permanecen unidas a las partículas de carbonato de calcio cuando dicha composición de pigmento en partículas se dispersa en agua y se seca.
2. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada por que las partículas de carbonato de calcio forman una estructura polinuclear de carbonato de calcio, a la que se une una partícula de pigmento.
3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que los cristales de carbonato de calcio están unidos a al menos la mayoría, normalmente a más del 95% de las partículas de pigmento, de tal manera que en la mayoría de los casos, y normalmente en más del 95% de las partículas de pigmento, los cristales de carbonato de calcio permanecen unidos, tanto en la composición de pigmento seca como en la suspensión acuosa de la composición de pigmento.
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la envoltura formada por las partículas de carbonato de calcio encierra, parcial o totalmente, aproximadamente 1-20, en especial aproximadamente 1-10, preferiblemente 1-3 partículas de pigmento.
5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la estructura de carbonato de calcio está formada por partículas de carbonato de calcio, cuyo tamaño promedio es de aproximadamente 20-250 nm.
6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizada por que la relación en peso entre las partículas de pigmento y las partículas de carbonato de calcio es aproximadamente 60:40...5:95, y en especial aproximadamente 40:60...10:90.
7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los pigmentos son pigmentos que dispersan y/o absorben la luz, tales como dióxido de titanio, hidróxido de aluminio, sulfato de bario, caolín, yeso, carbonato de calcio molido o precipitado, tiza o mezclas de los mismos, o materiales de pigmentos orgánicos, tales como pigmentos plásticos y negro de humo, o mezclas de los mismos.
8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizada por que las partículas de pigmento son óxido de titanio y por que la opacidad que se puede lograr usando esta composición es, ya en relaciones en peso, de 10:90...30:70 entre dióxido de titanio y carbonato de calcio, al menos casi tan buena como con 100% de dióxido de titanio, en la aplicación donde parte o la totalidad del dióxido de titanio se sustituye por carbonato de calcio, la forma cristalina del dióxido de titanio que se usa como partículas de pigmento es preferiblemente rutilo o anatasa.
9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizada por que las partículas de pigmento están separadas entre sí por las estructuras de carbonato de calcio de tal manera que la distancia entre ellas es en promedio al menos aproximadamente 60 nm, preferiblemente al menos aproximadamente 100 nm, lo más adecuadamente al menos aproximadamente 120 nm.
10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizada por que el grosor de la envoltura formada por las estructuras de carbonato de calcio es en promedio al menos aproximadamente 30 nm, especialmente al menos aproximadamente 50 nm, lo más adecuadamente aproximadamente 60-500 nm.
11. Un método para fabricar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, según el cual las partículas de pigmento se combinan con las partículas de carbonato de calcio, caracterizado por que
 - la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende partículas de pigmento y opcionalmente dispersantes, agentes modificadores de la superficie o agentes estabilizadores o mezclas de los mismos se atomiza en gas que contiene dióxido de carbono para carbonatar el hidróxido de calcio y, a su vez, generar una composición de pigmento que comprende carbonato de calcio,

- la cantidad de hidróxido de calcio en la suspensión acuosa se elige de tal manera que el porcentaje de carbonato de calcio en la composición de pigmento sea equivalente a un porcentaje en peso predefinido, y
- 5 el hidróxido de calcio se carbonata para precipitar las partículas de carbonato de calcio que se van a unir entre sí, y la carbonatación continúa hasta que esencialmente todo el hidróxido de calcio se haya convertido en carbonato de calcio.
12. El método según la reivindicación 11, caracterizado por que el método se lleva a cabo en un exceso de dióxido de carbono, y preferiblemente la carbonatación continúa hasta que el valor de pH de la suspensión de pigmento sea esencialmente neutro, preferiblemente sin agregar ningún ácido por separado.
 - 10 13. Un método según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que la carbonatación se lleva a cabo en varias etapas, por ejemplo, la suspensión acuosa, que es el resultado de la atomización de la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio en gas de dióxido de carbono y también el resultado de la carbonatación, se recupera y lleva a una carbonatación adicional, preferiblemente atomizándola una vez más en gas de dióxido de carbono o burbujeando gas de dióxido de carbono en la suspensión.
 - 15 14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, caracterizado por que la carbonatación se lleva a cabo continuamente de tal manera que la suspensión acuosa se gotea al menos una vez.
 - 15 15. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, caracterizado por que al menos esencialmente toda la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio se agrega a la carbonatación junto con las partículas de pigmento.
 - 20 16. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11-15, caracterizado por que la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio se agrega a la carbonatación en etapas, en particular, al menos parte de la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio está libre de pigmentos cuando se alimenta a la carbonatación.
 - 25 17. El método según la reivindicación 16, caracterizado por que la relación en peso entre el pigmento dispersante de la luz y el carbonato de calcio se ajusta a la relación deseada eligiendo las cantidades de hidróxido de calcio y carbonato de calcio en la suspensión acuosa de la carbonatación de tal manera que el porcentaje de carbonato de calcio en la composición de pigmento final corresponde a un porcentaje en peso predefinido, y preferiblemente el pigmento se agrega poco a poco y posiblemente separado del carbonato de calcio.
 - 30 18. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11-17, caracterizado por que la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio, que comprende partículas de pigmento que dispersan la luz, se dirige a través de una zona de mezcla de alta energía, zona en la cual la suspensión acuosa se divide en gotas o incluso en gotas nebulosas, y luego se gotea en un gas que contiene dióxido de carbono.
 - 35 19. El método según la reivindicación 18, caracterizado por que la zona de mezcla comprende al menos un mezclador de impacto en el que la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio que comprende pigmentos se gotea en partículas finas, gotas líquidas o partículas de sólidos o mezclas de los mismos, utilizando palas de rotor que giran en direcciones opuestas o, en la misma dirección pero a velocidades muy diferentes, o mediante el uso de una combinación rotor-estátor, método que se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 30-100°C, normalmente 50-80°C.
 - 40 20. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11-19, caracterizado por que las partículas de carbonato de calcio se precipitan de tal manera que las partículas de carbonato de calcio se adhieren a la superficie de las partículas de dióxido de titanio y carbonato para que se unan a otras partículas de carbonato de calcio, en cuyo caso se generan agregados de dióxido de titanio-carbonato de calcio esencialmente opacos y estables, que están al menos parcialmente cubiertos con partículas de carbonato de calcio.
 - 45 21. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11-20, caracterizado por que la suspensión acuosa que contiene hidróxido de calcio de las partículas de pigmento de titanio está al menos esencialmente libre de fibras.
 22. Una composición de pintura que comprende pigmento y aglutinante, y materiales de fabricación y aditivos convencionales utilizados en pinturas, caracterizada por que al menos el 1% en peso del pigmento comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
 - 50 23. Una composición de material de revestimiento que comprende pigmento y aglutinante, y materiales de fabricación y aditivos convencionales utilizados en materiales de revestimiento, caracterizada por que al menos el 1% en peso del pigmento comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
 24. Una composición carga que comprende pigmento, y materiales de fabricación y aditivos convencionales utilizados en composiciones carga, caracterizada por que al menos el 1% en peso del pigmento comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

25. Una composición polimérica que comprende un polímero termoplástico, en la que se ha mezclado el pigmento, y posiblemente materiales de fabricación y aditivos convencionales utilizados en composiciones poliméricas, caracterizada por que al menos el 1% en peso del pigmento comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
- 5 26. Una composición de tinta de impresión que comprende un pigmento mezclado en la fase líquida, un agente aglutinante y posiblemente un pigmento de color y otros materiales de fabricación y aditivos utilizados en composiciones de tintas de impresión, caracterizada por que al menos el 1% en peso del pigmento comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
- 10 27. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 22-26, caracterizada por que al menos el 5% en peso, preferiblemente al menos el 20% en peso, del pigmento comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que la composición del pigmento dispersante de la luz es dióxido de titanio.
28. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10 como un pigmento en pinturas, en una composición de material de revestimiento en papel o cartón, en una composición carga en papel o cartón, en un plástico o en una tinta de impresión, en donde el pigmento dispersante de la luz es dióxido de titanio.

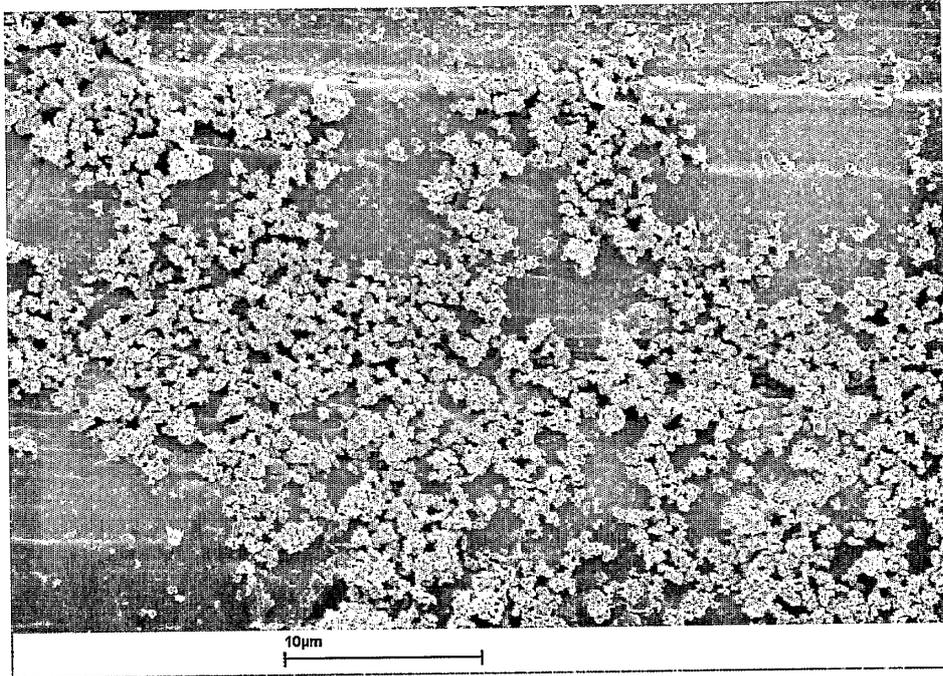


Fig. 1A

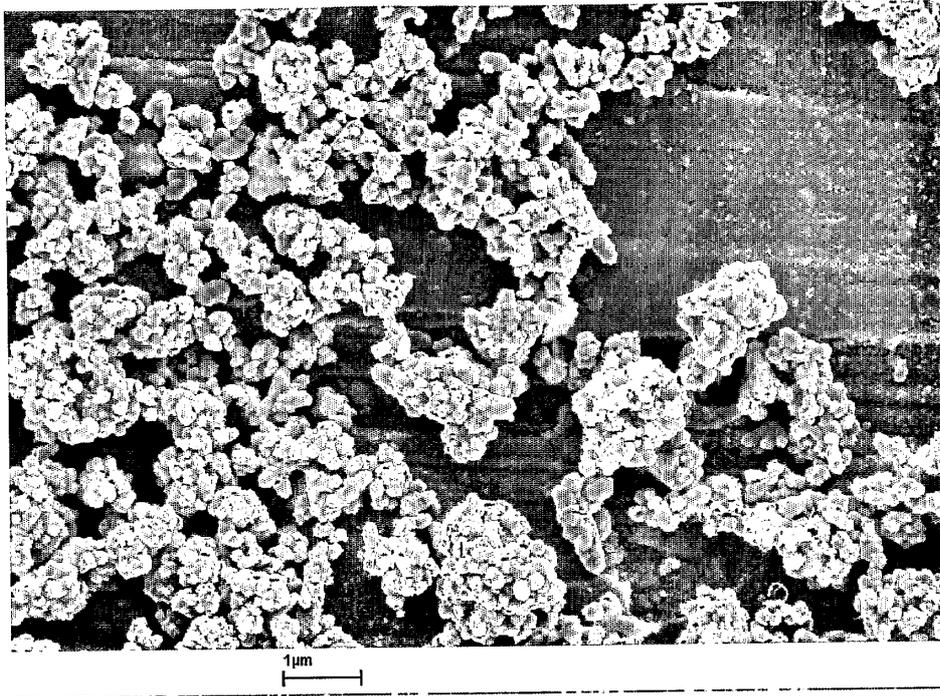


Fig. 1B

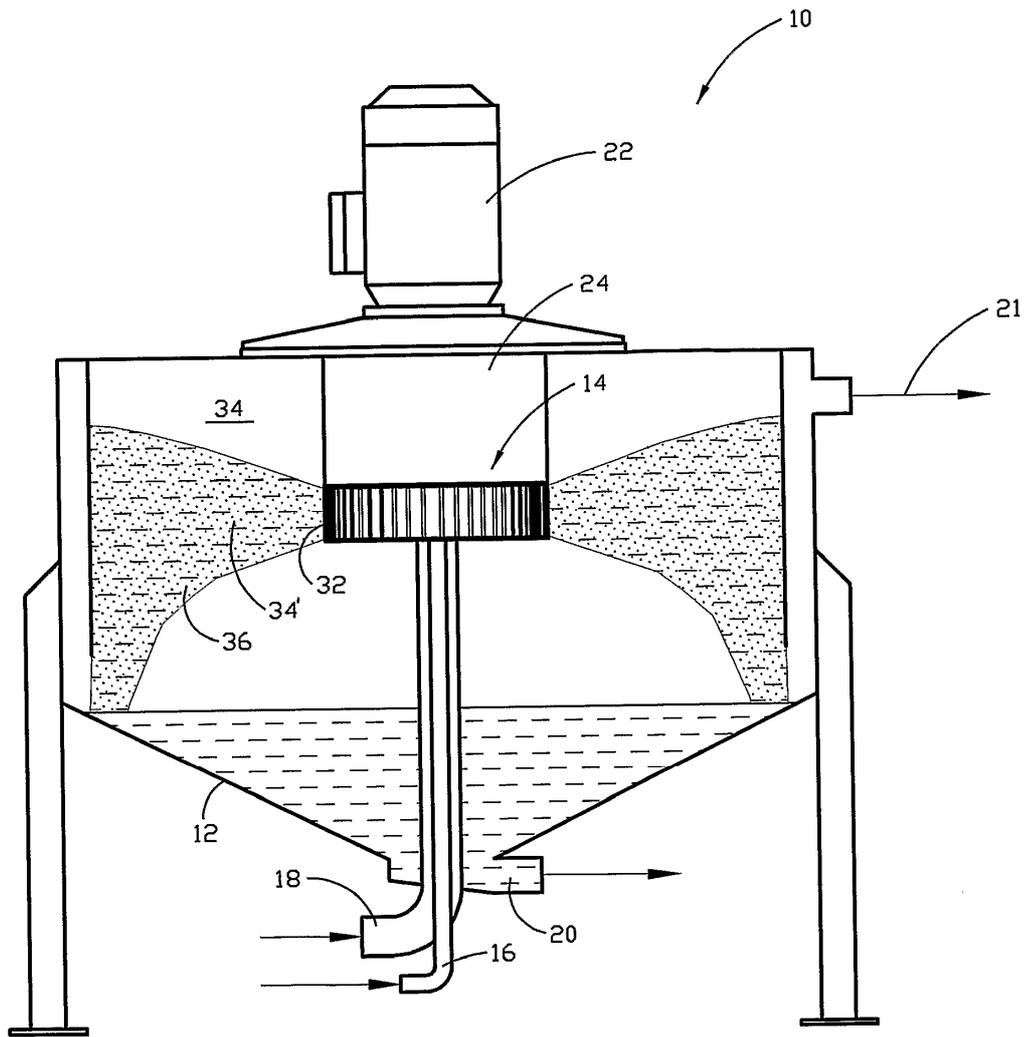


Fig.2

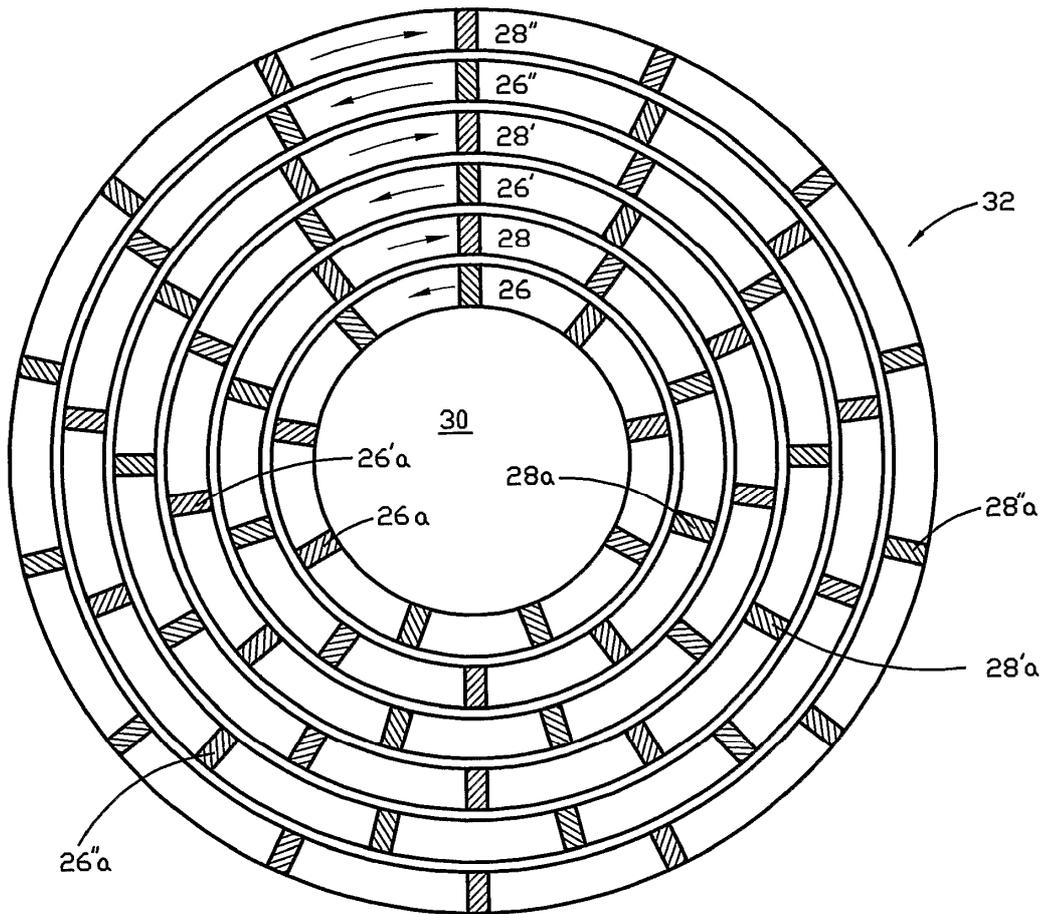


Fig.3

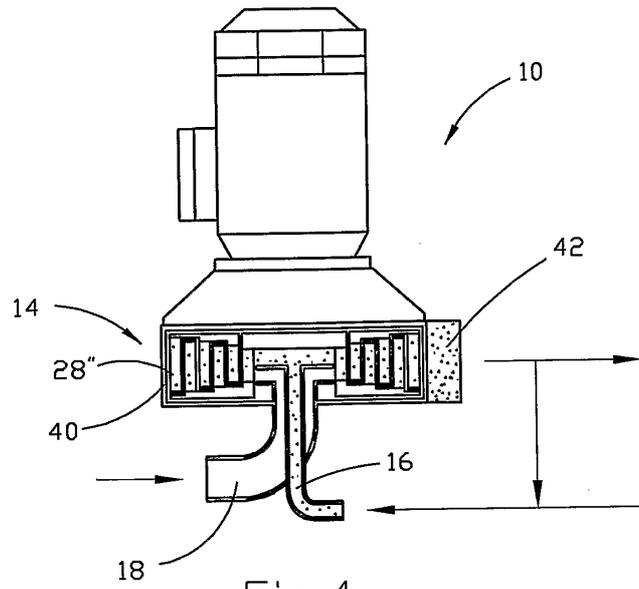


Fig.4

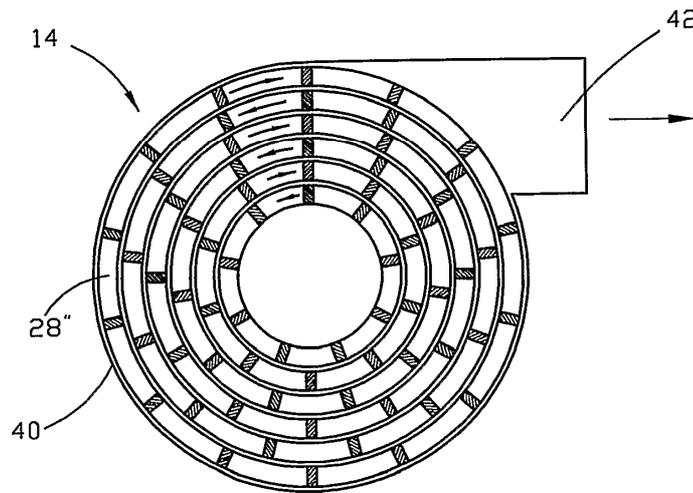


Fig.5

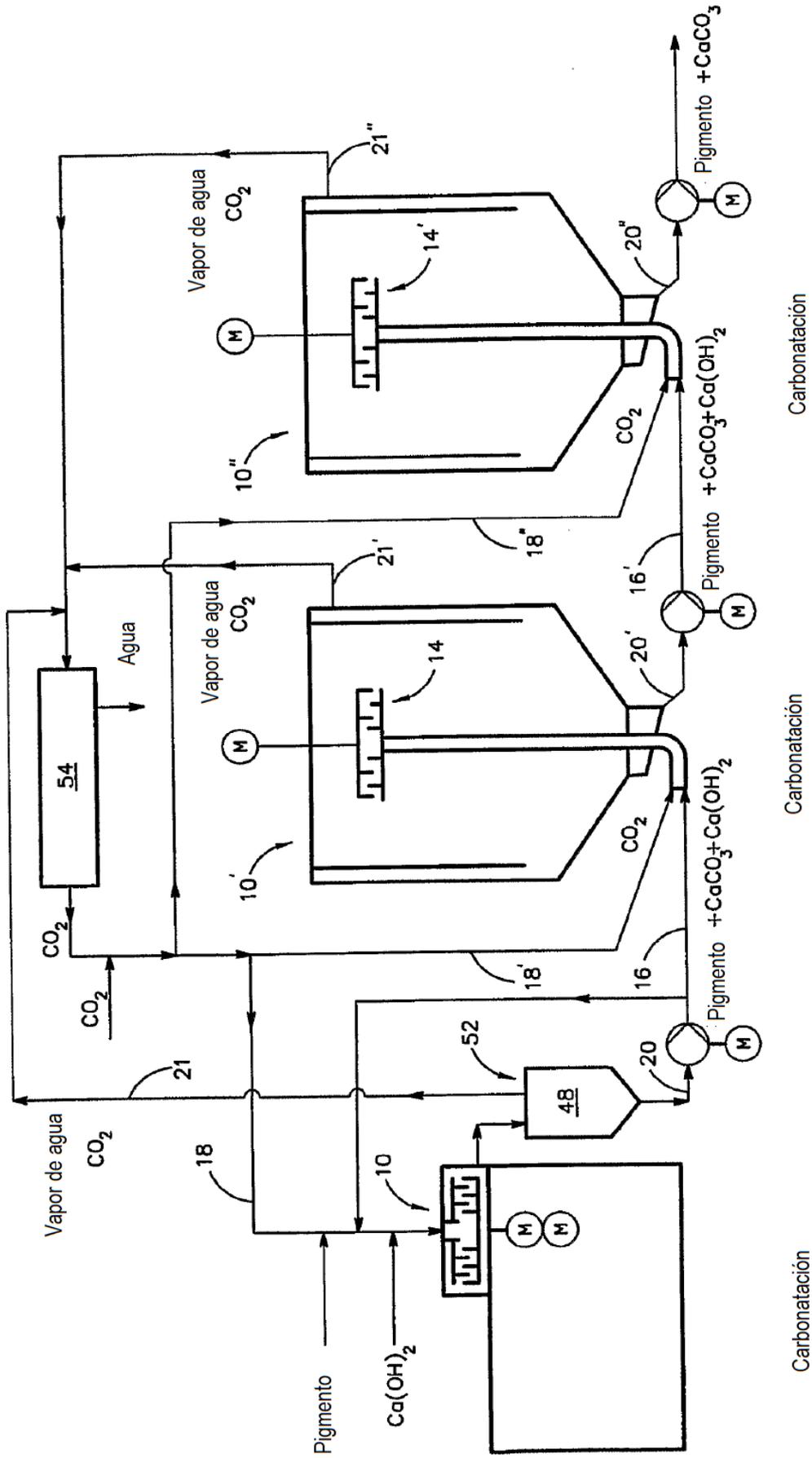


Fig.6