

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 441**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

D21H 17/68 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

D21H 19/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2017** **E 17306749 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2020** **EP 3498782**

54 Título: **Preparación de carbonatos de calcio recubiertos de sílice con superficie y mesoporosidad incrementadas y cubiertas huecas de sílice obtenidas a partir de ellos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2021

73 Titular/es:

IMERTECH SAS (100.0%)
43, quai de Grenelle
75015 Paris, FR

72 Inventor/es:

JAKOB, ALEXANDRA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 837 441 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

Preparación de carbonatos de calcio recubiertos de sílice con superficie y mesoporosidad incrementadas y cubiertas huecas de sílice obtenidas a partir de ellos

- 5 Esta solicitud se refiere a la tecnología de materiales en general y más específicamente a la preparación y uso de partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice que tienen áreas superficiales y mesoporosidad aumentadas con respecto a sus precursores de carbonato de calcio.

Antecedentes de la divulgación

- 10 El carbonato de calcio (CaCO_3) es uno de los minerales más comunes y ampliamente utilizados que encuentran aplicaciones en diversos materiales, incluidos cauchos, plásticos, pintura, papel, tintas, productos alimenticios y farmacéuticos. Las partículas de carbonato de calcio se producen en muchas formas, como el carbonato de calcio precipitado (PCC) y el carbonato de calcio molido (GCC). Las versiones modificadas de carbonato de calcio son especialmente útiles porque las características de este mineral relativamente económico se pueden alterar para reproducir y reemplazar otros materiales más caros, raros o nocivos para el medio ambiente. En este contexto, se ha generado mucho interés en la producción y uso de partículas núcleo-cubierta a base de carbonato de calcio como
- 15 material del núcleo, en el que la cubierta de estas partículas núcleo-cubierta es un recubrimiento superficial funcional. En los documentos WO9740105 A1, EP1736598 A1 y US20050244322 A1 se analizan los métodos de producción para producir partículas de núcleo-cubierta que comprenden un núcleo de carbonato de calcio.

- 20 Las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice encuentran diversas aplicaciones posibles. Por ejemplo, los grupos hidroxilo que decoran la superficie de las partículas recubiertas de sílice pueden usarse para crear enlaces que fortalezcan materiales como papeles, selladores y cauchos. Los grupos hidroxilo de sílice también pueden servir como base para una funcionalización química adicional usando, por ejemplo, agentes de modificación de superficie a base de silano que pueden alterar radicalmente las propiedades de las partículas de superficie modificada resultantes. Los carbonatos de calcio recubiertos de sílice también se usan como pigmentos y agentes blanqueadores que se encuentran útiles en pinturas y adhesivos coloreados. Sin embargo, los usos de las partículas de carbonato de calcio
- 25 recubiertas de sílice conocidas a menudo están limitados por las propiedades del precursor del carbonato de calcio.

Un problema con el carbonato de calcio se relaciona con su sensibilidad a los ácidos que, en la mayoría de las circunstancias, excluye el uso de partículas de carbonato de calcio tales como PCC y GCC en líquidos ácidos tales como ciertas pinturas.

- 30 Otros problemas con las partículas de carbonato de calcio conocidas se relacionan con sus áreas superficiales relativamente bajas y su amplia distribución de tamaño de poros. La baja superficie específica de los precursores de carbonato de calcio (por ejemplo, GCC y PCC) usados en partículas conocidas de carbonato de calcio recubiertas con sílice, generalmente conduce a áreas superficiales bajas en los recubrimientos de sílice resultantes. Esta baja área superficial puede afectar adversamente la utilidad de las partículas conocidas de carbonato de calcio recubiertas con sílice, por ejemplo, limitando la concentración de grupos reactivos y/o funcionales que pueden decorar la superficie de las partículas. La amplia distribución de los tamaños de los poros puede afectar negativamente a la utilidad de las
- 35 partículas conocidas de carbonato de calcio recubiertas de sílice, por ejemplo, limitando la concentración de poros en la superficie de las partículas, lo que puede afectar negativamente a las propiedades de sorción de los materiales conocidos.

Resumen

- 40 Los presentes inventores han reconocido que existe la necesidad de descubrir un proceso para producir partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice que tengan áreas de superficie exterior más altas, distribuciones de tamaño de poro más estrechas y mayor resistencia a los ácidos, en relación con las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice que están disponibles actualmente.

- 45 La siguiente divulgación describe la preparación y el uso de partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice que exhiben áreas superficiales externas sorprendentemente altas en comparación con las áreas superficiales de las partículas precursoras de carbonato de calcio. Las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice de la presente divulgación también pueden exhibir distribuciones de tamaño de poro inusualmente definidas que tienen características predominantemente mesoporosas. Las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice de la presente divulgación también pueden exhibir una mayor resistencia a los ácidos en comparación con otras partículas
- 50 de carbonato de calcio recubiertas con sílice.

Las formas de realización de la presente divulgación, descritas en el presente documento de manera que un experto en la técnica pueda realizarlas y utilizarlas, incluyen las siguientes:

- 55 (1) Algunas realizaciones se refieren a un proceso, que comprende: preparar una suspensión acuosa de carbonato que comprende partículas de carbonato de calcio; añadir al menos una composición de silicato a la suspensión acuosa de carbonato para obtener una suspensión de carbonato-silicato; disminuir el pH de la suspensión de carbonato-silicato añadiendo al menos un compuesto ácido para obtener una suspensión de pH ajustado que comprende

partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice; y aislar las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice, de modo que: la composición de silicato comprende una sílice y un óxido metálico; una relación molar de la sílice al óxido metálico en la composición de silicato varía de 1,1:1 a 5:1; la adición del al menos un compuesto ácido se controla de modo que el pH final de la suspensión con pH ajustado varíe de aproximadamente 7 a aproximadamente 10; y las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice comprenden un recubrimiento poroso que tiene un diámetro medio de poro que varía de 2 nm a 50 nm;

(2) Algunas realizaciones se refieren a partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice obtenidas mediante el proceso anterior, en donde: las partículas recubiertas con sílice comprenden un núcleo de carbonato de calcio cubierto al menos parcialmente con un recubrimiento de sílice; un área superficial BET de las partículas de recubrimiento de sílice varía de 30 m²/g a 200 m²/g; una relación del área superficial BET de las partículas recubiertas de sílice sobre un área superficial BET del precursor de partículas de carbonato de calcio del núcleo de carbonato de calcio varía de 1.2:1 a 10:1; y un diámetro de poro medio del recubrimiento de sílice varía de 2 nm a 50 nm; y

(3) Algunas realizaciones se refieren a un artículo o composición que comprende las partículas de carbonato recubiertas de sílice anteriores, en donde el artículo o composición se selecciona del grupo que consiste en un producto de papel, un sellador, un polímero, un cosmético, una tiza, una pintura, un agente de sorción, una composición dental y un agente antiaglomerante.

Los objetos, ventajas y otras características adicionales de la presente divulgación se expondrán en parte en la descripción que sigue y en parte resultarán evidentes para los que tengan conocimientos ordinarios en la técnica tras el examen de lo que sigue o se pueden aprender de la práctica de la presente divulgación. La presente divulgación abarca otras realizaciones diferentes de las que se describen específicamente a continuación, y los detalles de la presente pueden modificarse en diversos aspectos sin apartarse de la presente divulgación. A este respecto, la descripción en este documento debe entenderse como de naturaleza ilustrativa y no restrictiva. La invención descrita en el presente documento se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones de esta divulgación se explican en la siguiente descripción en vista de las figuras que muestran:

la Figura 1 es un gráfico de barras que compara el área de la superficie del PCC Socal® 31 comercial con el área de la superficie de un PCC recubierto con sílice formado a partir de Socal® 31;

la Figura 2 es un gráfico que muestra el volumen de poro (cm³/g·nm) frente al diámetro de poro (nm) para el PCC comercial Socal® 31 frente a un PCC recubierto de sílice formado a partir de Socal® 31;

la Figura 3(a) es una micrografía SEM con un aumento de 50k del PCC Socal®31 comercial;

la Figura 3(b) es una micrografía SEM con un aumento de 25k del PCC Socal®31 comercial;

la Figura 3(c) es una micrografía SEM con un aumento de 50k de una esfera hueca de sílice formada mediante el tratamiento de un PCC recubierto con sílice formado a partir de Socal® 31 con ácido;

la Figura 3(d) es una micrografía SEM con un aumento de 25k de una esfera hueca de sílice formada mediante el tratamiento de un PCC recubierto con sílice formado a partir de Socal® 31 con ácido;

la Figura 4(a) es una micrografía SEM del PCC Socal® 31 comercial;

la Figura 4(b) es una micrografía SEM de un PCC recubierto de sílice formado a partir de Socal® 31;

la Figura 4(c) es un mapa de rayos X de dispersión de energía (EDX) que muestra una distribución elemental de Ca en la superficie del PCC Socal® 31 comercial;

la Figura 4(d) es un mapa de rayos X de dispersión de energía (EDX) que muestra una distribución elemental de Ca en la superficie de un PCC recubierto de sílice formado a partir de Socal® 31;

la Figura 4(e) es un mapa de rayos X de dispersión de energía (EDX) que muestra una distribución elemental de Si en la superficie del PCC Socal® 31 comercial;

la Figura 4(f) es un mapa de rayos X de dispersión de energía (EDX) que muestra una distribución elemental de Si en la superficie de un PCC recubierto de sílice formado a partir de Socal® 31;

la Figura 5 es un gráfico de barras que compara el área de superficie específica (obtenida por BET) del PCC Socal® 31 comercial con las áreas de superficie de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando diferentes ácidos, y comparando las áreas de superficie de las cubiertas de sílice correspondientes formadas haciendo reaccionar las partículas de PCC recubiertas de sílice con ácido;

la Figura 6 es un gráfico que muestra el volumen de poro ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$) versus el diámetro de poro (nm) obtenido por el método BJH para el PCC comercial Socal® 31 versus las partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando diferentes ácidos;

5 la Figura 7 es un gráfico de resistencia a los ácidos que muestra el pH en función del tiempo para el PCC comercial Socal® 31 y para las partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando diferentes ácidos;

La Figura 8(a) es una micrografía SEM con un aumento de 50k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando ácido clorhídrico;

la Figura 8(b) es una micrografía SEM con un aumento de 25k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando ácido clorhídrico;

10 la Figura 8(c) es una micrografía SEM con un aumento de 50k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando CO_2 ;

la Figura 8(d) es una micrografía SEM con un aumento de 25k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando CO_2 ;

15 la Figura 8(e) es una micrografía SEM con un aumento de 50k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando ácido cítrico;

la Figura 8(f) es una micrografía SEM con un aumento de 25k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando ácido cítrico;

20 la Figura 9 es un gráfico de barras que compara el área de superficie específica (obtenida por BET) del PCC Socal® 31 comercial con las áreas de superficie de las partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando diferentes ácidos con y sin un dispersante agregado;

la Figura 10 es un gráfico que muestra el volumen de poro ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$) frente al diámetro de poro (nm) obtenido por el método BJH para el PCC comercial Socal® 31 frente a las partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando HCl con y sin un dispersante añadido;

25 la Figura 11(a) es una micrografía SEM con un aumento de 50k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando ácido clorhídrico sin un dispersante añadido;

la Figura 11(b) es una micrografía SEM con un aumento de 50k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando ácido clorhídrico con un dispersante añadido;

la Figura 11(c) es una micrografía SEM con un aumento de 50k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando ácido cítrico sin un dispersante añadido;

30 la Figura 11(d) es una micrografía SEM con un aumento de 50k de partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 usando ácido cítrico con un dispersante añadido; y

la Figura 12 es un gráfico de resistencia a los ácidos que muestra el pH en función del tiempo para el PCC comercial Socal® 31 y para las partículas de PCC recubiertas de sílice formadas a partir de Socal® 31 utilizando diferentes ácidos con y sin un dispersante agregado.

35 Descripción detallada

Las realizaciones de esta divulgación incluyen varios procesos para producir partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice y el uso de estas partículas en diversas aplicaciones. Los términos "alrededor de" y "aproximadamente", como se usan en este documento, se refieren a ser casi lo mismo que una cantidad o valor de referencia, y debe entenderse que abarcan $\pm 5\%$ de la cantidad o valor especificado. Los términos "mesoporoso", "mesoporosidad" y "mesoporo" se refieren a materiales que contienen poros con diámetros que oscilan entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 50 nm. En algunas realizaciones, las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice comprenden un recubrimiento poroso que tiene un diámetro medio de poro que varía de 2 nm a 50 nm. El diámetro medio de poro puede indicar el tamaño de poro (diámetro de poro) BJH (Barrett-Joyner-Halenda) de las partículas. El tamaño de poro de BJH se puede determinar a partir de la misma isoterma de adsorción de N_2 que se utiliza en los cálculos de superficie BET (medición según el método BET, norma AFNOR X11-6212 y 622 o ISO 9277). La determinación del tamaño de poro de BJH se describe en Barrett et al., Am. Chem. Soc., 73 (1951), páginas 373-380, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. Se puede utilizar cualquier equipo adecuado, como Micromeritics TRISTAR 3000 y Micromeritics VACPREP 061. La partícula, antes de la medición del tamaño de poro, puede, por ejemplo, desgasificarse en un horno durante la noche a 105°C , seguido de 180°C durante 30 minutos bajo flujo de nitrógeno y enfriando durante 30 minutos bajo flujo de nitrógeno. La isoterma se puede medir, por ejemplo, para presiones relativas P/Po que oscilan entre 0.05 y 0.98. El tamaño medio de los poros se refiere al diámetro de los poros.

Algunas realizaciones se refieren a un proceso, que comprende las etapas de: (1) preparar una suspensión acuosa de carbonato que comprende partículas de carbonato de calcio; (2) añadir al menos una composición de silicato a la suspensión acuosa de carbonato para obtener una suspensión de carbonato-silicato; (3) reducir el pH de la suspensión de carbonato-silicato añadiendo al menos un compuesto ácido para obtener una suspensión de pH ajustado que comprende partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice; y (4) aislar las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice. El proceso se lleva a cabo de manera que se satisfagan las siguientes condiciones: (a) la composición de silicato comprende sílice y un óxido metálico; (b) una relación molar de la sílice al óxido metálico en la composición de silicato varía de 1.1:1 a 5:1; (c) la adición del al menos un compuesto ácido se controla de manera que el pH final de la suspensión con pH ajustado varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 10; y (d) las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice comprenden un recubrimiento poroso que tiene un diámetro medio de poro que varía de 2 nm a 50 nm.

En la etapa (1) de preparación de la suspensión acuosa de carbonato, se puede usar cualquier partícula de carbonato de calcio conocida en la técnica relevante, incluidos los carbonatos de calcio en forma mineral en bruto. También se pueden usar mezclas de diferentes partículas de carbonato de calcio. En algunos casos, la etapa (1) se lleva a cabo utilizando un carbonato de calcio procesado, como un carbonato de calcio precipitado (PCC) o un carbonato de calcio molido (GCC). Puede usarse cualquier PCC o GCC conocido en la técnica, y también pueden usarse mezclas de diferentes PCC y/o diferentes GCC. Los PCC pueden producirse mediante cualquier proceso conocido, como un proceso a base de cal, un proceso a base de cal hidratada seca, un proceso a base de CaSO_4 o un proceso a base de CaCl_2 . En algunas realizaciones, la suspensión acuosa de carbonato se prepara usando un PCC a base de cal.

El polimorfismo de la partícula de carbonato de calcio puede incluir calcita, aragonita y vaterita. En algunas realizaciones, el polimorfismo de la partícula de carbonato de calcio se limita a la calcita. La morfología del cristal elemental de la partícula de carbonato de calcio puede incluir romboides (pseudoesféricos), escalenoedros, agujas y similares a flores, junto con varias otras morfologías que son mucho menos comunes. En algunas realizaciones, la morfología cristalina elemental de las partículas de carbonato de calcio se limita a romboides.

En la etapa (1) de preparación de la suspensión acuosa de carbonato, la concentración de la suspensión acuosa de carbonato puede variar de aproximadamente 10 g/L a aproximadamente 750 g/L. En ciertas realizaciones, la concentración de la suspensión de la suspensión acuosa de carbonato está limitada a un rango de aproximadamente 10-150 g/L, o de aproximadamente 75-250 g/L, o de aproximadamente 150-200 g/L, o de aproximadamente 100-250 g/L, o de aproximadamente 175-350 g/L, o de aproximadamente 200-475 g/L, o de aproximadamente 250-450 g/L.

La agregación de las partículas de carbonato de calcio en la suspensión acuosa de carbonato puede ser aleatoria o controlada. En algunas realizaciones, la etapa (1) de preparar la suspensión acuosa de carbonato se lleva a cabo de manera que las partículas de carbonato de calcio en la suspensión acuosa de carbonato se controlen para producir nanofibras que tienen longitudes que oscilan entre aproximadamente 20 nm y aproximadamente 1000 nm. En algunas realizaciones, las longitudes de las nanofibras de carbonato de calcio están limitadas a un intervalo de 40 nm a aproximadamente 500 nm. En algunas realizaciones, cuando la etapa (1) se controla para producir agregados de carbonato de calcio, el tamaño medio del agregado (D_{50} , medido por Sedigraph) puede variar desde aproximadamente 0.5 μm hasta aproximadamente 50 μm , medido usando difracción láser. En algunas realizaciones, la etapa (1) se controla de manera que el tamaño medio agregado de los agregados de carbonato de calcio se limite al rango de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 25 μm .

En la etapa (1) de preparación de la suspensión acuosa de carbonato, el área superficial BET de las partículas de carbonato de calcio puede variar desde aproximadamente 2 m^2/g a aproximadamente 200 m^2/g . En algunas realizaciones, la suspensión acuosa de carbonato se prepara de tal manera que el área superficial BET de las partículas de carbonato de calcio se limite al rango de aproximadamente 1 m^2/g a aproximadamente 80 m^2/g , o en otras realizaciones de aproximadamente 1 m^2/g hasta aproximadamente 25 m^2/g . Como se ilustra en la sección experimental que sigue, se descubrió que el uso de un proceso de esta divulgación puede conducir a un aumento significativo en el área superficial BET de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice en relación con el área superficial BET de las partículas de carbonato de calcio utilizadas para preparar la suspensión acuosa de carbonato. Las partículas de carbonato de calcio pueden ser mesoporosas o pueden no ser mesoporosas.

En la etapa (1) de preparación de la suspensión acuosa de carbonato, las partículas de carbonato de calcio pueden ser partículas de carbonato de calcio tratadas en la superficie. Los agentes modificadores de la superficie pueden incluir, a modo de ejemplo no limitativo, compuestos que contienen silicio tales como siliconas y silanos, poliácridatos, EDTA y otros agentes modificadores de la superficie conocidos en la técnica. Los agentes modificadores de superficie que contienen silicio pueden contener grupos funcionales adicionales tales como grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos amino, grupos arilo, grupos carbamato, grupos epoxi, grupos éster, grupos éter, grupos haluro, grupos heteroarilo, grupos sulfuro y/o disulfuro, grupos hidroxilo, grupo isocianato, grupos nitrilo, grupos iónicos (cargados) y mezclas de los mismos. Ejemplos de agentes de modificación de superficie adecuados son ácidos mono y policarbónicos, anhídridos de ácido correspondientes, cloruros de ácido, ésteres y amidas de ácido, alcoholes, haluros de alquilo, aminoácidos, iminas, nitrilos, isonitrilos, compuestos epoxi, mono y poliaminas, compuestos de dicarbonilo, silanos y compuestos metálicos. En algunas realizaciones, los agentes de modificación de superficie que contienen un grupo hidrófobo y/u oleófobo pueden incluir silanos, ácidos carbónicos, derivados del ácido carbónico como anhídridos de ácido y haluros de ácido, en particular cloruros de ácido, alcoholes, haluros de alquilo como cloruros de

alquilo, bromuros de alquilo y yoduros de alquilo, en los que el residuo alquilo puede estar sustituido en particular con flúor.

En la etapa (1) de preparación de la suspensión acuosa de carbonato, el medio acuoso puede incluir solo agua, o el medio acuoso puede incluir agua y un agente adicional tal como un dispersante. Los dispersantes adecuados pueden seleccionarse de materiales dispersantes convencionales comúnmente usados en el procesamiento de carbonatos de metales alcalinotérreos. Dichos dispersantes serán reconocidos por los expertos en esta técnica. Los dispersantes son generalmente sales solubles en agua capaces de suministrar especies aniónicas, que en sus cantidades efectivas pueden adsorberse en la superficie de las partículas de carbonato de metal alcalinotérreo y por tanto inhibir la agregación de las partículas. Las sales no solvatadas incluyen adecuadamente cationes de metales alcalinos, tales como sodio. Ejemplos de dispersantes adecuados también incluyen fosfatos condensados solubles en agua, por ejemplo, sales de polimetáfosfato (forma general de las sales de sodio: $(\text{NaPO}_3)_x$), tales como metafosfato de tetrasodio o el llamado "hexametáfosfato de sodio" (sal de Graham), sales solubles en agua de ácidos polisilícicos; polielectrolitos; sales de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico; o sales de polímeros de otros derivados del ácido acrílico, que tienen adecuadamente una masa molecular promedio en peso de menos de aproximadamente 20.000. En algunas realizaciones, la etapa (1) de preparar la suspensión acuosa de carbonato implica el uso de un medio acuoso que contiene hexametáfosfato de sodio y/o un poliacrilato de sodio, teniendo este último adecuadamente una masa molecular promedio en peso en el rango de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 10.000.

En algunas realizaciones, el proceso incluye una etapa adicional de añadir un dispersante a al menos una de la suspensión acuosa de carbonato, la suspensión de carbonato-silicato y la suspensión de pH ajustado. El dispersante añadido puede incluir uno o más dispersantes como se describió anteriormente. En algunos casos, el dispersante añadido se selecciona de un ácido orgánico, un compuesto de carbohidrato, una sal metálica y mezclas de los mismos.

En la etapa (1) de preparación de la suspensión acuosa de carbonato, las partículas de carbonato de calcio se pueden recubrir al menos parcialmente con un compuesto orgánico tal como, pero sin limitarse a, ácido cítrico o un azúcar. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las partículas de carbonato de calcio están al menos parcialmente recubiertas con un carbohidrato. En algunas realizaciones, las partículas de carbonato de calcio se recubren al menos parcialmente con un dispersante orgánico o agente quelante tal como, pero no limitándose a, hexametáfosfato de sodio.

En la etapa (2) de preparación de la suspensión de carbonato-silicato, la composición de silicato puede incluir un silicato de litio, un silicato de sodio, un silicato de potasio o diversas mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la composición de silicato puede ser una composición que contenga sílice (SiO_2) y un óxido de al menos un metal seleccionado entre un metal alcalino y un metal alcalinotérreo. Por ejemplo, el óxido metálico puede ser al menos un óxido metálico seleccionado Li_2O , Na_2O y K_2O . La relación molar de la sílice al óxido metálico en la composición de silicato puede variar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. En algunas realizaciones, la suspensión de carbonato-silicato se prepara usando una composición de silicato en donde la relación molar de la sílice al óxido metálico varía de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 4:1. La composición de silicato añadida a la suspensión acuosa de carbonato puede estar en fase líquida o en fase sólida. La composición de silicato puede estar en forma de una solución o suspensión de silicato que comprende agua, la sílice y el óxido metálico, en donde la concentración de la sílice en la solución o suspensión de silicato varía de aproximadamente 0.5 mol/L a aproximadamente 10 mol/L. En algunas realizaciones, la concentración de la solución o suspensión de silicato varía de aproximadamente 1.0 mol/L a aproximadamente 1.5 mol/L.

En la etapa (2) de preparación de la suspensión de carbonato-silicato, la composición de silicato puede estar en forma de una composición líquida de sílice y óxido de sodio (Na_2O) en donde la composición líquida tiene una densidad que varía de aproximadamente 1.2 kg/m³ a aproximadamente 2.0 kg/m³, o puede estar en forma de una composición sólida de sílice y óxido de sodio en donde la composición sólida tiene una densidad que varía de aproximadamente 0.4 kg/m³ a aproximadamente 1.6 kg/m³, o puede estar en la forma de una composición sólida de sílice y óxido de litio (Li_2O) en donde la composición sólida tiene una densidad que varía de aproximadamente 1.1 kg/m³ a aproximadamente 1.5 kg/m³, o puede estar en forma de una composición sólida de sílice y potasio óxido (K_2O) en donde la composición sólida tiene una densidad que varía de aproximadamente 1.1 kg/m³ a aproximadamente 1.5 kg/m³. En algunas realizaciones, la composición de sílice contiene sílice y óxido de sodio y tiene una densidad que varía de aproximadamente 1.3 kg/m³ a aproximadamente 1.5 kg/m³.

En la etapa (2) de preparar la suspensión de carbonato-silicato, la composición de silicato puede ser una composición de silicato de sodio que contiene 15-35% en peso de sílice y 5-35% en peso de óxido de sodio, o puede ser una composición de silicato de litio que contiene 15-35% en peso de sílice y 1-10% en peso de óxido de litio, o puede ser una composición de silicato de potasio que contiene 15-35% en peso de sílice y 5-20% en peso de óxido de potasio. En algunas realizaciones, la composición de sílice se limita a una composición de silicato de sodio que contiene 25-30% en peso de sílice y 5-10% en peso de óxido de sodio.

En la etapa (2) de preparación de la suspensión de carbonato-silicato, la relación molar de carbonato de calcio a sílice en la suspensión de carbonato-silicato puede oscilar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 100:1. En

algunas realizaciones, la relación molar de carbonato de calcio a sílice en la suspensión de carbonato-silicato está limitada a un intervalo de aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 5: 1.

En la etapa (2) de preparación de la suspensión de carbonato-silicato, la adición de la composición de sílice a la suspensión acuosa de carbonato puede ocurrir de manera que la temperatura de la suspensión acuosa de carbonato se controle para que oscile entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 95°C. En algunas realizaciones, la temperatura de la suspensión acuosa de carbonato durante la etapa de adición se controla para que oscile entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 25°C. Durante la etapa de adición (2), la composición de silicato puede agregarse continuamente o puede agregarse gota a gota. En algunas realizaciones, la composición de silicato se añade a la suspensión acuosa de carbonato a una tasa de adición que varía de aproximadamente 1.7 a aproximadamente 255 o de aproximadamente 8.5 a aproximadamente 25.5 (mol de silicato por minuto) por kilolitro de la suspensión acuosa de carbonato. Durante la adición de la composición de silicato a la suspensión acuosa de carbonato, la suspensión acuosa de carbonato se puede agitar a una tasa de hasta 1.000 rpm. En algunas realizaciones, la tasa de agitación puede limitarse a un intervalo de aproximadamente 600 rpm a aproximadamente 800 rpm. En algunas realizaciones, el modo de adición puede alterarse de modo que la suspensión acuosa de carbonato se añada a la composición de silicato.

En la etapa (3) de reducir el pH de la suspensión de carbonato-silicato, el compuesto ácido puede ser un ácido fuerte como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido bromhídrico o ácido yodhídrico, así como otros ácidos fuertes. ácidos conocidos en la técnica, o un ácido débil tal como ácido carboxílico, ácido fosfórico, ácido bórico o ácido fluorhídrico, así como otros ácidos débiles conocidos en la técnica. En algunas realizaciones, el compuesto ácido es ácido clorhídrico, que se puede usar en forma gaseosa y se puede usar como solución acuosa o no acuosa. Una concentración de solución de ácido clorhídrico usada como compuesto ácido puede variar de aproximadamente 0.1 M a 12 M (es decir, HCl acuoso concentrado). En algunas realizaciones, el compuesto ácido comprende un ácido que tiene un pKa de menos de 2.

En la etapa (3) de reducir el pH de la suspensión de carbonato-silicato, el compuesto ácido puede ser un ácido orgánico que tiene un pKa igual o superior a 2. Por ejemplo, en algunas realizaciones el compuesto ácido comprende en al menos un ácido carboxílico orgánico soluble en agua seleccionado de un ácido monocarboxílico, un ácido dicarboxílico, un ácido tricarboxílico y sus sales. El compuesto ácido puede comprender un ácido hidroxicarboxílico soluble en agua o una sal del mismo. Por ejemplo, el compuesto ácido puede comprender al menos un ácido orgánico seleccionado entre ácido fórmico, ácido glioxílico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido malónico, ácido 3-hidroxipropanoico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido oxaloacético, ácido 3-butenico, ácido crotónico, ácido metilmalónico, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido dihidroxitartárico, ácido butanoico, ácido 3-hidroxibutanoico, ácido 4-hidroxibutanoico, ácido 1,1-ciclopropano dicarboxílico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido dimetilmalónico, ácido glutárico, ácido metilsuccínico, ácido pentanoico, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido 3-metilglutárico, ácido hexanoico y sales de los mismos.

En la etapa (3) de reducir el pH de la suspensión de carbonato-silicato, el compuesto ácido puede ser un ácido orgánico alifático y/o aromático C₂-C₃₀ soluble en agua, en donde los ácidos alifáticos pueden estar completamente saturados o estar insaturado. El compuesto ácido puede incluir sales o mezclas de ácidos libres y sales. En algunas realizaciones, el compuesto ácido puede incluir un ácido polimérico, tal como ácidos poliméricos preparados a partir de monómeros carboxílicos etilénicamente insaturados que incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico. Estos polímeros pueden tener pesos moleculares medios en peso de menos de aproximadamente 1.000.000 o menos de 50.000, según se determina mediante técnicas de dispersión de luz.

En algunas realizaciones, el compuesto ácido se selecciona de ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido hexametafosfórico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido sulfuroso, ácido acético, ácido bórico, ácido gálico, ácido glutárico, ácido benzoico, ácido oxibenzoico, ácido salicílico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido fluorobórico y mezclas de los mismos. Las mezclas de estos ácidos, así como de otros ácidos descritos anteriormente, se pueden combinar con el uso de dióxido de carbono durante la etapa (3) de reducción del pH de la suspensión de carbonato-silicato. En algunas realizaciones, al menos un ácido regulador puede servir como compuesto ácido, o puede incluirse como componente del compuesto ácido. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el compuesto ácido incluye ácido cítrico como un ácido regulador débil.

En la etapa (3) de reducir el pH de la suspensión de carbonato-silicato, la adición del compuesto ácido a la suspensión de carbonato-silicato puede ocurrir de manera que la temperatura de la suspensión de carbonato-silicato varía de aproximadamente 15°C. hasta aproximadamente 95°C. En algunas realizaciones, la temperatura de la suspensión de carbonato-silicato durante la adición del compuesto ácido se controla para que oscile entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 25°C. La suspensión de carbonato-silicato se puede agitar durante la adición del compuesto ácido, de modo que la tasa de agitación sea menor o igual a 1.000 rpm. En algunas realizaciones, la tasa de agitación de la suspensión de carbonato-silicato durante la adición del compuesto ácido se controla para que oscile entre aproximadamente 600 rpm y aproximadamente 800 rpm. El compuesto ácido se puede añadir de forma continua o mediante adición gota a gota, en donde la tasa de adición gota a gota puede variar de aproximadamente 1.7 a aproximadamente 255 o de aproximadamente 8.5 a aproximadamente 25.5 (mol de compuesto ácido por minuto) por kilolitro de suspensión de carbonato-silicato. La tasa de adición del compuesto ácido, la tasa de agitación de la

suspensión de carbonato-silicato y la temperatura de la suspensión de carbonato-silicato pueden controlarse para prevenir o minimizar la gelificación durante el paso (3) de reducción del pH de la suspensión de carbonato-silicato.

En la etapa (3) de reducir el pH de la suspensión de carbonato-silicato, la cantidad del compuesto ácido puede controlarse de modo que la relación molar del carbonato de calcio a los grupos ácidos en el compuesto ácido varíe de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, la relación molar del carbonato de calcio al compuesto ácido está limitada al intervalo de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 4:1.

En la etapa (3) de reducir el pH de la suspensión de carbonato-silicato, el pH final de la suspensión de pH ajustado puede variar de aproximadamente 7 a aproximadamente 9, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 7.5. En algunas realizaciones, el pH final de la suspensión con pH ajustado es aproximadamente 7.

El proceso de formación de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice puede incluir una etapa adicional de envejecimiento de la suspensión con pH ajustado durante un período que varía de 1 a 150 minutos. En algunas realizaciones, el envejecimiento de la suspensión con pH ajustado se produce a una temperatura que varía de 15°C a 95°C y puede ocurrir con la agitación de la suspensión con pH ajustado a una tasa que varía de aproximadamente 1 rpm a aproximadamente 1000 rpm. En algunas realizaciones, el envejecimiento de la suspensión con pH ajustado se controla de manera que la temperatura de la suspensión con pH ajustado varía entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 80°C. El envejecimiento de la suspensión con pH ajustado puede ocurrir durante un período que varía de 1 min a aproximadamente 150 minutos, en donde algunas realizaciones están limitadas de manera que el período de envejecimiento varía de aproximadamente 90 minutos a aproximadamente 120 minutos.

La etapa (4) de aislar las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice puede incluir las etapas de filtrar, lavar, secar y/o moler las partículas de carbonato recubiertas con sílice, pero no se limita a estas etapas. En algunas realizaciones, el lavado de las partículas de carbonato recubiertas con sílice incluye al menos uno de (i) lavar una torta de filtración de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice con un líquido de lavado, y (ii) dispersar las partículas de carbonato recubiertas con sílice en el líquido de lavado, y luego filtrar las partículas de carbonato recubiertas de sílice del líquido de lavado. El líquido de lavado contiene agua y opcionalmente un dispersante y/o detergente. En algunas realizaciones, la realización de los pasos (i) y/o (ii) anteriores puede conducir a la formación de partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice que tienen características mejoradas con respecto a las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice no obtenidas al realizar los pasos (i) y/o (ii) anterior. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la realización de las etapas (i) y/o (ii) puede aumentar el área superficial BET de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice, o puede aumentar la mesoporosidad de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice. En algunas realizaciones, al menos uno de los pasos (i) y (ii) se puede realizar al menos dos veces.

En la etapa (4) de aislar las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice, el secado puede tener lugar a una temperatura que varía de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C. En algunas realizaciones, el secado se produce a una temperatura que varía de aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C. La molienda de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice se puede llevar a cabo utilizando un molino de púas, un molino de martillos o un molino clasificador.

Algunas realizaciones de la presente divulgación se refieren a partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice obtenidas mediante el proceso descrito anteriormente. Una partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice de la presente divulgación puede incluir un núcleo de carbonato de calcio al menos parcialmente cubierto con un recubrimiento de sílice, en donde se satisface al menos una de las siguientes características: (a) un área superficial BET de la partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice varía de aproximadamente 30 m²/g a aproximadamente 200 m²/g; (b) una relación del área superficial BET de la partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice sobre un área superficial BET de un precursor de partículas de carbonato de calcio del núcleo de carbonato de calcio varía de aproximadamente 1.1:1 a aproximadamente 80:1; y (c) un diámetro medio de poro del recubrimiento de sílice varía de 2 nm a 50 nm. En algunas realizaciones, el área superficial BET de la partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice varía de aproximadamente 50 m²/g a aproximadamente 80 m²/g. El tamaño medio de los poros de la partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice puede oscilar entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 20 nm, y la relación (b) puede variar entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 6:1.

Algunas realizaciones de la presente divulgación se refieren a un artículo o composición que contiene partículas de carbonato recubiertas con sílice obtenidas mediante el proceso descrito anteriormente. El artículo o composición puede ser un producto de papel, un adhesivo, un sellador, un polímero, un cosmético, una tiza, una pintura, un agente de sorción, una composición dental o un agente antiaglomerante, solo por nombrar algunas aplicaciones. Las aplicaciones de las partículas de carbonato recubiertas de sílice también pueden incluir materiales de purificación de agua, materiales de tratamiento de lodos de agua, agentes portadores para aplicaciones cosméticas o agrícolas, composiciones orales y agentes de control de olores, solo por nombrar algunos. Las realizaciones de la presente divulgación también incluyen esferas de sílice huecas obtenidas tratando las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice con una composición ácida.

Realizaciones

La realización [1] de la presente divulgación se refiere a un proceso, que comprende: preparar una suspensión acuosa de carbonato que comprende partículas de carbonato de calcio; añadir al menos una composición de silicato a la suspensión acuosa de carbonato para obtener una suspensión de carbonato-silicato; disminuir el pH de la suspensión de carbonato-silicato añadiendo al menos un compuesto ácido para obtener una suspensión de pH ajustado que comprende partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice; y aislar las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice, en donde: la composición de silicato comprende una sílice y un óxido metálico; una relación molar de la sílice al óxido metálico en la composición de silicato varía de 1.1:1 a 5:1; la adición del al menos un compuesto ácido se controla de modo que el pH final de la suspensión con pH ajustado varíe de aproximadamente 7 a aproximadamente 10; y las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice comprenden un recubrimiento poroso que tiene un diámetro medio de poro que varía de 2 nm a 50 nm.

La realización [2] de la presente divulgación se refiere al proceso de la realización [1], en donde las partículas de carbonato de calcio se seleccionan del grupo que consiste en partículas de carbonato de calcio precipitadas, partículas de carbonato de calcio molidas, partículas de carbonato de calcio de desecho y mezclas de los mismos.

La realización [3] de la presente divulgación se refiere al proceso de la realización [1] o [2], en donde las partículas de carbonato de calcio se recubren al menos parcialmente con un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo hidroxilo.

La realización [4] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[3], que comprende además la adición de un dispersante a al menos uno de: el carbonato acuoso; la suspensión de carbonato-silicato; y la suspensión con pH ajustado.

La realización [5] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[4], en donde: la composición de silicato comprende la sílice y un óxido de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino y un metal alcalinotérreo; una relación molar de la sílice al óxido metálico varía de 1.1:1 a 5:1; y una relación molar de la sílice al carbonato de calcio en la suspensión de carbonato-silicato varía de 1:1 a 1:100.

La realización [6] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[5], en donde el compuesto ácido comprende al menos uno de: un ácido orgánico que tiene un pKa igual o superior a 2; y una composición ácida que comprende un ácido que tiene un pKa de menos de 2.

La realización [7] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[6], en donde el compuesto ácido comprende un ácido hidroxicarboxílico soluble en agua o una sal del mismo.

La realización [8] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[7], en donde el compuesto ácido comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido glioxílico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido malónico, ácido 3-hidroxipropanoico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido oxaloacético, ácido 3-butenico, ácido crotonico, ácido metilmalónico, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido dihidroxitartárico, ácido butanoico, ácido 3-hidroxibutanoico, ácido 4-hidroxibutanoico, ácido 1,1-ciclopropanodicarboxílico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido dimetilmalónico, ácido glutárico, ácido metilsuccínico, ácido pentanoico, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido 3-metilglutárico, hexanoico ácido y sales del mismo.

La realización [9] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[8], en donde la adición de al menos un compuesto ácido a la suspensión de carbonato-silicato se controla de manera que el pH final de la suspensión con pH ajustado varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 7.5.

La realización [10] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[9], que comprende además: envejecimiento de la suspensión de carbonato-silicato al menos parcialmente neutralizada a una temperatura que varía de 15°C a 95°C durante un período que varía de 10 minutos a 120 minutos.

La realización [11] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[10], en donde el aislamiento comprende filtrar, lavar, secar y moler las partículas de carbonato recubiertas con sílice.

La realización [12] de la presente divulgación se refiere al proceso de las realizaciones [1]-[11], en donde: el aislamiento comprende filtrar, lavar, secar y moler las partículas de carbonato recubiertas de sílice, de modo que el lavado comprende en al menos uno de (i) lavar una torta de filtrado de las partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice con un líquido de lavado, y (ii) dispersar las partículas de carbonato recubiertas de sílice en el líquido de lavado, filtrar las partículas de carbonato recubiertas de sílice del líquido de lavado; y el líquido de lavado comprende agua y opcionalmente un dispersante o detergente.

La realización [13] de la presente divulgación se refiere a una partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice obtenida mediante un proceso de las Realizaciones [1]-[12], en donde la partícula recubierta con sílice comprende un núcleo de carbonato de calcio al menos parcialmente cubierto con un recubrimiento de sílice, y en donde: un área superficial BET de la partícula de recubrimiento de sílice varía de 30 m²/g a 200 m²/g; una relación del área superficial

BET de la partícula recubierta de sílice sobre un área superficial BET de un precursor de partículas de carbonato de calcio del núcleo de carbonato de calcio varía de 1:1 a 10:1; y un diámetro medio de poro del recubrimiento de sílice varía de 2 nm a 50 nm.

La realización [14] se refiere a un artículo o composición que comprende la partícula de carbonato recubierta con sílice de la realización [13], en donde el artículo o composición se selecciona del grupo que consiste en un producto de papel, un sellador, un polímero, un cosmético, una tiza, una pintura, un agente de sorción, una composición dental y un agente antiaglomerante.

La realización [15] se refiere a una esfera hueca de sílice obtenida poniendo en contacto la partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice de la realización [13] con una composición ácida.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan sólo con fines ilustrativos y de ninguna manera limitan el alcance de la presente divulgación. Las realizaciones de la presente divulgación pueden emplear el uso de componentes diferentes o adicionales en comparación con los materiales ilustrados a continuación, tales como otras partículas de carbonato de calcio, compuestos a base de silicato, ácidos y dispersantes, así como componentes y aditivos adicionales. Las realizaciones de la presente divulgación también pueden emplear el uso de condiciones de proceso diferentes a las condiciones ilustradas a continuación para la preparación de partículas de carbonato recubiertas con sílice.

Resumen del estudio

En los ejemplos ilustrados a continuación, se prepararon partículas de carbonato recubiertas con sílice usando diferentes condiciones de proceso con el fin de identificar factores que pueden usarse para controlar y mejorar el área superficial, la mesoporosidad y la resistencia a los ácidos del recubrimiento de sílice. Los estudios comparativos siguientes ilustran que los procesos de la presente divulgación pueden producir partículas de carbonato recubiertas con sílice en donde el área superficial y la mesoporosidad del recubrimiento de sílice aumentan en relación con el área superficial y la mesoporosidad del núcleo de partículas de carbonato de calcio. Los estudios de comparación también demuestran que la magnitud del aumento en el área superficial y la proporción de mesoporosidad se pueden controlar dependiendo de la identidad del ácido y el dispersante opcional durante el proceso de recubrimiento.

Materiales

Se utilizaron muestras comerciales de carbonato de calcio precipitado (PCC) que incluían Socal® 31 y Socal®92G (ambos suministrados por Imerys PCC France). También se analizaron muestras de residuos de PCC suministradas por Tate & Lyle y obtenidas de un proceso de refinado de azúcar (sacarosa). También se utilizaron muestras comerciales de carbonato de calcio molido (GCC) que incluía ImerCarb 3L, ImerCarb 5L e IntraCarb 60 en suspensión (todos suministrados por Imerys Performance Materials). Se obtuvo un silicato de sodio líquido ($\text{Na}_2\text{O} + \sim 4 \text{ SiO}_2$) (densidad = 1.35) de Sigma-Aldrich, y contenía 7.5 - 8.5% en peso de Na_2O y 25.5 - 28.5% en peso de SiO_2 . El ácido clorhídrico concentrado (grado reactivo ACS, 37%) se obtuvo de Sigma-Aldrich. El ácido cítrico (reactivo ACS, $\geq 99.5\%$) se obtuvo de Sigma-Aldrich. Se obtuvo hexametáfosfato de sodio (cristalino, malla + 200, 96%) de Sigma-Aldrich. Se utilizó agua desionizada para preparar todas las dispersiones que se describen a continuación.

Proceso de recubrimiento

El proceso de recubrimiento utilizado para preparar las partículas de carbonato recubiertas de sílice del Ejemplo 1 se ilustra a continuación con referencia a la Tabla 1. Los procesos de los Ejemplos 2-6 se realizaron de una manera idéntica al Ejemplo 1, excepto que las condiciones se modificaron como se especifica en las Tablas 2 y 3.

Tabla 1 Condiciones de proceso para partículas recubiertas de sílice frente a PCC de referencia

Ejemplo de identificación	Base PCC	Conc. de suspensión de PCC. (g/L)	Relación molar de PCC: SiO_2	Fuente de ácido	PH final	Tiempo de envejecimiento (min)
Muestra de referencia 1	Socal® 31	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Ejemplo 1	Socal® 31	150	3:1	HCl	7	120

Se preparó una suspensión acuosa de carbonato añadiendo 90 gramos de Socal® 31 a 600 ml de agua desionizada (150 g/L) en un vaso de precipitados de 1 L y agitando mecánicamente la mezcla resultante durante aproximadamente 5 minutos a temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$). A la suspensión acuosa de carbonato en agitación a temperatura ambiente se le añadió gota a gota ($\sim 10 \text{ mL/min}$) una solución acuosa de silicato de sodio ($\sim 1:4 \text{ Na}_2\text{O/SiO}_2$) de modo que la relación molar resultante de carbonato de calcio a sílice en el carbonato resultante la suspensión de silicato fue 3:1. A la suspensión de carbonato-silicato con agitación mecánica vigorosa a temperatura ambiente se añadió luego,

mediante adición gota a gota, ácido clorhídrico concentrado hasta que el pH de la suspensión resultante alcanzó un pH estable de 7. La tasa de adición gota a gota del ácido clorhídrico se ajustó de manera que como para prevenir la formación de un gel viscoso (especialmente entre pH de 7 y 8). La suspensión resultante se calentó luego a 80°C bajo fuerte agitación mecánica durante un período de envejecimiento de 120 minutos, y la suspensión de producto resultante se filtró a través de un embudo Büchner con ayuda de vacío para obtener una torta de filtración inicial de partículas de carbonato recubiertas con sílice. La torta de filtración inicial se lavó con agua desionizada y luego se volvió a dispersar en 500 ml de agua desionizada y se volvió a filtrar a través de un embudo Büchner, realizando este proceso dos veces, para obtener una torta de filtración final. La torta de filtración final se secó luego en un horno a 120°C durante 12 horas y se molió con un molino de martillos para obtener las partículas de carbonato recubiertas con sílice del Ejemplo 1.

Se prepararon cubiertas de sílice acidificando una dispersión acuosa agitada mecánicamente de las partículas de carbonato recubiertas con sílice del Ejemplo 1 a un pH de 4 usando ácido clorhídrico y dejando que la dispersión acidificada se agitara durante 1 hora. Después de este período, la dispersión acuosa resultante se filtró a través de un embudo Büchner con asistencia de vacío para obtener una torta de filtración de cubiertas de sílice, que luego se lavaron con agua desionizada, se volvieron a filtrar y se secaron en un horno a 120°C durante 12 horas.

El efecto del recubrimiento de sílice en el área de la superficie y la distribución del tamaño de poro BJH de las partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice

Como se usa en el presente documento, "área superficial BET" se refiere al área de la superficie de las partículas del material de carbonato de calcio en partículas con respecto a la unidad de masa, determinada de acuerdo con el método BET por la cantidad de nitrógeno adsorbido sobre la superficie de las partículas para formar una capa monomolecular que cubra completamente la superficie (medición según el método BET, norma AFNOR X11-621 y 622 o ISO 9277). En ciertas realizaciones, el área de la superficie BET se determina de acuerdo con ISO 9277 o cualquier método equivalente al mismo.

Como se muestra en la Figura 1, el área de superficie BET de las partículas de carbonato recubiertas de sílice del Ejemplo 1 (40.7 m²/g) fue más del doble del área de superficie BET de las partículas del núcleo de PCC (Muestra de referencia 1) (19.7 mm²/gramo). Por lo tanto, se demuestra que un proceso de recubrimiento de la presente divulgación produce un recubrimiento de sílice que tiene un área superficial significativamente mayor en comparación con el área superficial de la partícula del núcleo de carbonato de calcio.

Se midieron los tamaños de poro de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) de las partículas de PCC de partida (Muestra de referencia 1) y las partículas de carbonato recubiertas con sílice del Ejemplo 1 usando el modelo BJH. El modelo BJH se deriva de la misma isoterma de adsorción de N₂ que se utiliza en los cálculos de área de superficie BET (medición según el método BET, estándar AFNOR X11-6212 y 622 o ISO 9277). El modelo BJH se describe en Barrett et al., Am. Chem. Soc., 73 (1951), páginas 373-380, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. Un Micromeritics TRISTAR 3000 y Micromeritics VACPREP 061 pueden, por ejemplo, usarse. Las muestras pueden, por ejemplo, desgasificarse en un horno durante la noche a 105°C, seguido de 180°C durante 30 minutos bajo flujo de nitrógeno y enfriar durante 30 minutos bajo flujo de nitrógeno. La isoterma se puede medir, por ejemplo, para presiones relativas P/Po que oscilan entre 0.05 y 0.98. El tamaño medio de los poros se refiere al diámetro de los poros. El volumen poroso es acumulativo y obtenido por BJH en la rama de desorción para tamaños de poro entre 1.7 y 50 nm. Los volúmenes de poros medidos frente a los diámetros de poros se muestran en la Figura 2.

Como se muestra en la Figura 2, las partículas de carbonato recubiertas de sílice del Ejemplo 1 exhibieron una mesoporosidad sustancialmente mayor en comparación con las partículas de PCC de partida de la Muestra de referencia 1. Mientras que las partículas de PCC de partida de la Muestra de referencia 1 no exhibieron un pico máximo en el rango mesoporoso de 2-50 nm a lo largo del eje horizontal en la Figura 2, las partículas de carbonato recubiertas con sílice del Ejemplo 1 exhibieron un pico máximo a aproximadamente 15 nm. Por lo tanto, se demuestra que un proceso de recubrimiento de la presente divulgación produce un recubrimiento de sílice que tiene un grado significativamente mayor de mesoporosidad en comparación con la mesoporosidad de la partícula del núcleo de carbonato de calcio.

Como se muestra en las Figuras 3(a) a 3(d), las partículas de PCC de partida (Muestra de referencia 1), las partículas de carbonato recubiertas de sílice del Ejemplo 1 y las cubiertas de sílice del Ejemplo 1 se obtuvieron imágenes usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) a niveles de aumento de 25 kV y 50 kV. Estas imágenes muestran que el proceso de recubrimiento del Ejemplo 1 recubrió eficazmente las partículas de PCC con un recubrimiento de sílice suficientemente robusto para resistir la eliminación ácida del carbonato de calcio para producir cubiertas de sílice que mantienen la forma original de las partículas de PCC iniciales.

Como se muestra en las Figuras 4(a) a 4(f), las partículas de PCC de partida (Muestra de referencia 1) y las partículas de carbonato recubiertas de sílice del Ejemplo 1 se obtuvieron imágenes usando un SEM a un nivel de aumento de 25 kV, y estas muestras también se obtuvieron mediante el uso de mapas de rayos X de dispersión de energía (EDX) que muestran distribuciones elementales de Ca y Si. Estas imágenes muestran que el proceso de recubrimiento del Ejemplo 1 recubrió eficazmente las partículas de PCC con un recubrimiento de sílice que se distribuyó homogéneamente sobre la superficie de las partículas de PCC.

El efecto de la fuente de ácido en el área de la superficie, la distribución del tamaño de los poros de BJH y la resistencia a los ácidos de las partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice

- 5 Se emprendió otro estudio para explorar el efecto que la fuente de ácido utilizada durante el proceso de recubrimiento de sílice tiene sobre el área superficial, la distribución del tamaño de poro de BJH y la resistencia a los ácidos de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice resultantes. La Tabla 2 resume los parámetros del proceso para este estudio, en donde se usaron las fuentes ácidas de ácido clorhídrico, dióxido de carbono y ácido cítrico en los Ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente.

Tabla 2 Condiciones de proceso que utilizan diferentes fuentes de ácido

Ejemplo de identificación	Base PCC	Conc. de suspensión de PCC. (g/L)	Contenido de PCC: SiO ₂	Fuente de ácido	pH final	Tiempo de envejecimiento (min)
Muestra de referencia 1	Socal® 31	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Ejemplo 1	Socal® 31	150	3:1	HCl	7	120
Ejemplo 2	Socal® 31	150	3:1	CO ₂	7	120
Ejemplo 3	Socal® 31	150	3:1	Ácido cítrico	7	120

- 10 Este estudio mostró que el uso del ácido orgánico débil (pKa más alto) del Ejemplo 3 (ácido cítrico) aumenta profundamente el área superficial y la mesoporosidad de las partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice resultantes, en comparación con el uso de ácido mineral fuerte (bajo pKa) del Ejemplo 1 (ácido clorhídrico) y el ácido muy débil del Ejemplo 2 (dióxido de carbono).

- 15 Como se muestra en la Figura 5, el área superficial BET de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice del Ejemplo 3 (ácido cítrico) (~75 m²/g) fue mucho mayor que las áreas superficiales BET de las partículas recubiertas con sílice de Ejemplo 1 (ácido clorhídrico) (~40 m²/g) y Ejemplo 2 (dióxido de carbono) (~25 m²/g). El aumento en el área de superficie BET para el ácido cítrico es aún más pronunciado para las cubiertas de sílice correspondientes, como se muestra en la Figura 5. De estos datos experimentales se desprende claramente que el ácido cítrico es una
20 las partículas de PCC de partida de la muestra de referencia 1. Como se describe en el estudio a continuación, se encontró que el área de superficie de una partícula de carbonato de calcio recubierta de sílice formada con ácido clorhídrico puede aumentarse incluyendo un dispersante durante la formación de el recubrimiento de sílice.

- 25 Como se muestra en la Figura 6, se observó una tendencia similar con respecto a la mesoporosidad de las partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice de los Ejemplos 1, 2 y 3. El uso de ácido cítrico como fuente de ácido durante la formación del recubrimiento de sílice resultó en una profunda mejora en la mesoporosidad. La distribución del tamaño de poro de BJH para el Ejemplo 3 (ácido cítrico) muestra un pico máximo agudo a aproximadamente 12 nm, mientras que las distribuciones de tamaño de poro para las partículas recubiertas de sílice del Ejemplo 1 (ácido clorhídrico) y el Ejemplo 2 (dióxido de carbono) no mostraron un pico máximo agudo.

- 30 Sin limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la profunda mejora en la mesoporosidad que ocurrió con el ácido cítrico que se usó en el Ejemplo 3 puede ser causada por una interacción entre el ácido cítrico y la superficie de carbonato de las partículas de PCC, en donde el citrato unido puede interactuar además con el silicato y, por lo tanto, actuar como un espaciador o molde que conduce a la generación de mesoporos.

- 35 Como se muestra en la Figura 7, cuando las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice de los Ejemplos 1, 2 y 3 se sometieron a la prueba de resistencia al ácido descrita anteriormente, la tasa de aumento del pH fue ligeramente menor para las partículas recubiertas con sílice de Ejemplo 1 (ácido clorhídrico) comparado con la tasa de aumento para las partículas recubiertas de sílice de los Ejemplos 2 (dióxido de carbono) y el Ejemplo 3 (ácido cítrico). Esto parece mostrar que el recubrimiento de sílice formado en presencia de ácido clorhídrico tiene una mayor cobertura sobre el núcleo de PCC en comparación con los recubrimientos de sílice formados en presencia de los otros ácidos. La Figura 7 también incluye los datos de resistencia a los ácidos para las partículas de PCC de partida de la
40 Muestra de referencia 1. La tasa de aumento del pH fue significativamente mayor para la Muestra de referencia 1 en comparación con las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice de los Ejemplos 1, 2 y 3.

- 45 Como se muestra en las Figuras 8(a) a 8(f), de las partículas recubiertas de sílice de los Ejemplos 1, 2 y 3 se obtuvieron imágenes usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) a niveles de aumento de 25 kV y 50 kV. Las imágenes de las Figuras 8(e) y 8(f) parecen mostrar la presencia de partículas laminares entremezcladas en el recubrimiento de sílice del Ejemplo 3 (ácido cítrico), que no están presentes en los recubrimientos de sílice del Ejemplo 1 (ácido

clorhídrico) y Ejemplo 2 (dióxido de carbono). Sin limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que estas partículas laminares pueden estar compuestas por compuestos de citrato formados por la interacción del ácido cítrico con el carbonato de calcio de la partícula PCC y/o por la interacción del citrato resultante con silicatos.

El efecto del dispersante en el área de la superficie, la distribución del tamaño de los poros de BJH y la resistencia a los ácidos de las partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice

Se emprendió otro estudio para explorar el efecto que tiene la presencia de dispersante durante el proceso de recubrimiento de sílice sobre el área superficial, la distribución del tamaño de poro de BJH y la resistencia a los ácidos de las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice resultantes. La Tabla 3 resume los parámetros del proceso para este estudio, en donde se prepararon partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice utilizando ácido clorhídrico y ácido cítrico con y sin el dispersante hexametáfosfato de sodio ((NaPO₃)₆).

Este estudio mostró que realizar el proceso de recubrimiento de sílice en presencia de un dispersante aumenta profundamente el área superficial y la mesoporosidad del recubrimiento de sílice cuando se usa ácido clorhídrico como fuente de ácido, pero no aumenta el área superficial y la mesoporosidad del recubrimiento de sílice cuando se utiliza ácido cítrico como fuente de ácido. La presencia del dispersante parece mejorar la resistencia a los ácidos de las partículas recubiertas de sílice cuando se usa ácido clorhídrico o ácido cítrico como fuente de ácido.

Tabla 3. Condiciones del proceso usando diferentes ácidos con/sin dispersante

Identificación de la muestra	Base PCC	Conc. de suspensión PCC (g/L)	Contenido de PCC: SiO ₂	Fuente de ácido	Dispersante	PH final	Tiempo de envejecimiento (min)
Muestra de referencia 1	Socal® 31	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Ejemplo 1	Socal® 31	150 g/L	3:1	HCl	ninguna	7	120
Ejemplo 4	Socal® 31	150 g/L	3:1	HCl	(NaPO ₃) ₆	7	120
Ejemplo 5	Socal® 31	150 g/L	3:1	Ácido cítrico	ninguno	7	120
Ejemplo 6	Socal® 31	150 g/L	3:1	Ácido cítrico	(NaPO ₃) ₆	7	120

Como se muestra en la Figura 9, el área de superficie BET de las partículas recubiertas de sílice del Ejemplo 4 [HCl + (NaPO₃)₆] (68.4 m²/g) fue significativamente mayor que el área de superficie BET de las partículas recubiertas de sílice del Ejemplo 1 [HCl] (40.7 m²/g), que indica que la presencia del dispersante hexametáfosfato de sodio aumenta enormemente el área superficial del recubrimiento de sílice cuando se usa ácido clorhídrico como fuente de ácido. Por el contrario, el área superficial BET de las partículas recubiertas de sílice del Ejemplo 6 [ácido cítrico + (NaPO₃)₆] (62.9 m²/g) fue menor que el área superficial BET de las partículas recubiertas de sílice del Ejemplo 5 [ácido cítrico] (75.4 m²/g), lo que indica que la presencia del dispersante hexametáfosfato de sodio reduce realmente el área superficial del recubrimiento de sílice cuando se usa ácido cítrico como fuente de ácido.

Como se muestra en la Figura 10, las partículas recubiertas de sílice del Ejemplo 4 [HCl + (NaPO₃)₆] exhibieron una distribución mucho más aguda de mesoporosidad en comparación con las partículas recubiertas de sílice del Ejemplo 1 [HCl], lo que indica que la presencia del dispersante hexametáfosfato de sodio aumenta en gran medida la mesoporosidad del recubrimiento de sílice cuando se usa ácido clorhídrico como fuente de ácido.

Como se muestra en las Figuras 11(a) a 11(d), las partículas recubiertas de sílice de los Ejemplos 1, 4, 5 y 6 se obtuvieron imágenes usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) a niveles de aumento de 50 kV. Las imágenes de las Figuras 11(c) y 11(d) parecen mostrar la presencia de partículas laminares entremezcladas en el recubrimiento de sílice del Ejemplo 5 [ácido cítrico] y del Ejemplo 6 [ácido cítrico + (NaPO₃)₆]. Es de destacar que parece que existen menos de estas partículas laminares en la imagen de la Figura 11(d), correspondiente al Ejemplo 6 [ácido cítrico + (NaPO₃)₆]. Sin limitarse a ninguna teoría en particular, se teoriza que la presencia del dispersante hexametáfosfato de sodio puede causar la reducción observada en el área superficial BET para el Ejemplo 6 al reducir la formación de los compuestos de citrato formados por la interacción del ácido cítrico con el carbonato de calcio de la partícula de PCC y o por la interacción del citrato resultante con silicatos.

Como se muestra en la Figura 12, cuando las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice de los Ejemplos 1 y 4-6 se sometieron a la prueba de resistencia al ácido descrita anteriormente, las tasas de aumento del pH fueron significativamente menores para las partículas recubiertas con sílice de Ejemplo 4 [HCl + (NaPO₃)₆] y Ejemplo 6 [ácido

cítrico + $(\text{NaPO}_3)_6$] en comparación con las tasaes de aumento de pH para las partículas recubiertas de sílice del Ejemplo 1 [HCl] y Ejemplo 5 [ácido cítrico] . Por tanto, estos datos indican que los recubrimientos de sílice formados en presencia del dispersante hexametáfosfato de sodio tienen una mayor cobertura sobre el núcleo de PCC en comparación con los recubrimientos de sílice formados en ausencia de este dispersante.

- 5 La descripción anterior se presenta para permitir que una persona experta en la técnica realice y utilice la divulgación, y se proporciona en el contexto de una aplicación particular y sus requisitos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende:
preparar una suspensión acuosa de carbonato que comprende partículas de carbonato de calcio;
añadir al menos una composición de silicato a la suspensión acuosa de carbonato para obtener una suspensión de carbonato-silicato;
disminuir el pH de la suspensión de carbonato-silicato añadiendo al menos un compuesto ácido para obtener una suspensión de pH ajustado que comprende partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice; y
aislar las partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice,
en donde:
la composición de silicato comprende una sílice y un óxido metálico;
una relación molar de la sílice al óxido metálico en la composición de silicato varía de 1.1:1 a 5:1;
la adición del al menos un compuesto ácido se controla de modo que el pH final de la suspensión con pH ajustado varíe de aproximadamente 7 a aproximadamente 10; y
las partículas de carbonato de calcio recubiertas con sílice comprenden un recubrimiento poroso que tiene un diámetro medio de poro que varía de 2 nm a 50 nm.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de carbonato de calcio se seleccionan del grupo que consiste en partículas de carbonato de calcio precipitadas, partículas de carbonato de calcio molidas, partículas de carbonato de calcio residuales y mezclas de las mismas.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde las partículas de carbonato de calcio se recubren al menos parcialmente con un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo hidroxilo.
4. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-3, que comprende además añadir un dispersante a al menos uno de:
el carbonato acuoso;
la suspensión de carbonato-silicato; y
la suspensión con pH ajustado.
5. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-4, en donde:
la composición de silicato comprende la sílice y un óxido de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino y un metal alcalinotérreo;
una relación molar de la sílice al óxido metálico varía de 1.1:1 a 5:1; y
una relación molar de la sílice al carbonato de calcio en la suspensión de carbonato-silicato varía de 1:1 a 1:100.
6. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-5, en donde el compuesto ácido comprende al menos uno de:
un ácido orgánico que tiene un pKa igual o superior a 2; y
una composición ácida que comprende un ácido que tiene un pKa de menos de 2.
7. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-6, en donde el compuesto ácido comprende un ácido hidroxicarboxílico soluble en agua o una sal del mismo.
8. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-7, en donde el compuesto ácido comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido glioxílico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido malónico, ácido 3-hidroxipropanoico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido oxaloacético, ácido 3-butenico, ácido crotonico, ácido metilmalónico, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido dihidroxitartárico, ácido butanoico, ácido 3-hidroxibutanoico, ácido 4-hidroxibutanoico, ácido 1,1-ciclopropanodicarboxílico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido dimetilmalónico, ácido glutárico, ácido metilsuccínico, ácido pentanoico, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido 3-metilglutárico, ácido hexanoico y sales de los mismos.

9. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-8, en donde la adición del al menos un compuesto ácido a la suspensión de carbonato-silicato se controla de manera que el pH final de la suspensión con pH ajustado varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 7.5.
10. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-9, que comprende, además:
- 5 envejecer la suspensión de carbonato-silicato al menos parcialmente neutralizada a una temperatura que varía de 15°C a 95°C durante un período que varía de 10 minutos a 120 minutos.
11. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-10, en donde el aislamiento comprende filtrar, lavar, secar y moler las partículas de carbonato recubiertas con sílice.
12. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1-11, en donde:
- 10 el aislamiento comprende filtrar, lavar, secar y moler las partículas de carbonato recubiertas de sílice, de modo que el lavado comprenda al menos uno de
- (i) lavar una torta de filtración de las partículas de carbonato de calcio recubiertas de sílice con un líquido de lavado, y
- (ii) dispersar las partículas de carbonato recubiertas con sílice en el líquido de lavado, filtrar las partículas de carbonato recubiertas con sílice del líquido de lavado; y
- 15 el líquido de lavado comprende agua y opcionalmente un dispersante o detergente.
13. Una partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice obtenida por el proceso de al menos una de las reivindicaciones 1-12, comprendiendo la partícula recubierta con sílice un núcleo de carbonato de calcio al menos parcialmente cubierto con un recubrimiento de sílice, en donde:
- un área superficial BET de la partícula de recubrimiento de sílice varía de 30 m²/g a 200 m²/g;
- 20 una relación del área superficial BET de la partícula recubierta de sílice sobre un área superficial BET de un precursor de partículas de carbonato de calcio del núcleo de carbonato de calcio varía de 1:1 a 10:1; y
- un diámetro medio de poro del recubrimiento de sílice varía de 2 nm a 50 nm.
14. Un artículo o composición, que comprende la partícula de carbonato recubierta de sílice de la reivindicación 13, en donde el artículo o composición se selecciona del grupo que consiste en un producto de papel, un sellador, un polímero, un cosmético, una tiza, una pintura, un agente de sorción, una composición dental y un agente antiaglomerante.
- 25 15. Una esfera hueca de sílice obtenida poniendo en contacto la partícula de carbonato de calcio recubierta con sílice de la reivindicación 13 con una composición ácida.

FIG. 1

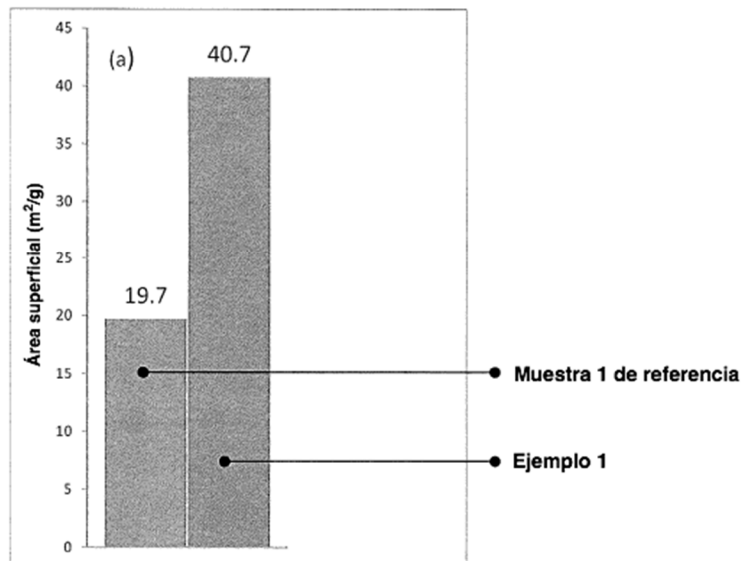
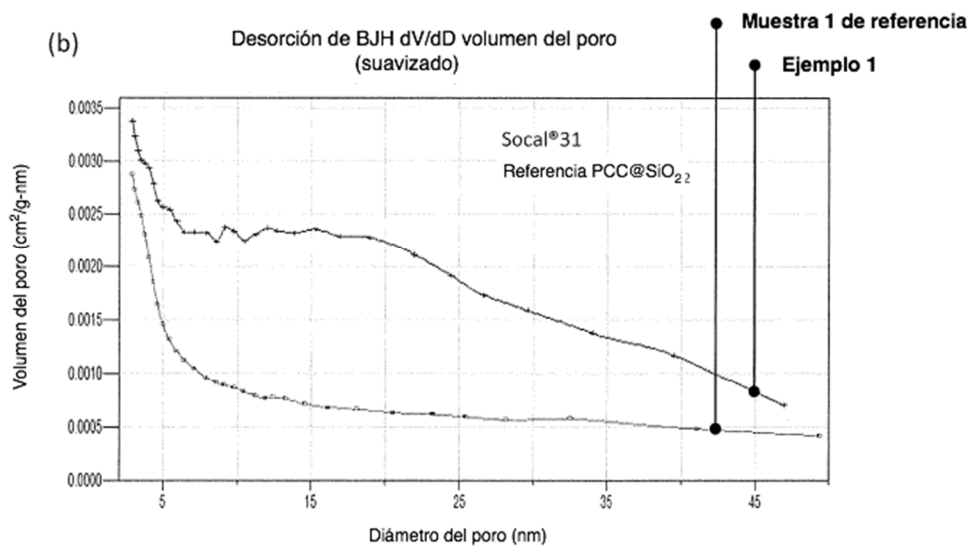
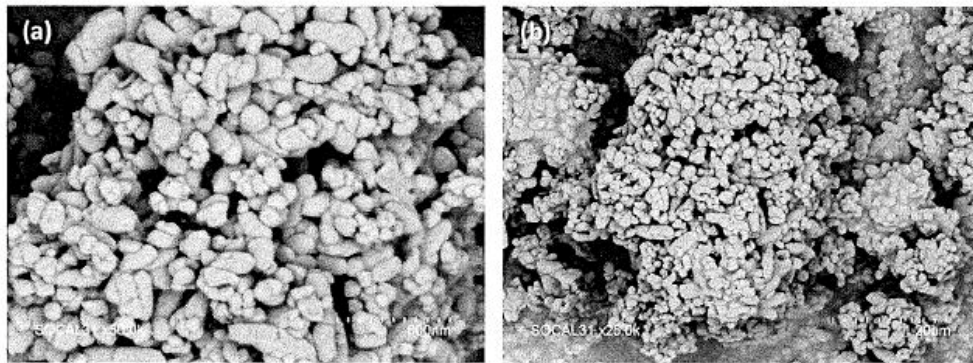


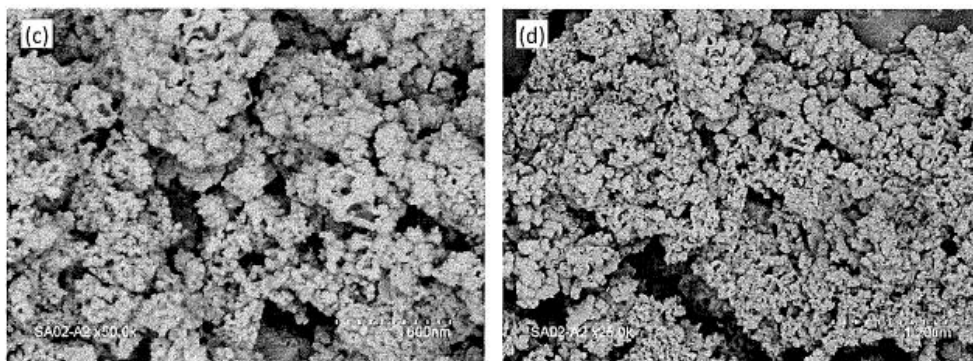
FIG. 2



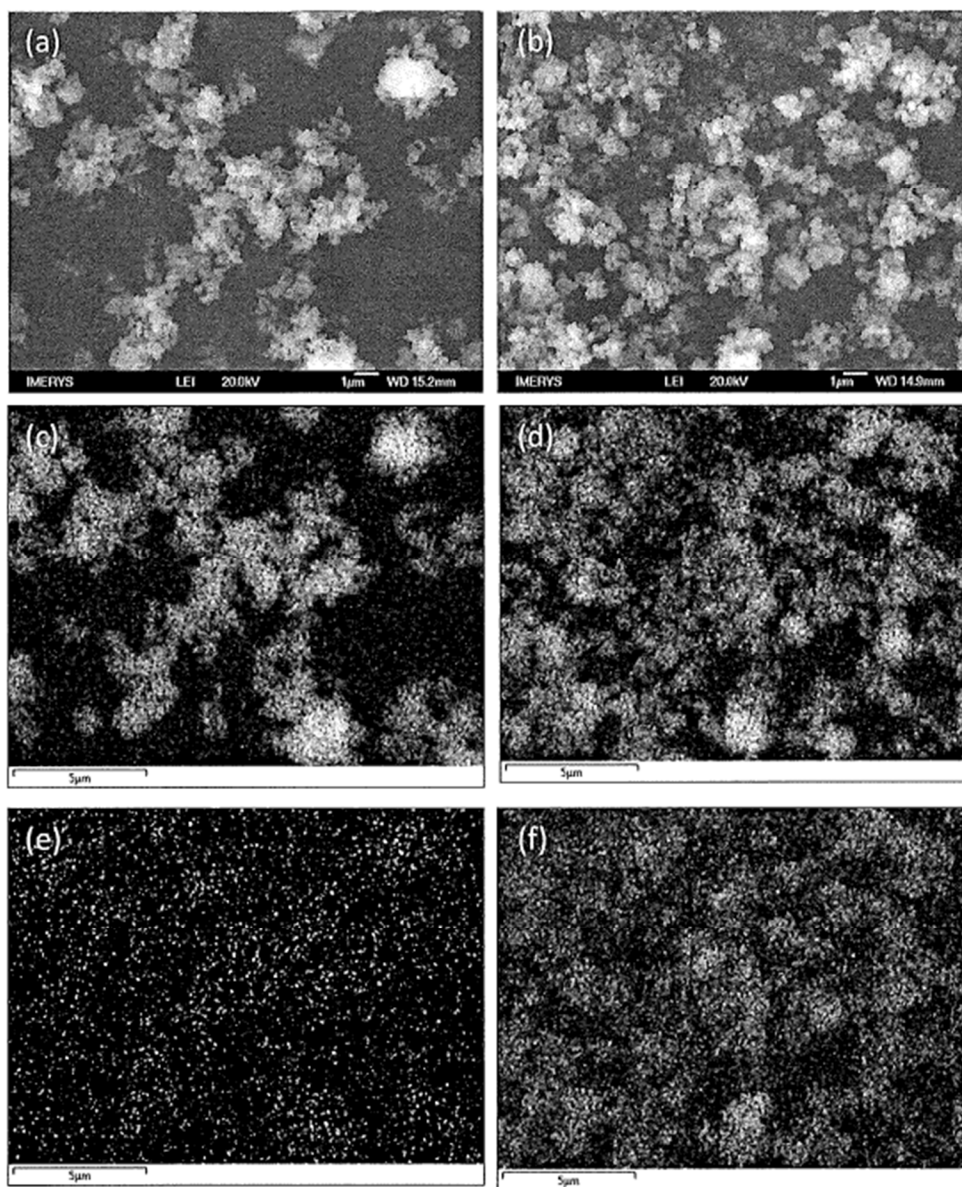
FIGs. 3(a) & 3(b)



FIGs. 3(c) & 3(d)



FIGs. 4(a) - 4(f)



Imágenes SEM (a,b), mapeo EDX de Ca (c,d), mapeo de Si (e,f) de Socal® 31 y de PCC@SiO₂ de referencia.

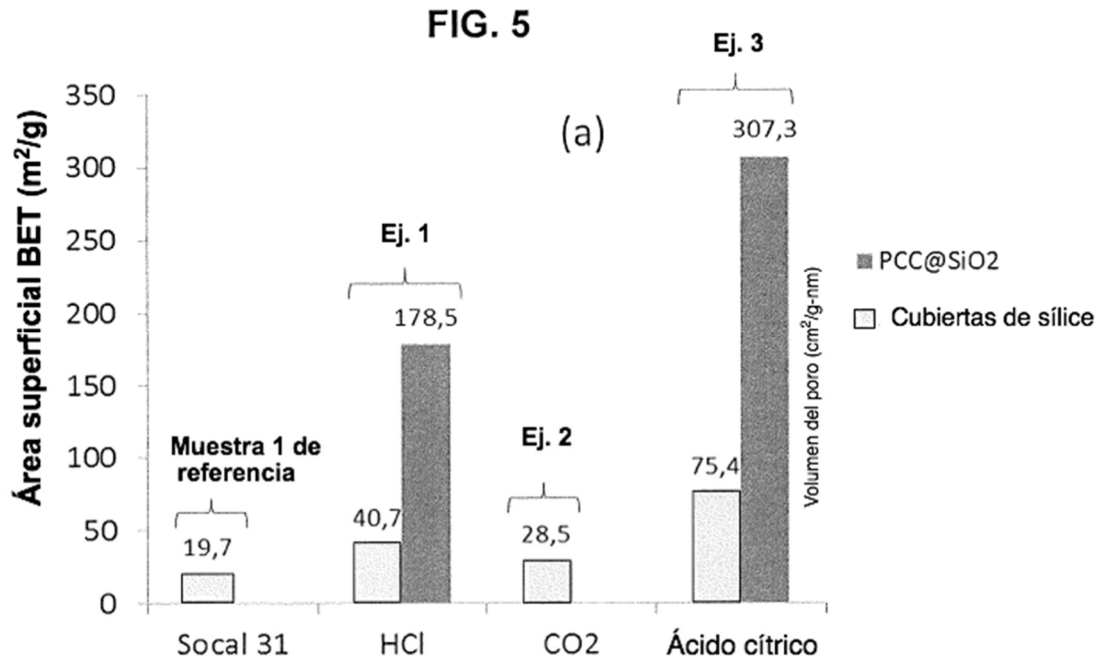


FIG. 6

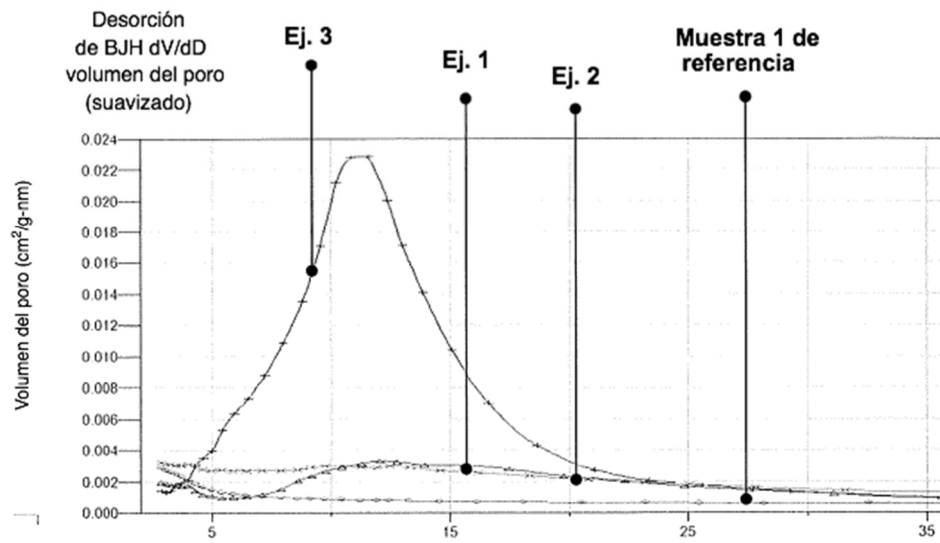
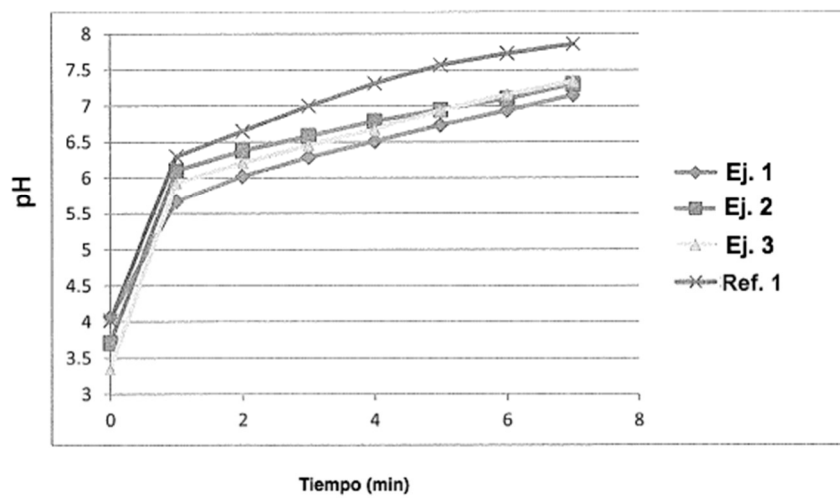
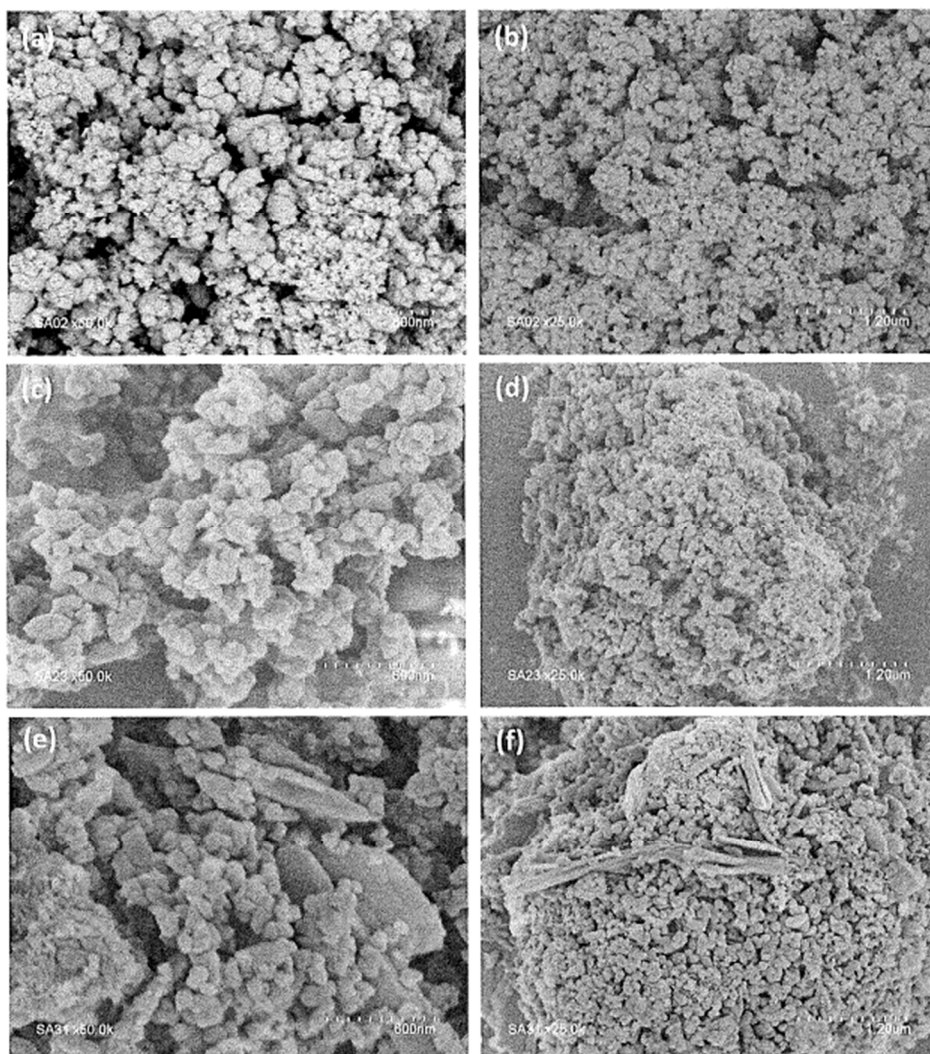


FIG. 7



FIGs. 8(a) – 8(f)



Compuestos de PCC@SiO₂ en aumentos de 50k (a,c,e) y 25k (b,d,f). fuentes de ácido: HCl (a,b), CO₂ (c,d) y ácido cítrico (e,f).

FIG. 9

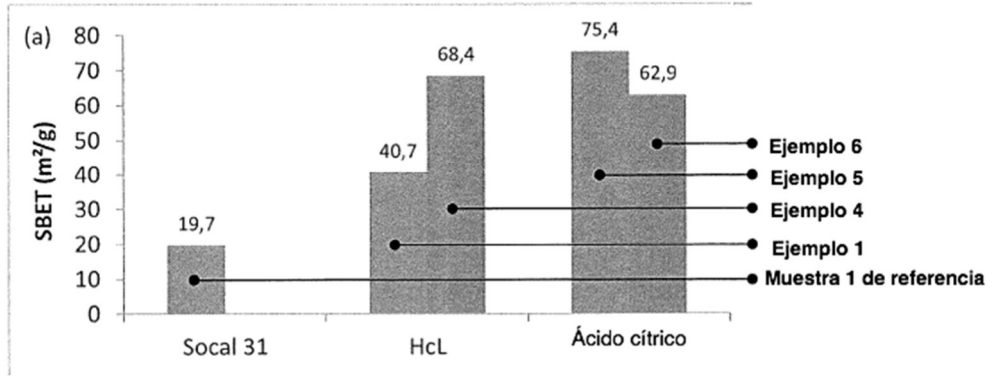
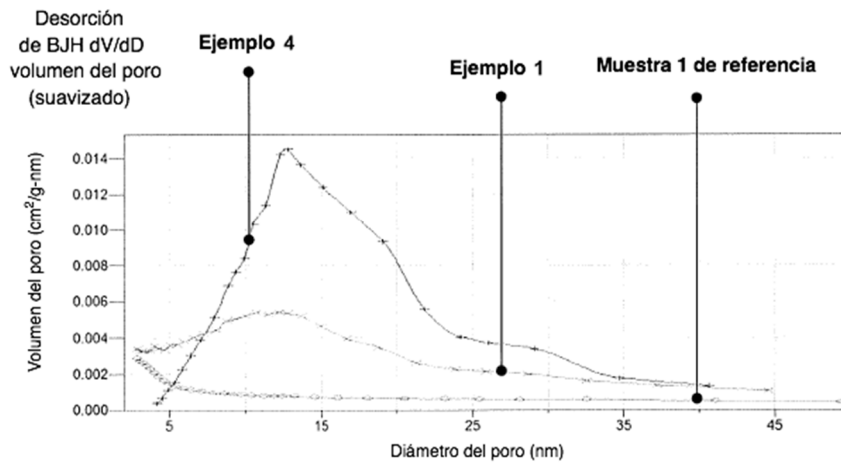
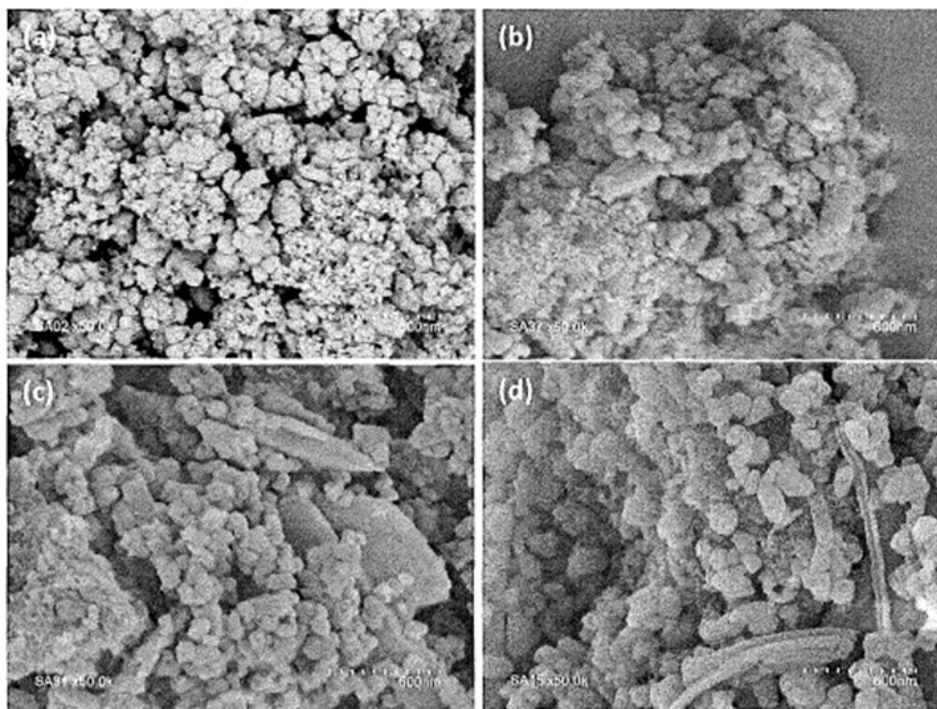


FIG. 10



FIGs. 11(a) – 11(d)

PCC@SiO₂ preparado con HCl sin (a) y con (b) hexamatofosfato de sodio como un dispersante. PCC@SiO₂ preparado con ácido cítrico sin (c) y con (d) hexametafosfato de sodio como un dispersante.

FIG. 12