



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

04-51582

54. TÍTULO "PROCESO PARA LA PRODUCCION DE CARBONATOS DE CALCIO PRECIPITADOS LAMINADOS,

PRODUCTO PRODUCIDO DE ESE MODO, Y PAPEL QUE INCORPORA A LOS MISMOS"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL **C01F 11/18;**

71. SOLICITANTE **SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC.**

DOMICILIO **MICHIGAN, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA**

74. REPRESENTANTE LEGAL **JOSE ANTONIO LLOREDA**

T.P. 10.784

Código 231

22. BOGOTÁ, D.C. **2 JUN 2004**

202099

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
 Radiación : 04051502 00000000 Folios: 92
 Fecha (MM): 2004-05-02 16:18:20
 Trámite : 002 PATENTES 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE. 2000-3

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.			
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC. Dirección: 30600 Telegraph Road Bingham Farms, Michigan 49080, Estados Unidos de América. Teléfono: 3 264270 Fax: 8 069701 E-mail: jllcco@lloredacamacho.com Domicilio: Michigan, Estados Unidos de América.		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número _____
3 REPRESENTANTE APODERADO (74)	Nombre: JOSE ANTONIO LLOREDA Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, Colombia Teléfono: 3 264270 Fax: 8 069701 E-mail: jllcco@lloredacamacho.com		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número <u>17.159.681</u> TP <u>10.784</u>
4 INVENTOR(ES) (72)	Nombre: Harry John Huhn III. Dirección: 418 Prospect Street Catasauqua, PA 18032, Estados Unidos de América. Teléfono: 3 264270 Fax: 8 069701 E-mail: jllcco@lloredacamacho.com Domicilio: Catasauqua, Estado de Pensylvania, Estados Unidos de América.		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número _____
5 TITULO (54) <u>"PROCESO PARA LA PRODUCCION DE CARBONATOS DE CALCIO PRECIPITADOS LAMINADOS, PRODUCTO PRODUCIDO DE ESE MODO, Y PAPEL QUE INCORPORA A LOS MISMOS"</u>			
6 Clasificación Internacional (51) <u>C01F 41/18</u>			
7 Prioridad		(33) País de Origen	(32) Fecha
SI ☒ NO ☐ D. 486		US	08-08-03
8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los: 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses ☐ Otro ☐			
9 Comprobante de pago No. <u>04-41.769 y 04-39.237</u> Fecha <u>26-05-04 y 17-05-04</u>			

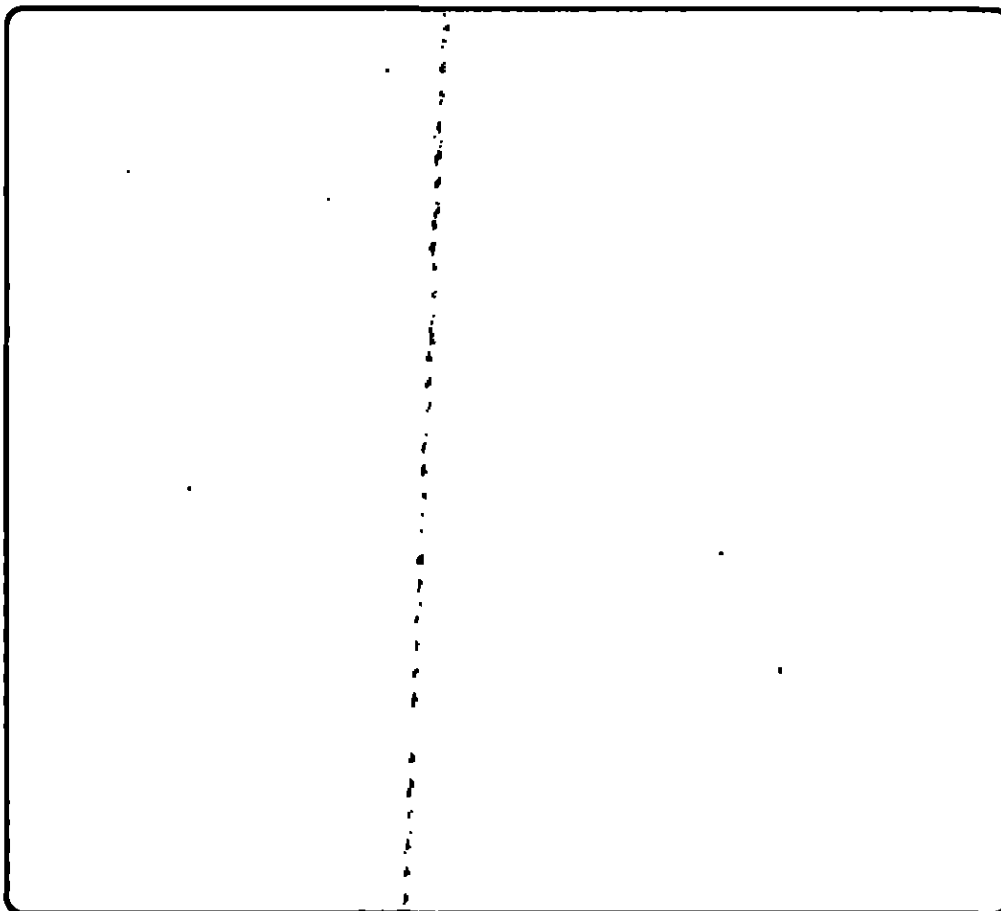
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

ANEX S

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Representación legal si fuere el caso
- ☒ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad (U.S. No. 10/456,706).
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12

NOMBRE: JOSE ANTONIO LOREDA

FIRMA:

C.C. 17.159.681

T.P. 10.784

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

2

----- SUPERINTENDENCIA -----
Radiacion : 04051502 00000000 Folios: 93
Fecha (AMD): 2004-06-02 16:00:20
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 41,769
FECHA : MAYO 26 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	20067994	26/05/2004	9,250,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	422,000.00
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
		TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

2

Radicacion : 04051502 00000000 Folios: 93
Fecha (RAD): 2004-06-02 16:18:20
Tramite : 002 PATENTES D REGISTRO/ 41 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 39,237
FECHA : MAYO 17 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-10110-6	22152140	17/04/2004	1,023,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	118,000.
	TOTAL :	\$ 118,000.00

SON: CIENTO DIEZ Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ANEXO

Atentamente manifiesto a usted que la fuente normativa de la reciprocidad de la cual se deriva el derecho del solicitante para reivindicar prioridad en el presente caso, se encuentra:

- a) En el Artículo 2 del Anexo 1C, Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio, del Acuerdo por el cual se establece la "Organización Mundial de Comercio (OMC)" suscrito en Marruecos el 15 de abril de 1994. Este acuerdo fue aprobado por el Congreso de Colombia mediante Ley 170 de 1994 y por la Corte Constitucional Colombiana mediante Sentencia C-137-95 de 28 de marzo de 1995, y entró en vigencia en nuestro país el 30 de abril de 1995, 30 días después de su ratificación.

Dicho Artículo establece que en lo que respecta a las partes II, III y IV del Acuerdo (referidas a la existencia, alcance y ejercicio de los derechos de propiedad intelectual, entre otros) los Miembros cumplirán los artículos 1 a 12 y el Artículo 19 del Convenio de París --el Artículo que establece la prioridad de las patentes de invención es el Artículo 4--

- b) En el Artículo 4 del mencionado Anexo 1C, Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio, del Acuerdo por el cual se establece la Organización Mundial de Comercio (OMC), el cual consagra el "Trato de la nación más favorecida" para los países Miembros del mismo.
- c) En el Artículo 4 del Convenio de París, del cual ya era parte Colombia en el momento en que se presentó la solicitud cuya prioridad ahora reivindico, con lo cual se cumple la reciprocidad exigida en el Artículo 9 de la Decisión 486 del Acuerdo de Cartagena para con solicitudes provenientes del País Miembro del Acuerdo de Cartagena.

**PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBONATOS DE CALCIO
PRECIPITADOS LAMINADOS, PRODUCTO PRODUCIDO DE ESE MODO,
Y PAPEL QUE INCORPORA A LOS MISMOS**

RESUMEN—OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Un proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado, que comprende las etapas de proporcionar una suspensión de hidróxido de calcio, carbonatar la suspensión del hidróxido de calcio, adicionar un poliacrilato a la suspensión antes de que se complete la carbonatación a carbonato de calcio precipitado laminado. También se proporciona un papel que es llenado y un papel que es recubierto empleando el carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Lo que se necesita es un método novedoso para producir carbonato de calcio precipitado (PCC) laminado que sea económico para usar.

La presente invención proporciona un proceso y un producto producido por ese proceso. Lo que aquí se revela es un método para producir PCC laminado que tiene las etapas de proporcionar una suspensión acuosa de hidróxido de calcio, carbonatar la suspensión de hidróxido de calcio, llamada una lechada, adicionar un poliacrilato a la lechada antes de que se complete la carbonatación para precipitar el carbonato de calcio laminado. También se proporciona un papel que es llenado con el PCC laminado producido por medio de este proceso. De manera adicional, se prevé que el PCC laminado preparado de acuerdo con la presente invención puede ser empleado como una cobertura para papel o como un relleno para polímeros.

El producto producido por medio del proceso, principalmente una calcita, normalmente se encuentra comprendido por plaquetas que tienen un ancho de desde alrededor de 0.4 micras ($0.4\ \mu\text{m}$) hasta alrededor de 1.5 micras ($1.5\ \mu\text{m}$) y un espesor de desde alrededor de 0.05 micras ($0.05\ \mu\text{m}$) hasta alrededor de 0.2 micras ($0.2\ \mu\text{m}$), una distribución de tamaño de partícula (DTP) que tiene 90 por ciento en peso de las partículas que se encuentran por debajo de alrededor de 2.5 micras ($2.5\ \mu\text{m}$) y 50 por ciento en peso de las partículas por debajo de alrededor de 1.5 micras ($1.5\ \mu\text{m}$), y un área de superficie específica de desde alrededor de 8 hasta alrededor de 20 metros cuadrados por gramo.

En la FIGURA 1 se muestra una microfotografía con un aumento de 10,000X de un carbonato de calcio precipitado laminado ejemplar de acuerdo con la presente invención preparado como lo describe en detalle el Ejemplo #1 más adelante. En la FIGURA 2 se muestra un dibujo esquemático de una partícula de carbonato de calcio precipitado que ilustra las características dimensionales de la morfología substancialmente laminada de acuerdo con la presente invención y el modo en el cual fueron medidos el ancho y el espesor.

Se ha encontrado que el PCC laminado mencionado de la presente invención puede ser preparado por medio de un proceso controlado que supone controlar el tiempo en el cual ocurre la adición de un poliacrilato durante la carbonatación de la lechada de cal. En resumen, el proceso para producir el PCC laminado de la presente invención involucra la reacción de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con dióxido de carbono, CO_2 , en la presencia de un poliacrilato, preferiblemente en la forma de un ácido poliacrílico o una sal poliacrilato neutralizada. El poliacrilato es proporcionado después de la iniciación y antes de que se complete la reacción de carbonatación.

De manera más específica, el proceso de acuerdo con la presente invención incluye las etapas de apagar la cal (CaO) por medio de la adición de agua para formar una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con una concentración de desde alrededor de 0.09 gramos hasta alrededor de 0.14 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / mililitro (mL) de la suspensión apagada y, de manera más preferible, desde alrededor de 0.11 – 0.13 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / mL de la suspensión apagada. Después de apagar, la temperatura es ajustada por medio de la circulación de agua enfriada a través de la chaqueta externa del recipiente de reacción,

7

mientras se mezclan los reactantes completamente para traer lo apagado a una temperatura deseada antes de que se inicie la carbonatación. La temperatura de inicio de la carbonatación puede oscilar entre desde alrededor de 8 grados Celsius hasta alrededor de 18 grados Celsius, siendo preferida una temperatura entre desde alrededor de 10 grados Celsius hasta alrededor de 18 grados Celsius, y siendo la más preferida una temperatura de entre desde alrededor de 12 grados Celsius hasta alrededor de 18 grados Celsius.

La carbonatación de la lechada es luego llevada a cabo por medio de la adición de gas CO_2 dentro de la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con agitación completa. La velocidad del flujo de gas es ajustada para conseguir un tiempo objetivo de carbonatación de desde alrededor de 100 minutos (min) hasta alrededor de 150 minutos, el cual típicamente requiere desde alrededor de 0.0022 litros hasta alrededor de 0.0033 litros de CO_2 / minuto / gramo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. No es particularmente crítica la naturaleza del gas dióxido de carbono para la carbonatación, el cual puede ser proporcionado puro o en las mezclas estándar de dióxido de carbono en ya sea nitrógeno o aire comúnmente empleadas para tales carbonataciones. Asimismo, la naturaleza de la fuente para la lechada de hidróxido de calcio de partida no es crítica. La pureza del gas de carbonatación, el agua, y la cal esencialmente determinan la pureza del producto final.

Durante la carbonatación, la conductividad eléctrica de la mezcla de reacción es medida empleando un medidor o celda de conductividad, tal como aquellos disponibles de Cole-Parmer Instrument Company, Vernon Hills, IL o Extech Instruments Corporation, Waltham, MA. Cuando la mezcla de

reacción durante la carbonatación inicia un descenso súbito, característico, en la conductividad, se inicia la adición de un poliacrilato a la lechada con agitación completa. La conductividad, tal como se emplea aquí, se refiere a las propiedades de conductividad eléctrica de una lechada acuosa, que es debida a la presencia de iones (por ejemplo, Ca^{2+} , OH^-) en la fase acuosa. La medida que se realiza durante el proceso de carbonatación es en realidad la conductividad específica, la cual es una medida de la conductividad eléctrica de la lechada acuosa a través de 1 centímetro (cm) de la lechada. Las unidades para la conductividad específica son miliSiemens por centímetro (mS/cm). El descenso en la conductividad en el cual se realiza la adición de poliacrilato ocurre cuando la conductividad se disminuye a una velocidad de alrededor de 0.02 miliSiemens hasta alrededor de 0.04 miliSiemens por centímetro por segundo (mS/cm/s). Típicamente, este descenso en la conductividad ocurre cuando la etapa de carbonatación de la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaCO_3 se encuentra en 60 por ciento a 70 por ciento completa. Es punto también puede ser determinado por medio del empleo de titulación para determinar cuando alrededor de 60 por ciento a alrededor de 70 por ciento del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ha reaccionado con el CO_2 .

De manera preferible, el poliacrilato es adicionado a la lechada como una solución acuosa en cantidades que oscilan desde al menos alrededor de 1 por ciento por peso de poliacrilato seco con respecto al rendimiento del PCC seco. Los poliacrilatos que pueden ser empleados en el proceso inmediato tienen por lo general pesos moleculares de desde alrededor de 2000 hasta alrededor de 10,000 e incluyen ácidos poliacrílicos específicos que se encuentran disponibles como surfactantes comúnmente empleados como inhibidores de incrustaciones, secuestrantes, defloculantes y promotores de

detergente. El poliacrilato también puede ser proporcionado como sales poliacrilato específicas de sodio o amonio que, de manera preferible, son poliacrilatos terminados en sulfito o fosfonato. Aunque los poliacrilatos de acuerdo con la presente invención son ácidos policarboxílicos, se ha encontrado que los ácidos poliacrílicos específicos y las sales poliacríticas neutralizadas indicados más adelante son aditivos efectivos en la formación del PCC laminado.

Los poliacrilatos comercialmente disponibles útiles en el proceso de la presente invención son COLLOID 102, COLLOID 110, COLLOID 140, COLLOID 180, COLLOID 200, COLLOID 204, COLLOID 220, COLLOID 240, COLLOID 260, COLLOID 280, COLLOID 284, y FENNODISPO A42, los cuales son disponibles de Kemira Chemicals, Helsinki, Finlandia; y ACUMER 9300 y ACUMER 9470, los cuales son disponibles de Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pensilvania.

Como se describió anteriormente, la reacción de carbonatación del proceso de la presente invención es iniciada a una temperatura entre alrededor de 8 grados Celsius a alrededor de 18 grados Celsius y posteriormente reacciona en un extenso rango de temperatura, de desde alrededor de 8 grados Celsius hasta alrededor de 80 grados Celsius, siendo típico desde alrededor de 10 grados Celsius hasta alrededor de 70 grados Celsius, y siendo lo más típico desde alrededor de 15 grados Celsius hasta alrededor de 60 grados Celsius. Cuando la temperatura de inicio de la carbonatación se encuentra por encima de alrededor de 16 grados Celsius, el ácido cítrico es preferiblemente adicionado en la cantidad de hasta alrededor de 0.15 por ciento por peso del ácido cítrico seco con respecto al rendimiento del PCC seco para ayudar a

12

asegurar la formación del PCC laminado que podría, de otra manera, ser inhibido debido a las variaciones en factores tales como las características de la materia prima de partida y la velocidad de reacción de la carbonatación. El ácido cítrico también puede ser adicionado al apagado en cualquier momento antes de la carbonatación para proporcionar un PCC laminado más delgado que tenga un área de superficie incrementada con respecto al PCC laminado producido sin emplear las propiedades cítricas que son deseables en la mayoría de aplicaciones (por ejemplo, el llenado y la cobertura de papel). La carbonatación de la lechada de cal es continuada hasta que la reacción de precipitación se encuentra substancialmente completa y, de manera preferible, es terminada cuando el pH de la lechada carbonatada se encuentra en alrededor de 7.5 ha alrededor de 8.0. Tal carbonatación es usualmente llevada a cabo en un período de alrededor de 4 horas o menos, siendo preferido un período de desde alrededor de 120 minutos hasta alrededor de 180 minutos, con el tiempo de reacción siendo ajustado por medio del control de la velocidad del flujo del gas CO_2 y siendo las velocidades de carbonatación típicas desde alrededor de 0.0022 litros hasta alrededor de 0.0033 litros de CO_2 / minuto / gramo de Ca(OH)_2 .

El carbonato de calcio en la lechada final puede ser utilizado como tal, concentrado y dispersado en sólidos altos para ser empleado en coberturas de papel, o puede ser filtrado, secado y molido para ser empleado como un producto seco.

Se ha encontrado que el producto de la presente invención es especialmente útil como un relleno en papel, polímeros, y pintura, y como un pigmento de cobertura de papel.

AK

✓ 12

Los siguientes ejemplos no limitantes son proporcionados para enseñar y establecer, de manera más específica, las realizaciones particulares de la presente invención como se previeron aquí. Sin embargo, ellos son solo para propósitos ilustrativos, y no son para ser interpretados como limitantes de la invención. Se reconoce que pueden realizarse cambios y alteraciones menores a los parámetros y componentes del proceso que no se encuentran contemplados aquí de manera específica. Sin embargo, se entiende que tales cambios también caen dentro del alcance de la invención como es definido por las reivindicaciones que siguen, hasta el punto de que cualesquiera de tales cambios o alteraciones no cambien o afecten materialmente el proceso o el producto final.

Como se indica más adelante, el área de superficie específica hace referencia al área de la superficie de una partícula por unidad de peso basada en la cantidad de gas nitrógeno que absorbe como una capa sencilla de moléculas de gas sobre la partícula. Una vez que han sido medidas las propiedades de absorción de gas del material en cuestión, el área de superficie del material en cuestión es entonces calculada empleando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Manual de Instrucción del Micromeritics Flowsorb 2300, 1986. Las distribuciones promedio de tamaño de partícula de las partículas producidas de acuerdo con la presente invención fueron determinadas por medio del empleo de un Analizador Micromeritics Sedigraph 5100 el cual emplea rayos X para medir la velocidad de sedimentación relativa al tamaño. El ancho y espesor de las partículas con forma de plaquetas fueron medidos empleando un microscopio electrónico de barrido Philips XL-20.

12

Ejemplo 1: PCC laminado en escala de 4 litros con adición de ácido poliacrílico

Dentro de un reactor inoxidable de 4 litros equipado con impulsores gemelos de dispersión de gas y un tubo de inyección de CO_2 , se introdujo 2100 mililitros (mL) de agua calentados a 45 grados Celsius. Al agua se adicionaron 210 gramos (g) de óxido de calcio (CaO) mientras se mezclaba a 750 revoluciones por minuto por 10 minutos para proporcionar una lechada resultante de Ca(OH)_2 que tiene una concentración de 0.12 gramos de Ca(OH)_2 / mL de lechada apagada como se determinó por medio de titulación con naranja de metilo (M.O.) con ácido clorhídrico 1 Normal (N).

La lechada de Ca(OH)_2 fue enfriada a 15.7 grados Celsius empleando agua enfriada circulando a través de la chaqueta externa del reactor mientras se agitaba a 1250 revoluciones por minuto empleando los impulsores gemelos de dispersión de gas. La carbonatación fue iniciada por medio de la adición de un 15 por ciento de CO_2 a una velocidad de 0.84 litros de CO_2 / min mezclado con 85 por ciento de gas mezcla de aire dentro de la lechada en el reactor.

La temperatura de reacción fue sostenida por debajo de los 17 grados Celsius durante los primeros 10 minutos de la carbonatación empleando agua enfriada circulando a través de la chaqueta externa del reactor. A los 89 minutos dentro de la reacción de carbonatación, la conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el

trazo. Se detuvo la mezcla CO₂ / aire y se adicionó una solución acuosa de ácido poliacrílico (P.M. = 2000), con el ácido poliacrílico siendo proporcionado en una cantidad de 1.20 por ciento de ácido poliacrílico seco con respecto al PCC seco por peso y la lechada fue mezclada por 10 minutos. Las propiedades del ácido poliacrílico empleado son proporcionadas como Muestra No. 1 en la Tabla 1 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.0, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa.

Las microfotografías del producto final revelaron que el producto resultante de carbonato de calcio consistió de plaquetas que medían ~ 0.5 - 1.0 micras (µm) de ancho por ~ 0.1 – 0.15 µm de espesor. El análisis de difracción por rayos X (XRD) mostró que el producto estaba compuesto de 75 por ciento – 79 por ciento de calcita, 15 por ciento – 20 por ciento de vaterita.

Ejemplo 2: PCC laminado en escala de 4 litros con adición de ácido poliacrílico

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 90 minutos dentro de la reacción de carbonatación, la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue entonces detenido y se adicionó una solución acuosa de ácido poliacrílico (P.M. = 4700), con el ácido poliacrílico siendo proporcionado en una cantidad

de 5.00 % de ácido poliacrílico seco con respecto al PCC seco por peso y la lechada fue mezclada por 10 minutos. Las propiedades del ácido poliacrílico empleado son proporcionadas como Muestra No. 2 en la Tabla 1 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.1, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la reacción fue 140 minutos.

Las microfotografías del producto final revelaron que el producto resultante de carbonato de calcio consistió de plaquetas que medían ~ 0.5 - 1.0 micras (µm) de ancho por ~ 0.1 – 0.15 µm de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue 10.1 m²/g.

Ejemplo 3: PCC laminado en escala de 4 litros con adición de ácido poliacrílico.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 85 minutos dentro de la reacción de carbonatación, la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue entonces detenido y se adicionó una solución acuosa de ácido poliacrílico (P.M. = 10,000), con el ácido poliacrílico siendo proporcionado en una cantidad de 5.00 por ciento de ácido poliacrílico seco con respecto al PCC seco por peso y la lechada fue mezclada por 10 minutos. Las propiedades

del ácido poliacrílico empleado son proporcionadas como Muestra No. 3 en la Tabla 1 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.0, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la reacción fue 144.5 minutos.

Las microfotografías del producto final revelaron que el producto resultante de carbonato de calcio consistió de plaquetas que medían ~ 0.5 - 1.0 micras (μm) de ancho por ~ 0.1 – 0.15 μm de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue 9.6 m²/g.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades de las adiciones de ácido poliacrílico, incluyendo su grupo de terminación, peso molecular, porcentaje de sólidos, y pH, y la cantidad de adición empleada para los anteriores Ejemplos 1 – 3 que corresponden a los Números de Muestras 1 – 3, respectivamente.

TABLA 1 – ADICIONES DE POLIACRILATO PROPORCIONADAS COMO ÁCIDO POLIACRÍLICO

NÚMERO DE MUESTRA	GRUPO DE TERMINACIÓN	PESO MOLECULAR	SÓLIDOS (%)	pH	CANTIDAD (% de APA seco con respecto al PCC seco)
1	Sulfito	2000	49.0	2.5	1.20
2	Sulfito	4700	48.0	4.0	5.00
3	Sulfito	10,000	48.0	3.6	5.00

Ejemplo 4: PCC laminado en escala de 4 litros con sal neutralizada del ácido poliacrílico.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 93 minutos dentro de la reacción de carbonatación, la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue entonces detenido y se adicionó una solución acuosa de una sal neutralizada de ácido poliacrílico (P.M. = 4,500), con el ácido poliacrílico siendo proporcionado en una cantidad de 1.40 por ciento de la sal de ácido poliacrílico seco con respecto al PCC seco por peso y la lechada fue mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal de ácido poliacrílico empleada son proporcionadas como Muestra No. 4 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de

18 18

reacción alcanzó el pH 8.0, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la reacción fue 155 minutos.

Las microfotografías del producto final revelaron que el producto resultante de carbonato de calcio consistió de plaquetas que medían $\sim 0.4 - 0.9$ micras (μm) de ancho por $\sim 0.1 - 0.15$ μm de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue $10.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y las distribuciones de tamaño de partícula fueron DTP a 90 por ciento = $2.25 \mu\text{m}$ y DTP a 50 por ciento = $1.44 \mu\text{m}$. El análisis de difracción por rayos X (XRD) mostró que el producto estaba compuesto de 84 por ciento – 87 por ciento de calcita, 7 por ciento – 10 por ciento de vaterita, 2 por ciento – 4 por ciento de agua, y 2 por ciento – 4 por ciento de amorfos.

Ejemplo #5: PCC laminado en escala de planta piloto con sal neutralizada de ácido poliacrílico

El CaO fue hidratado en H_2O a 55 grados Celsius en un Apagador ZMI PORTEC de dos zonas disponible de ZMI Portec Chemical Processing Group, Sibley, IA, produciendo 540 galones (2043,9 L) de lechada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una concentración de 0.13 g/mL. La lechada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue adicionada a un reactor de 850 galones (3217,25 L) y enfriada a 17.0 grados Celsius empleando un intercambiador de calor recirculante. Se adicionó 0.15 por ciento (por peso de rendimiento de PCC) de ácido cítrico a la lechada mientras se agitaba a 197 rpm (20,63 rad/s) empleando los impulsores gemelos de dispersión del gas.

18

La carbonatación fue iniciada por medio de la adición de un gas mezcla de 15 por ciento de CO₂ / 85 por ciento de aire dentro de la lechada en el reactor a una velocidad de 31 pies cúbicos estándar por minuto (14.63 L/s) de CO₂ y 176 pies cúbicos estándar por minuto (83.06 L/s) de aire. La temperatura de la reacción de carbonatación fue sostenida por debajo de 18.0 °C durante los primeros 12 minutos del proceso empleando el intercambiador de calor. A los 87 minutos dentro de la reacción de carbonatación, la conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el trazo, momento en el cual se adicionó una solución acuosa de una sal neutralizada del ácido poliacrílico (P.M. = 4,500) a la lechada sin hacer una pausa en la carbonatación de la lechada, con el ácido poliacrílico siendo proporcionado en una cantidad de 5.0 por ciento de la sal seca del ácido poliacrílico con respecto al PCC seco por peso. Las propiedades de la sal del ácido poliacrílico son proporcionadas como Muestra No. 5 en la Tabla 2 siguiente. La carbonatación fue continuada hasta que el pH de la mezcla de reacción llegó a ser 7.4, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de reacción fue 161 minutos.

Las microfotografías del producto final revelaron que el producto resultante de carbonato de calcio consistió de plaquetas que medían ~ 0.4 – 0.8 micras (µm) de ancho por ~ 0.10 µm de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue 14.0 m²/g y las distribuciones de tamaño de partícula fueron DTP a 90 por ciento < 1.68 µm y DTP a 50 por ciento < 1.04 µm.

Ejemplo #6: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 87 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue entonces detenido y se adicionó una solución acuosa al 1.0 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en fosfonato, con un peso molecular de 3,600, y la lechada fue mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 6 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 7.7, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 165 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median ~ 0.5 – 1.2 µm de ancho por ≤ 0.15 µm de espesor.

Ejemplo #7: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de amonio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 87 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y se adicionó una solución acuosa al 2.45 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de

una sal poliacrilato de amonio neutralizada, terminada en fosfonato, con un peso molecular de 3,400, y la lechada fue mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 7 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 9.8, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 165 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median ~ 0.4 – 1.0 µm de ancho por ≤ 0.15 µm de espesor.

Ejemplo 8: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 90 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y se adicionó una solución acuosa al 1.96 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en fosfonato, con un peso molecular de 2,000, y la lechada fue mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 8 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.8, indicando que la reacción se encontraba

substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 160 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median $\sim 0.5 - 0.9 \mu\text{m}$ de ancho por $\leq 0.15 \mu\text{m}$ de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue $13.1 \text{ m}^2/\text{g}$ y la distribución de tamaño de partícula fue DTP a 50 por ciento = $1.05 \mu\text{m}$.

Ejemplo 9: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 89 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO_2 / aire fue detenido y una solución acuosa al 1.96 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en fosfonato, con un peso molecular de 2,600, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 9 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO_2 / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO_2 y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.9, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 145 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median $\sim 0.5 - 1.0 \mu\text{m}$ de ancho por $\leq 0.20 \mu\text{m}$ de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue $13.2 \text{ m}^2/\text{g}$ y la distribución de tamaño de partícula fue DTP a 50 por ciento = $1.20 \mu\text{m}$.

Ejemplo 10: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 90 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 1.96 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en fosfonato, con un peso molecular de 3,500, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 10 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.6, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 183 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median ~ 0.5 – 1.0 µm de ancho por ≤ 0.15 µm de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue 14.5 m²/g y la distribución de tamaño de partícula fue DTP a 50 por ciento = 0.95 µm.

Ejemplo 11: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 87 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 1.96 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en fosfonato, con un peso molecular de 4,800, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 11 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.8, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 152 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median ~ 0.4 – 0.8 µm de ancho por ≤ 0.20 µm de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue 13.3 m²/g y la distribución de tamaño de partícula fue DTP a 50 por ciento = 0.93 µm.

Ejemplo 12: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 84 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico

en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 1.96 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en fosfonato, con un peso molecular de 6,000, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 12 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.4, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 180 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median ~ 0.5 – 0.9 µm de ancho por ≤ 0.15 µm de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue 14.8 m²/g y la distribución de tamaño de partícula fue DTP a 50 por ciento = 1.27 µm.

Ejemplo 13: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 86 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 1.96 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en fosfonato, con un peso molecular de 8,000, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos.

Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 13 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.7, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 154 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que medían ~ 0.4 – 1.0 µm de ancho por ≤ 0.20 µm de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue 8.7 m²/g y la distribución de tamaño de partícula fue DTP a 50 por ciento = 0.98 µm.

Ejemplo 14: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 86 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 2.94 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en sulfito, con un peso molecular de 2,200, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 14 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO₂ / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ y aire y continuada hasta que la mezcla de

reacción alcanzó el pH 8.7, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 138 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median $\sim 0.5 - 1.0 \mu\text{m}$ de ancho por $\leq 0.10 \mu\text{m}$ de espesor. El área de superficie específica por BET del producto fue $14.6 \text{ m}^2/\text{g}$ y la distribución de tamaño de partícula fue DTP a 50 por ciento = $0.76 \mu\text{m}$.

Ejemplo 15: PCC laminado en escala de 4 litros con poliacrilato de sodio.

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo 1 fue repetido excepto que a los 82 minutos la conductividad eléctrica formó el descenso característico en el trazo. El CO_2 / aire fue detenido y una solución acuosa al 2.00 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal poliacrilato de sodio neutralizada, terminada en sulfito, con un peso molecular de 4,000, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos. Las propiedades de la sal poliacrilato empleada son proporcionadas como Muestra No. 15 en la Tabla 2 más adelante.

La adición de la mezcla CO_2 / aire fue luego reanudada a las velocidades originales de flujo de CO_2 y aire y continuada hasta que la mezcla de reacción alcanzó el pH 8.3, indicando que la reacción se encontraba substancialmente completa. El tiempo total de la carbonatación fue 173 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron plaquetas que median $\sim 0.6 - 1.0 \mu\text{m}$ de ancho por $\leq 0.20 \mu\text{m}$ de espesor. El área de

superficie específica por BET del producto fue $12.9 \text{ m}^2/\text{g}$ y la distribución de tamaño de partícula fue DTP a 50 por ciento = $1.20 \text{ }\mu\text{m}$.

En la siguiente Tabla 2 se muestran las propiedades de las adiciones de sales ácidas poliacrilato, incluyendo su grupo de terminación, neutralización, peso molecular, porcentaje de sólidos, y pH inicial, y la cantidad de adición empleada para los anteriores Ejemplos 4 – 14 que corresponden a los Números de Muestras 4 – 14, respectivamente.

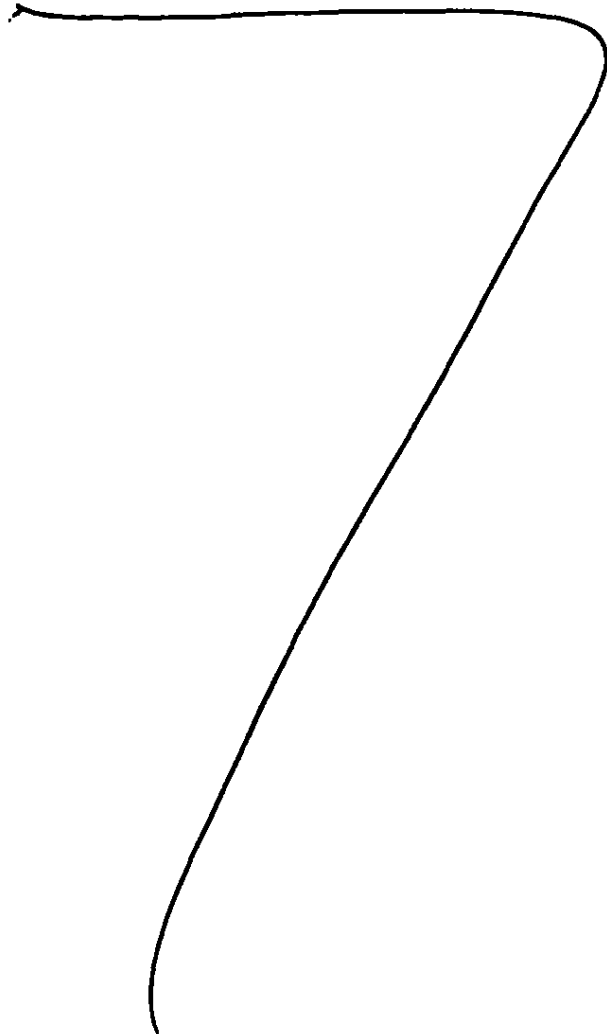


TABLA 2 – ADICIONES DE POLIACRILATO PROPORCIONADAS COMO SALES NEUTRALIZADAS DE ÁCIDO POLIACRÍLICO

NÚMERO DE MUESTRA	GRUPO DE TERMINACIÓN	NEUTRALIZACIÓN	PESO MOLECULAR	SÓLIDOS (%)	pH	CANTIDAD (% de APA seco con respecto al PCC seco)
4	Sulfito	Sodio	4500	45.0	7.5	1.40
5	Sulfito	Sodio	4500	45.0	7.5	5.00
6	Fosfonato	Sodio	3600	40.0	7.0	1.00
7	Fosfonato	Amonio	3400	40.0	7.0	2.45
8	Fosfonato	Sodio	2000	43.0	7.0	1.96
9	Fosfonato	Sodio	2600	43.0	7.0	1.96
10	Fosfonato	Sodio	3500	43.0	7.0	1.96
11	Fosfonato	Sodio	4800	42.0	7.0	1.96
12	Fosfonato	Sodio	6000	44.1	7.2	1.96
13	Fosfonato	Sodio	8000	45.2	7.0	1.96
14	Sulfito	Sodio	2200	43.0	7.0	2.94
15	Sulfito	Sodio	~ 4000	40.0	7.0	2.00

Para evaluar la efectividad de otros ácidos policarboxílicos, se llevaron a cabo experimentos empleando otras adiciones de policarboxilato, a saber, poli(ácido aspártico)y carboximetilcelulosa, cuyos resultados son establecidos en detalle a continuación.

El poli(ácido aspártico) es un polímero de policarboxilato que contiene grupos amina y ácido carboxílico para el cual se investigó un poliaspartato de sodio

neutralizado, disponible como poliaspartato Donlar[®] A-3C proveniente de Donlar Corp., Bedford Park, IL.

Ejemplo Comparativo 1:

200 gramos de CaO fueron hidratados en 2.00 litros de H₂O a 45 grados Celsius por 10 minutos mientras se mezclaban a 750 revoluciones por minuto (78.54 rad/s) con impulsadores gemelos de dispersión de gas. La concentración resultante de la lechada de Ca(OH)₂ fue 0.12 g/mL. La lechada de Ca(OH)₂ fue adicionada a un reactor de 4 litros y enfriada a 16.1 grados Celsius mientras se agitaba a 1250 revoluciones por minuto (130.9 rad/s) empleando impulsores gemelos de dispersión de gas. La carbonatación fue iniciada por medio del burbujeo de una mezcla al 15 por ciento de CO₂ en aire dentro de la lechada a 0.80 litros de CO₂ por minuto. La temperatura de reacción fue sostenida por debajo de 17 grados Celsius durante los primeros 10 minutos del proceso empleando agua enfriada circulando a través de la chaqueta externa del reactor. A los 98 minutos dentro de la reacción, la conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 0.5 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una sal de sodio del poli(ácido aspártico) (Donlar[®] A-3C, 40 por ciento de sólidos), con un peso molecular de 3,200, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos. La carbonatación fue reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ / aire hasta que la lechada alcanzó el pH 8.0. El tiempo total de la reacción fue 155 minutos. Las microfotografías

del producto final revelaron cristales de calcita prismáticos. No se observaron cristales laminados o con forma de placa.

Ejemplo Comparativo 2:

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo Comparativo 1 fue repetido excepto que a los 96 minutos dentro de la reacción, la conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 1.5 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) del poliaspartato de sodio Donlar® A-3C, fue adicionada a la lechada y mezclada por 10 minutos. La carbonatación fue reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ / aire hasta que la lechada alcanzó el pH 8.0. El tiempo total de la reacción fue 156 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron cristales de calcita prismáticos. No se observaron cristales laminados o con forma de placa.

Ejemplo Comparativo 3:

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo Comparativo 1 fue repetido excepto que a los 94 minutos dentro de la reacción, la conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 3.0 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) del poliaspartato de sodio Donlar® A-3C, fue adicionada a la lechada y mezclada

por 10 minutos. La carbonatación fue reanudada a las velocidades originales de flujo de CO_2 / aire hasta que la lechada alcanzó el pH 8.0. El tiempo total de la reacción fue 153 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron cristales de calcita prismáticos. No se observaron cristales laminados o con forma de placa.

La carboximetilcelulosa (CMC) es una cadena polimérica de policarboxilato de estructuras de anillos altamente substituidos que contienen grupos de ácido carboxílico, para la cual se investigaron dos longitudes de cadena diferentes (P.M.), disponibles como FINNFIX proveniente de Metsa-Serla Chemicals OY, Äänekoski, Finlandia.

Ejemplo Comparativo 4:

210 gramos de CaO fueron hidratados en 2.10 litros de H_2O a 40 grados Celsius por 10 minutos mientras se mezclaban a 1000 revoluciones por minuto (104.72 rad/s) con impulsadores gemelos de dispersión de gas. La concentración resultante de la lechada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue 0.12 g/mL. La lechada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue adicionada a un reactor de 4 litros y enfriada a 15.0 grados Celsius mientras se agitaba a 1250 revoluciones por minuto (130.9 rad/s) empleando impulsores gemelos de dispersión de gas. La carbonatación fue iniciada por medio del burbujeo de una mezcla al 15 por ciento de CO_2 en aire dentro de la lechada a 0.80 litros de CO_2 por minuto. La temperatura de reacción fue sostenida por debajo de 16 grados Celsius durante los primeros 10 minutos del proceso empleando agua enfriada circulando a través de la chaqueta externa del reactor. A los 85 minutos dentro de la reacción, la

conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 1.0 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una carboximetilcelulosa (FINNFIX 2), con un peso molecular de 2,000, fue adicionada a la lechada y mezclada por 5 minutos. La carbonatación fue reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ / aire hasta que la lechada alcanzó el pH 7.8. El tiempo total de la reacción fue 140 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron grandes cristales de calcita prismáticos. No se observaron cristales laminados o con forma de placa.

Ejemplo Comparativo 5:

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo Comparativo 4 fue repetido excepto que a los 87 minutos dentro de la reacción, la conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 5.0 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de FINNFIX 2, fue adicionada a la lechada y mezclada por 5 minutos. La carbonatación fue reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ / aire hasta que la lechada alcanzó el pH 7.5. El tiempo total de la reacción fue 150 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron grandes cristales de calcita prismáticos. No se observaron cristales laminados o con forma de placa.

Ejemplo Comparativo 6:

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo Comparativo 4 fue repetido excepto que a los 89 minutos dentro de la reacción, la conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 1.0 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de una carboximetilcelulosa (FINNFIX 10), con un peso molecular de 10,000, fue adicionada a la lechada y mezclada por 5 minutos. La carbonatación fue reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ / aire hasta que la lechada alcanzó el pH 7.5. El tiempo total de la reacción fue 145 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron grandes cristales de calcita prismáticos. No se observaron cristales laminados o con forma de placa.

Ejemplo Comparativo 7:

El proceso recitado anteriormente para el Ejemplo Comparativo 4 fue repetido excepto que a los 90 minutos dentro de la reacción, la conductividad eléctrica descendió de manera significativa, formando un descenso característico en el trazo. El CO₂ / aire fue detenido y una solución acuosa al 5.0 por ciento (por peso seco con respecto al rendimiento del PCC seco) de FINNFIX 10, fue adicionada a la lechada y mezclada por 5 minutos. La carbonatación fue reanudada a las velocidades originales de flujo de CO₂ / aire hasta que la lechada alcanzó el pH 7.6. El tiempo total de la reacción fue 145 minutos. Las microfotografías del producto final revelaron grandes

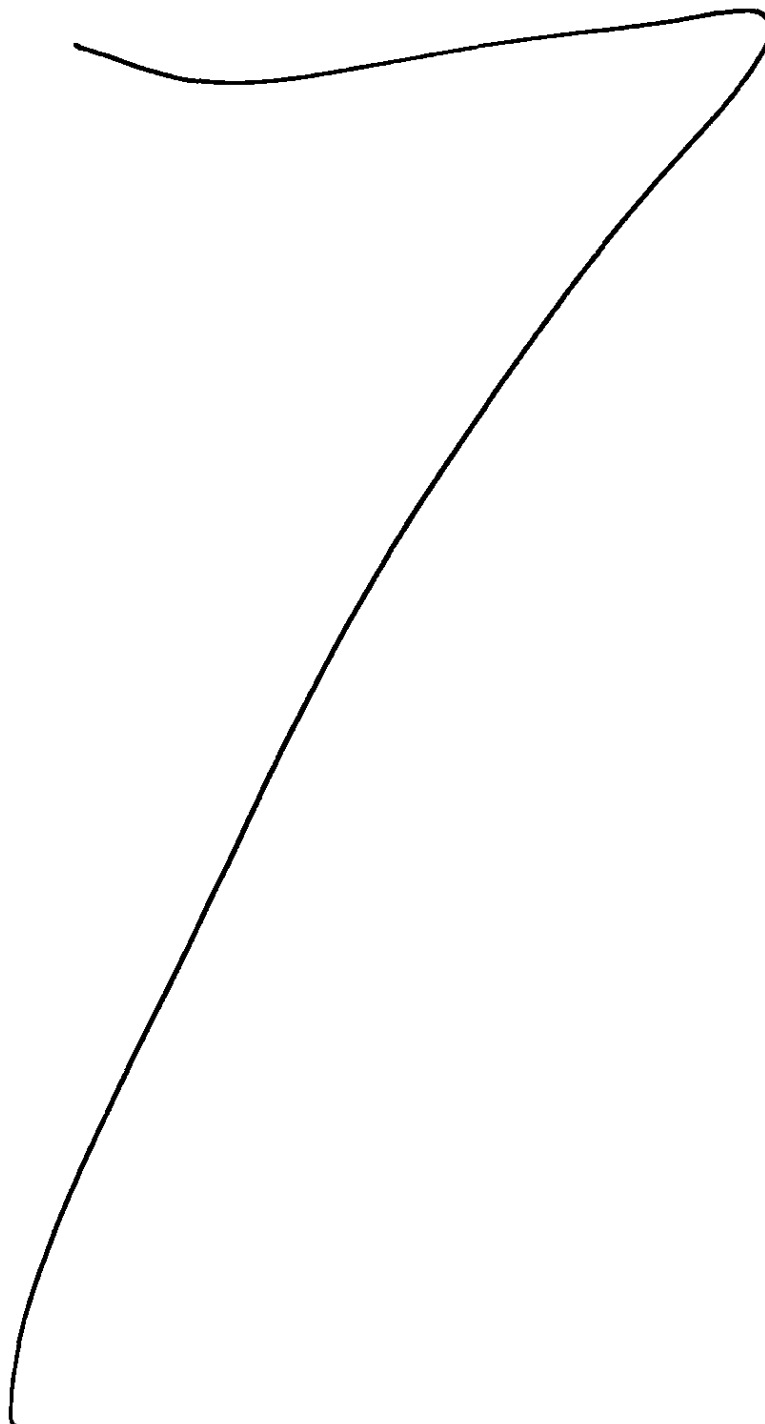
cristales de calcita prismáticos. No se observaron cristales laminados o con forma de placa.

Al examinar los poliacrilatos probados, se observaron en general varias tendencias. Primero, los poliacrilatos de acuerdo con la presente invención que tienen los pesos moleculares más bajos son más efectivos que aquellos que tienen los pesos moleculares más altos. Segundo, de las sales de ácido poliacrílico de la presente invención, aquellas que son neutralizadas con sodio son aditivos más efectivos que aquellas que son neutralizadas con amonio. Tercero, tanto el ácido poliacrílico como las sales neutralizadas de ácido poliacrílico de acuerdo con la presente invención son aditivos efectivos en la formación del PCC laminado. Cuarto, aunque los poliacrilatos de la presente invención son ácidos policarboxílicos, no todos los ácidos policarboxílicos son adiciones efectivas para precipitar el PCC laminado.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado laminado es producido de manera que pueda ser empleado como un pigmento para una variedad de aplicaciones tal como una formulación de relleno o de cobertura para papel.

A pesar de que se han mostrado y descrito las realizaciones y la aplicación de esta invención, aquellas personas versadas en la materia entenderán que las modificaciones y las realizaciones son posibles sin desviarse de los conceptos inventivos aquí descritos. Por ejemplo, aunque se mostraron y describieron anteriormente las realizaciones con respecto a procesos de pequeños lotes y de lotes continuos en plantas piloto, será evidente para aquellas personas versadas en la materia que estos procesos pueden ser

proporcionados como lotes a escala completa o como reacciones continuas.
Por lo tanto, se pretende que las reivindicaciones anexas cubran todas
aquellas modificaciones y realizaciones que caen dentro del verdadero
espíritu y alcance de la presente invención.

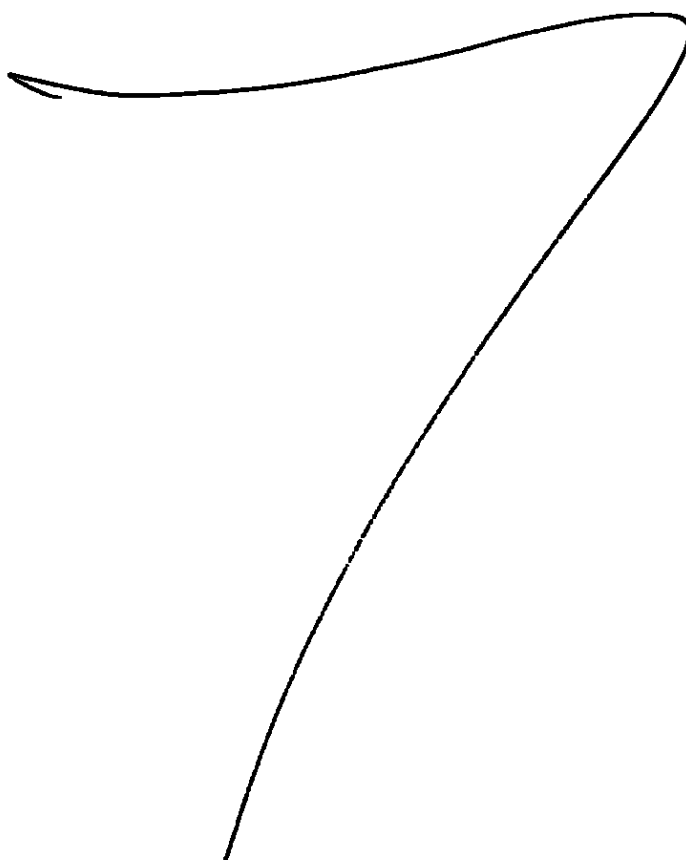


BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las novedosas características y ventajas de la presente invención llegarán a ser evidentes para aquellas personas versadas en la materia a partir de una lectura de la siguiente descripción detallada conjuntamente con los dibujos acompañantes, en donde:

La FIGURA 1 es una microfotografía con un aumento de 10,000X del carbonato de calcio precipitado de morfología substancialmente laminada de acuerdo con la presente invención, y

La FIGURA 2 es un dibujo esquemático de una partícula de carbonato de calcio precipitado que ilustra las características dimensionales de la morfología substancialmente laminada de acuerdo con la presente invención.



Lo que se reivindica es:

1. Un proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado, que comprende las etapas de:

proporcionar una suspensión de hidróxido de calcio,

carbonatar la suspensión del hidróxido de calcio,

adicionar un poliacrilato a la suspensión antes de que se complete la carbonatación a carbonato de calcio precipitado laminado.

2. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de proporcionar una suspensión de carbonato de calcio está comprendida por la hidratación de cal para formar la suspensión de hidróxido de calcio que tiene una concentración de alrededor de 0.09 gramos a alrededor de 0.14 gramos de hidróxido de calcio por mililitro de suspensión.

3. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la temperatura inicial de la suspensión de carbonato de calcio antes de la carbonatación se encuentra en un rango desde alrededor de 8 grados Celsius hasta alrededor de 18 grados Celsius.

4. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido cítrico es adicionado en una cantidad de hasta alrededor de 0.15 por ciento por peso de ácido cítrico seco con respecto al PCC seco.

5. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de carbonatar la suspensión es llevada a cabo hasta que el pH de la solución resultante alcance alrededor de 7.5 a alrededor de 8.0.

6. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de adicionar un poliacrilato a la suspensión es llevada a cabo sin discontinuar la etapa de carbonatar la suspensión.

7. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de adicionar un poliacrilato es llevada a cabo al discontinuar la etapa de carbonatar, adicionando el poliacrilato como una solución acuosa, mezclando la suspensión, y reanudando la carbonatación de la suspensión para precipitar el PCC laminado.

8. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliacrilato es adicionado a la suspensión durante la carbonatación cuando la conductividad específica disminuye a una velocidad de alrededor de 0.02 miliSiemens a alrededor de 0.04 miliSiemens por centímetro por segundo.

9. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliacrilato adicionado a la suspensión es seleccionado a partir del grupo que consiste de un ácido poliacrílico y una sal neutralizada de ácido poliacrílico.

10. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliacrilato adicionado a la suspensión es al menos uno seleccionado a partir del grupo que consiste de COLLOID 102, COLLOID 110, COLLOID 140, COLLOID 180, COLLOID 200, COLLOID 204, COLLOID 220, COLLOID 240, COLLOID 260, COLLOID 280, COLLOID 284, ACUMER 9300, ACUMER 9470, y FENNODISPO A42, y combinaciones de los mismos.

11. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliacrilato es adicionado en una cantidad de al menos alrededor de 1 por ciento por peso de poliacrilato seco con respecto al rendimiento del PCC seco.

12. El producto de carbonato de calcio precipitado laminado producido por medio del proceso de la reivindicación 1.

13. El producto de carbonato de calcio precipitado laminado producido por medio del proceso de la reivindicación 6.

14. El producto de carbonato de calcio precipitado laminado producido por medio del proceso de la reivindicación 7.

15. Un carbonato de calcio precipitado laminado que tiene partículas de morfología substancialmente laminada con paquetas que tienen un ancho de desde alrededor de 0.4 micras (0.4 μm) hasta alrededor de 1.5 micras (1.5 μm) y un espesor de desde alrededor de 0.05 micras (0.05 μm) hasta

alrededor de 0.2 micras (0.2 μm), una distribución de tamaño de partícula que tiene 90 por ciento en peso de las partículas que se encuentran por debajo de alrededor de 2.5 micras (2.5 μm) y 50 por ciento en peso de las partículas por debajo de alrededor de 1.5 micras (1.5 μm), y un área de superficie específica de desde alrededor de 8 metros cuadrados por gramo hasta alrededor de 20 metros cuadrados por gramo.

16. El carbonato de calcio precipitado laminado de acuerdo con la reivindicación 15 en donde la fase predominante es calcita.

17. El papel que tiene como un relleno el carbonato de calcio precipitado laminado producido por medio del proceso de la reivindicación 1.

18. El papel recubierto con una formulación que contiene el carbonato de calcio precipitado laminado producido por medio del proceso de la reivindicación 1.



FIGURA 1

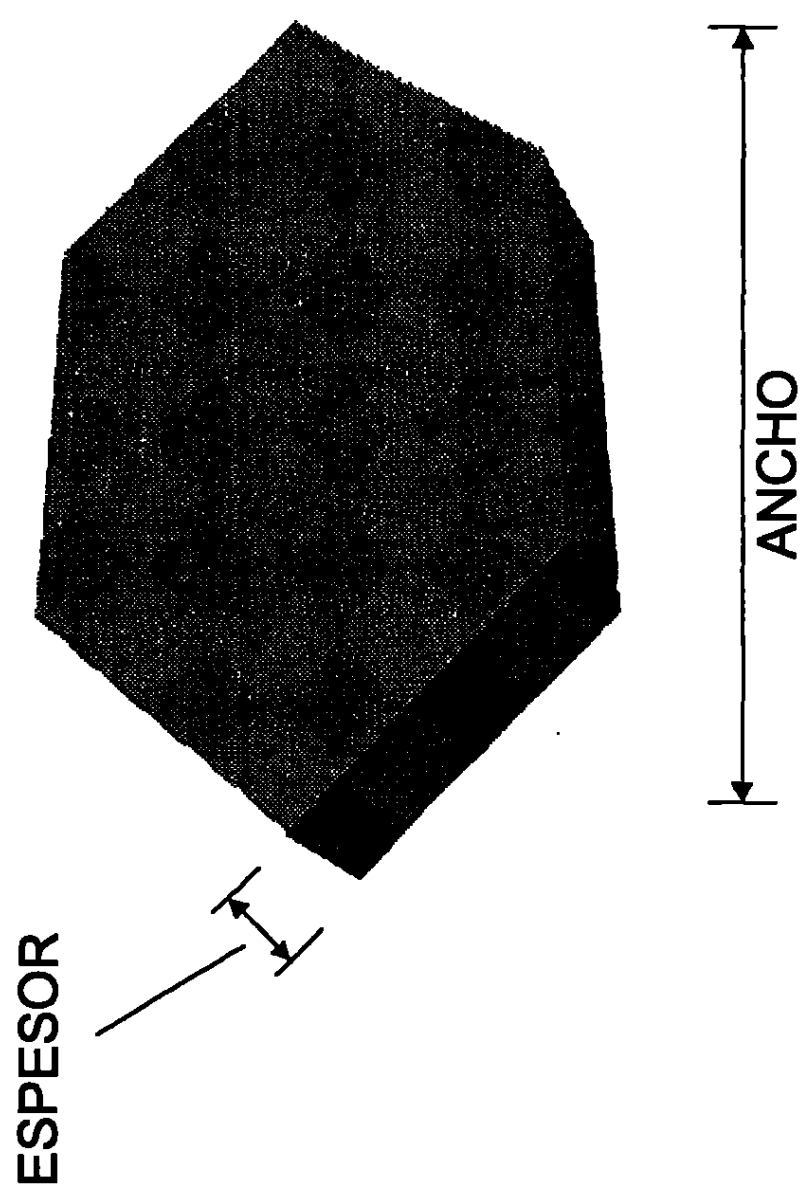


FIGURA 2

TRADUCCION OFICIAL NO. 2004-05-28-259
DE UN DOCUMENTO PRESENTADO EN INGLES

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A todos a quienes llegare el presente, saludos:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS

18 de mayo de 2004

Por medio del presente documento se certifica que anexo al mismo se encuentra una fiel copia tomada de los registros de la oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos, correspondiente a los documentos de solicitud de patente identificada a continuación, la cual cumplió con los requerimientos exigidos para que le sea otorgada una fecha de presentación de acuerdo con la norma legal 35 USC 111.

NUMERO DE SOLICITUD: 10/456.706

FECHA DE PRESENTACION: 06 de junio de 2003

45

Sello dorado.

Por autorización del

COMISIONADO DE MARCAS Y PATENTES

(firma: ilegible)

E. BORNETT

FUNCIONARIO CERTIFICADOR

10456706.060603

DN 03-007

Lo que se reivindica es:

1. Un proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado que comprende los pasos de:

proporcionar una suspensión de hidróxido de calcio,

adicionar un poliacrilato a la suspensión antes de completar la carbonatación para

precipitar el carbonato de calcio laminado.

2. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el paso de proporcionar una suspensión de carbonato de calcio comprende hidratar cal para formar la suspensión de hidróxido de calcio que tiene una concentración de alrededor de

48

0.09 gramos hasta cerca de 0.14 gramos de hidróxido de calcio por mililitro de suspensión.

3. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde la temperatura inicial de la suspensión de carbonato de calcio antes de la carbonatación está en un rango desde cerca de 8 grados Celsio hasta cerca de 18 grados Celsio.

4. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el ácido cítrico se agrega en una cantidad de hasta 0.15 por ciento de ácido cítrico seco en PCC seco por peso.

5. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el paso de carbonatar la suspensión se lleva a cabo hasta que el pH de la solución resultante alcanza cerca de 7.5 hasta cerca de 8.0.

6. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el paso de añadir un poliacrilato a la suspensión se lleva a cabo sin discontinuar el paso de carbonatar la suspensión.

7. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el paso de agregar un poliacrilato se lleva a cabo discontinuando el paso de carbonatar, agregando el poliacrilato como una solución acuosa, mezclando la suspensión y continuando carbonatando la suspensión para precipitar el PCC laminado.

8. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el poliacrilato se agrega a la suspensión durante la carbonatación donde la conductividad específica disminuye a una tasa de cerca de 0.02 milliSiemens hasta cerca de 0.04 milliSiemens por centímetro por segundo.

9. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el poliacrilato agregado a la suspensión se selecciona del grupo que comprende un ácido poliacrílico y una sal ácida poliacrílica neutralizada.

10. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el poliacrilato agregado a la suspensión es al menos uno seleccionado del grupo que comprende COLLOID 102, COLLOID 110, COLLOID 140, COLLOID 180, COLLOID 200, COLLOID 204,

COLLOID 220, COLLOID 240, COLLOID 260, COLLOID 280, COLLOID 284, ACUMER 9300, ACUMER 9470 Y FENNODISPO A42, y combinaciones de los mismos.

11. El proceso para la preparación de carbonato de calcio precipitado laminado de conformidad con la reivindicación 1, donde el poliacrilato se agrega en una cantidad de al menos cerca de 1 por ciento por peso de poliacrilato en base al rendimiento del PCC seco.

12. El producto de carbonato de calcio precipitado laminado producido por el proceso de la reivindicación 1.

13. El producto de carbonato de calcio precipitado laminado producido por el proceso de la reivindicación 6.

14. El producto de carbonato de calcio precipitado laminado producido por el proceso de la reivindicación 7.

15. Un carbonato de calcio laminado precipitado que tiene partículas de morfología laminada sustancialmente con plaquetas que tienen un ancho desde alrededor de 0.4 micrones hasta cerca de 1.5 micrones y un espesor desde

alrededor de 0.05 micrones hasta cerca de 0.5 micrones, una distribución de tamaño de partícula que tiene un peso de 90 por ciento de las partículas yacen por debajo de cerca de 2.5 micrones y 50 por ciento de peso de las partículas por debajo de cerca de 1.5 micrones y un área de superficie específica desde alrededor de 8 metros cuadrados por gramo hasta cerca de 20 metros cuadrados por gramo.

16. El carbonato de calcio laminado precipitado de conformidad con la reivindicación 19 donde la fase predominante es calcita.

17. Papel que tiene una lámina de carbonato de calcio laminado precipitado producido por la reivindicación 1.

18. Papel cubierto con una formulación que contiene carbonato de calcio laminado precipitado producido por el proceso de la reivindicación 1.

Traducido según mi mejor saber y entender, este día 28 de mayo de 2004, en la ciudad de Santafé de Bogotá, por Anita Escobar de Tamayo, Traductora Oficial, Res. 2177 del 15 de agosto de 1989, Ministerio de Justicia, República de Colombia.

TRADUCTOR OFICIAL
RESOLUCION 2177
Anita Escobar de Tamayo
ANITA ESCOBAR DE TAMAYO

PA 1171150

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

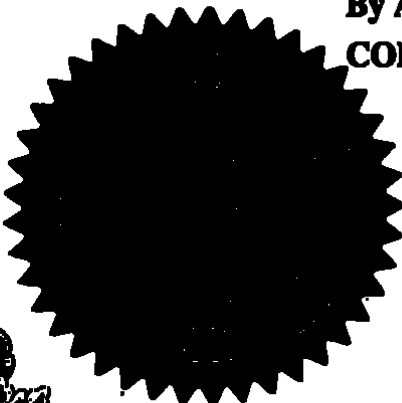
May 18, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 10/456,706

FILING DATE: June 06, 2003

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



E. BORNETT
Certifying Officer

51

10456746 .464643

17648 U.S. PTO
06/06/03

Practitioner's Docket No. DN 03-007

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Box Patent Application
Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

NEW APPLICATION TRANSMITTAL

Transmitted herewith for filing is the patent application of

Inventor(s): Harry John Huhn III
For (title): PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PLATY PRECIPITATED CALCIUM
CARBONATES, PRODUCT PRODUCED THEREBY, AND PAPER
INCORPORATING SAME

16228 U.S. PTO
10/456706

1. Type of Application

This transmittal is for an original (nonprovisional) application.

2. Papers Enclosed

A. Required for filing date under 37 C.F.R. 1.53(b) (Regular) or 37 C.F.R. 1.153 (Design)
Application

Page(s) of Specification 26

Page(s) of Claims 4

B. Other Papers Enclosed

Page(s) of declaration and power of attorney 2

Page(s) of abstract 1

Page(s) of Assignment 5

3. Declaration or Oath

Enclosed

Executed by: Inventors.

4. Inventorship Statement

The inventorship for all the claims in this application is the same.

5. Language

English

6. Assignment

An assignment of the invention to Specialty Minerals (Michigan) Inc. is attached.

22

52

10456706 .060603

7. Fee Calculation (37 C.F.R. 1.16)

Regular Application					
CLAIMS AS FILED					
Claims	Number Filed	Basic Fee Allowance	Number Extra	Rate	Basic Fee 37 CFR 1.16(a) \$750.00
Total Claims (37 CFR 1.16(c))	18	- 20 =	2 x	\$18.00	\$0.00
Independent Claims (37 CFR 1.16(b))	2	- 3 =	0 x	\$78.00	\$0.00
Multiple Dependent Claim(s), if any (37 CFR 1.16(d))			+	\$260.00	\$0.00
Filing Fee Calculation					\$750.00

8. Fee Payment Being Made at This Time

Charge to Deposit Account No. 13-3639

9. Authorization to Charge Additional Fees

The Commissioner is hereby authorized to charge the following additional fees by this paper and during the entire pendency of this application to Account No. 13-3639.

- 37 C.F.R. 1.16(a), (f) or (g) (filing fees)
- 37 C.F.R. 1.16(b), (c) or (d) (presentation of extra claims)
- 37 C.F.R. 1.16(e) (surcharge for filing the basic filing fee and/or declaration on a date later than the filing date of the application)

10. Instructions as to Overpayment
Credit Account No. 13-3639.


SIGNATURE OF PRACTITIONER

Marvin J. Powell
Reg. No. 29,840
Minerals Technologies Inc.
One Highland Avenue
Bethlehem, PA 18017

Tel. No.: (610) 861-3466



BS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Docket No. DN 03-007
MJP/MJH/air

IN RE APPLICATION OF:

Harry John Hahn III

SERIAL NO.: Not yet assigned

Group Art Unit: Not yet assigned

FILED: Herewith

Examiner: Not yet assigned

**FOR: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PLATY PRECIPITATED CALCIUM
CARBONATES, PRODUCT PRODUCED THEREBY, AND PAPER
INCORPORATING SAME**

Box New Patent Application
Hon. Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

RECORDAL OF ASSIGNMENT - 37 CFR 1.331

Sir:

Kindly record the enclosed assignment for the above-identified application. When recordal has been effected, please return the original document to the undersigned.

The Commissioner is authorized to charge the fee of \$40.00 to Deposit Account No. 13-3639. Please charge any additional fees due or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3639.

Respectfully Submitted



Marvin J. Powell
Attorney of Record
Registration No. 29,840

June 6, 2003

10236 U.S. PTO
10/456706
08/06/03

56

PATENT APPLICATION
OF
HARRY JOHN HUHN III
FOR
PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PLATY PRECIPITATED
CALCIUM CARBONATES, PRODUCT PRODUCED THEREBY,
AND PAPER INCORPORATING SAME

DN 03-007

MJP/MJH/alr

DN 03-007

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

What is needed is a novel method for producing platy precipitated calcium carbonate (PCC) that is economical to use.

5

The present invention provides a process and a product produced by that process. What is herein disclosed is a method for producing platy PCC having the steps of providing an aqueous suspension of calcium hydroxide, carbonating the suspension of calcium hydroxide, called a slurry, adding a polyacrylate to the slurry prior to the completion of carbonation to precipitate
10 platy calcium carbonate. A paper that is filled with the platy PCC produced by this process is also provided. Additionally, it is envisioned that the platy PCC made according to the present invention can be used as a coating for paper or as a filler for polymers.

The product produced by the process, primarily a calcite, normally is comprised of
15 platelets having a width of from about 0.4 microns to about 1.5 microns and a thickness of from about 0.05 microns to about 0.2 microns, a particle size distribution (PSD) having 90 weight percent of the particles lie below about 2.5 microns and 50 weight percent of the particles below about 1.5 microns, and a specific surface area of from about 8 to about 20 square meters per gram.

20 Shown in FIGURE 1 is a photomicrograph at a magnification of 10,000X of an exemplary precipitated platy calcium carbonate according to the present invention prepared as Example #1 described in detail below. Shown in FIGURE 2 is a schematic drawing of a precipitated calcium

DN 03-007

carbonate particle illustrating the dimensional characteristics of the substantially platy morphology according to the present invention and the manner in which the width and thickness were measured.

5 It has been found that the aforesaid platy PCC of the present invention can be made by a controlled process that entails controlling the time at which the addition of a polyacrylate occurs during the carbonation of the lime slurry. In brief, the process for producing the platy PCC of the present invention involves the reaction of calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, with carbon dioxide, CO_2 , in the presence of a polyacrylate, preferably in the form of a polyacrylic acid or a
10 neutralized polyacrylate salt. The polyacrylate is provided after the initiation and prior to the completion of the carbonation reaction.

More specifically, the process according to the present invention includes the steps of slaking lime (CaO) by adding water to form a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension with a concentration of from
15 about 0.09 grams to about 0.14 grams $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /milliliter (ml) of slake suspension and, more preferably, from about 0.11-0.13g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /ml of slake suspension. After slaking, the temperature is adjusted by circulating chilled water through the outer jacket of the reaction vessel while mixing the reactants thoroughly to bring the slake to a desired temperature before carbonation is initiated. The starting carbonation temperature can range between from about 8
20 degrees Celsius to about 18 degrees Celsius, with a temperature between from about 10 degrees Celsius to about 18 degrees Celsius being preferred and a temperature of between from about 12 degrees Celsius to about 18 degrees Celsius being most preferred.

57

10456706 .060603

DN 03-007

Carbonation of the slurry is then performed by adding CO₂ gas into the Ca(OH)₂ suspension with thorough agitation. The gas flow rate is adjusted to achieve a target carbonation time of from about 100 minutes (min) to about 150 minutes, which typically requires from about 5 0.0022 liters to about 0.0033 liters CO₂/minute/gram Ca(OH)₂. The nature of the carbon dioxide gas for the carbonation is not particularly critical, which may be provided pure or in the standard mixtures of carbon dioxide in either nitrogen or air commonly used for such carbonations. Likewise, the nature of the source for the starting calcium hydroxide slurry is not critical. The purity of the carbonating gas, water, and the lime essentially determine the purity of the final 10 product.

During carbonation, the electrical conductivity of the reaction mixture is measured using a conductivity meter or cell such as those available from Cole-Parmer Instrument Company, Vernon Hills, IL or Extech Instruments Corporation, Waltham, MA. When the reaction mixture 15 during carbonation begins a sudden, characteristic drop in conductivity the addition of a polyacrylate to the slurry is initiated with thorough agitation. Conductivity as used herein refers to the electrical conductivity properties of an aqueous slurry, which is due to the presence of ions (e.g., Ca²⁺, OH⁻) in the aqueous phase. The measurement that is made during the carbonation process is actually the specific conductivity, which is a measure of the electrical conductivity of 20 the aqueous slurry through 1 centimeter (cm) of the slurry. The units for specific conductivity are milliSiemens per centimeter (mS/cm). The drop in conductivity at which the polyacrylate addition is made occurs when the conductivity decreases at a rate of about 0.02 milliSiemens to

[REDACTED]

Copy provided by USPTO from the PACH image database on 08/10/2010

20

DN 03-007

about 0.04 milliSiemens per centimeter per second (mS/cm/sec). Typically, this decrease in conductivity occurs when the step of carbonating the suspension of Ca(OH)_2 to CaCO_3 is 60 percent to 70 percent complete. This point may also be determined by using titration to determine when about 60 percent to about 70 percent of the Ca(OH)_2 has been reacted with the

5 CO_2 .

Preferably, the polyacrylate is added to the slurry as an aqueous solution in amounts of ranging from at least about 1 percent by weight of dry polyacrylate on dry PCC yield. The polyacrylates that may be employed in the instant process generally have molecular weights of

10 from about 2000 to about 10,000 and include specific polyacrylic acids which are available as surfactants commonly used as scale inhibitors, sequestrants, deflocculants and detergent promoters. The polyacrylate may also be provided as specific sodium or ammonium polyacrylate salts that, preferably, are sulfite or phosphonate terminated polyacrylates. Although the polyacrylates according to the present invention are polycarboxylic acids, it has

15 been discovered that the specific polyacrylic acids and neutralized polyacrylic salts set forth below are effective additives in the formation of platy PCC.

Commercially available polyacrylates useful in the process of the present invention are: COLLOID 102, COLLOID 110, COLLOID 140, COLLOID 180, COLLOID 200, COLLOID

20 204, COLLOID 220, COLLOID 240, COLLOID 260, COLLOID 280, COLLOID 284, and FENNODISPO A42 which are available from Kemira Chemicals, Helsinki, Finland ; and ACUMER 9300 and ACUMER 9470 which are available from Rohm and Haas Company,

DN 03-007
Philadelphia, Pennsylvania.

As described above, the carbonation reaction of the process of the present invention is initiated at a temperature between about 8 degrees Celsius to about 18 degrees Celsius and subsequently reacts over a broad temperature range, of from about 8 degrees Celsius to about 80 degrees Celsius, with from about 10 degrees Celsius to about 70 degrees Celsius being typical, and from about 15 degrees Celsius to about 60 degrees Celsius being most typical. When the starting carbonation temperature is above about 16 degrees Celsius, citric acid is preferably added in amount of up to about 0.15 percent by weight dry citric acid on dry PCC yield to help ensure formation of the platy PCC which could otherwise be inhibited due to variations in such factors as the raw starting material characteristics and reaction rate of carbonation. Citric acid may also be added to the slake at any time prior to carbonation to provide a thinner platy PCC having an increased surface area over the platy PCC produced using no citric properties which are desirable in most applications (e.g., paper filling and coating). The carbonation of the lime slurry is continued until the precipitation reaction is substantially complete and, preferably, terminated when the pH of the carbonated slurry is at about 7.5 to about 8.0. Such carbonation is usually accomplished in a period of about 4 hours or less, a period of from about 120 minutes to about 180 minutes being preferred, with the reaction time being adjusted by controlling the CO₂ gas flow rate and typical carbonation rates being from about 0.0022 liters to about 0.0033 liters CO₂/minute/gram Ca(OH)₂.

DN 03-007

The calcium carbonate in the final slurry may be utilized as such, concentrated and dispersed at high solids for use in paper coatings, or may be filtered, dried and milled for use as a dry product.

5 The product of the present invention has been found to be especially useful as a filler in paper, polymers, and paint, and as a paper coating pigment.

10 The following non-limiting examples are provided to more specifically teach and set forth particular embodiments of the present invention as envisioned here. They are for illustrative purposes only, however, and are not to be construed as limiting the invention. It is recognized that minor changes and alterations can be made to the process parameters and components that are not specifically contemplated herein. However, to the extent any such changes or alterations do not materially change or affect the process or the final product, it is to be understood that such changes also fall within the scope of the invention as defined by the
15 claims that follow.

20 As referred to below, specific surface area refers to the area of the surface of a particle per unit weight based on the quantity of nitrogen gas that adsorbs as a single layer of gas molecules on the particle. Once the gas adsorption properties of the material in question have been measured, then the surface area of the material in question is calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation, Micromeritics Floworb 2300 Instruction Manual, 1986. The average particle size distributions of the particles produced according to the present invention

DN 03-007

were determined by using a Micromeritics Sedigraph 5100 Analyzer which uses x-rays to measure sedimentation rate relative to size. The width and thickness of the platelet-shaped particles were measured using a Philips XL-20 scanning electron microscope.

5 **Example 1: Platy PCC on 4 liter scale with polyacrylic acid addition**

Into a 4-liter stainless reactor equipped with twin gas dispersion impellers and a CO₂ injection tube there was introduced 2100 milliliters (ml) of water heated to 45 degrees Celsius. To the water was added 210 grams (g) of calcium oxide (CaO) while mixing at 750 revolutions per minute for 10 minutes to provide a resultant Ca(OH)₂ slurry having a concentration of 0.12
10 grams Ca(OH)₂ /ml of slake slurry as determined by methyl orange (M.O.) titration with 1 Normal (N) hydrochloric acid.

The Ca(OH)₂ slurry was cooled to 15.7 degrees Celsius using chilled water circulating through the reactor's outer jacket while agitating at 1250 revolutions per minute using the twin
15 gas dispersion impellers. Carbonation was initiated by adding a 15 percent CO₂ at a rate of 0.84 liters CO₂/min admixed with 85 percent air mixture gas into the slurry in the reactor.

The reaction temperature was held under 17 degrees Celsius during the first 10 minutes of carbonation using chilled water circulating through the reactor's outer jacket. At 89 minutes
20 into the carbonation reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace. The CO₂/air mixture was stopped and an aqueous solution of polyacrylic acid (M.W. = 2000) was added, with the polyacrylic acid being provided in an

DN 03-007

amount 1.20 percent dry polyacrylic acid on dry PCC by weight and the slurry was mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylic acid used are provided as Sample No. 1 in Table 1 below.

- 5 Addition of the CO₂ /air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.0, indicating that the reaction was substantially complete.

- 10 Micrographs of the final product revealed the resulting calcium carbonate product consisted of platelets measuring ~0.5-1.0 microns (μm) wide by ~0.1-0.15μm thick. X-ray diffraction (XRD) analysis showed the product to be composed of 75 percent - 79 percent calcite, 15 percent - 20 percent vaterite.

Example 2: Platy PCC on 4 liter scale with polyacrylic acid addition

- 15 The process recited above for Example 1 was repeated except that at 90 minutes into the carbonation reaction, the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was then stopped and an aqueous solution of polyacrylic acid (M.W. = 4700) was added, with the polyacrylic acid being provided in an amount 5.00% dry polyacrylic acid on dry PCC by weight and the slurry was mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylic acid
20 used are provided as Sample No. 2 in Table 1 below.

DN 03-007

Addition of the CO₂ /air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.1, indicating that the reaction was substantially complete. The total reaction time was 140 minutes.

- 5 Micrographs of the final product revealed the resulting calcium carbonate product consisted of platelets measuring ~0.5-1.0 microns (μm) wide by ~0.1-0.15μm thick. The BET specific surface area of the product was 10.1 m²/g.

Example 3: Platy PCC on 4 liter scale with polyacrylic acid addition.

- 10 The process recited above for Example 1 was repeated except that at 85 minutes into the carbonation reaction, the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was then stopped and an aqueous solution of polyacrylic acid (M.W. = 10,000) was added, with the polyacrylic acid being provided in an amount 5.00 percent dry polyacrylic acid on dry PCC by weight and the slurry was mixed for 10 minutes. The properties of the
- 15 polyacrylic acid used are provided as Sample No. 3 in Table 1 below.

Addition of the CO₂ /air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.0, indicating that the reaction was substantially complete. The total reaction time was 144.5 minutes.

20

26
1

DN 03-007

Micrographs of the final product revealed the resulting calcium carbonate product consisted of platelets measuring ~0.5-1.0 microns (μm) wide by ~0.1-0.15 μm thick. The BET specific surface area of the product was 9.6 m^2/g .

- 5 Shown in Table 1 below are properties of the polyacrylic acid additions, including their termination group, molecular weight, percent solids, and pH, and the amount of addition used for Examples 1-3 above which correspond to Sample Numbers 1-3, respectively.

TABLE 1-POLYACRYLATE ADDITIONS PROVIDED AS POLYACRYLIC ACID

SAMPLE NUMBER	TERMINATION GROUP	MOLECULAR WEIGHT	SOLIDS (%)	pH	AMOUNT (% dry PAA on dry PCC)
1	Sulfite	2000	49.0	2.5	1.20
2	Sulfite	4700	48.0	4.0	5.00
3	Sulfite	10,000	48.0	3.6	5.00

10

Example 4: Platy PCC on 4 liter scale with neutralized polyacrylic acid salt.

- The process recited above for Example 1 was repeated except that at 93 minutes into the carbonation reaction, the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The
- 15 CO_2/air was then stopped and an aqueous solution of a neutralized polyacrylic acid salt (M.W. = 4,500) was added, with the polyacrylic acid being provided in an amount 1.40 percent dry

DN 03-007

polyacrylic acid salt on dry PCC by weight and the slurry was mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylic acid salt used are provided as Sample No. 4 in Table 2 below.

5 Addition of the CO₂ /air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.0, indicating that the reaction was substantially complete. The total reaction time was 155 minutes.

Micrographs of the final product revealed the resulting calcium carbonate product consisted of platelets measuring ~0.4-0.9 microns (μm) wide by ~0.1-0.15μm thick. The BET
10 specific surface area of the product was 10.8 m²/g and the particle size distributions were PSD at 90 percent =2.25 μm and PSD at 50 percent = 1.44μm. X-ray diffraction (XRD) analysis showed the product to be composed of 84 percent - 87 percent calcite, 7 percent - 10 percent vaterite, 2 percent - 4 percent water, and 2 percent - 4 percent amorphous.

15 Example #5: Platy PCC on pilot plant scale with neutralized polyacrylic acid salt

CaO was hydrated in H₂O at 55 degrees Celsius in a two-zone ZMI PORTEC Slaker available from ZMI Portec Chemical Processing Group, Sibley, IA, yielding 540 gallons of Ca(OH)₂ slurry at 0.13 g/ml concentration. The Ca(OH)₂ slurry was added to an 850 gallon reactor and cooled to 17.0 degrees Celsius using a recirculating heat exchanger. 0.15 percent (by
20 weight PCC yield) citric acid was added to the slurry while agitating at 197 rpm using twin gas dispersion impellers.

DN 03-007

Carbonation was initiated by adding a 15 percent CO₂ /85 percent air mixture gas into the slurry in the reactor at a rate of 31 standard cubic feet per minute CO₂ and 176 standard cubic feet minute air. The carbonation reaction temperature was held under 18.0°C during the first 12 minutes of the process using the heat exchanger. At 87 minutes into the carbonation reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace at which time an aqueous solution of a neutralized polyacrylic acid salt (M.W. = 4,500) was added was added to the slurry without pausing carbonation of the slurry, with the polyacrylic acid being provided in an amount 5.0 percent dry polyacrylic acid salt on dry PCC by weight. The properties of the polyacrylic acid salt used are provided as Sample No. 5 in Table 2 below.

Carbonation was continued until the pH of the reaction mixture became 7.4, indicating that the reaction was substantially complete. The total reaction time was 161 minutes.

Micrographs of the final product revealed the resulting calcium carbonate product consisted of platelets measuring ~0.4-0.8 microns (µm) wide by ~0.10 µm thick. The BET specific surface area of the product was 14.0 m²/g and the particle size distributions were PSD at 90 percent < 1.68µm and PSD at 50 percent < 1.04µm.

Example #6: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate.

The process recited above for Example 1 was repeated except that at 87 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was then stopped and a 1.0 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 3,600 molecular weight, sodium neutralized, phosphonate terminated polyacrylate salt was added and the slurry

DN 03-007

was mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 6 in Table 2 below.

5 Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 7.7, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 165 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.5-1.2µm wide by ≤0.15µm thick.

Example #7: Platy PCC on 4 liter scale with ammonium polyacrylate.

10 The process recited above for Example 1 was repeated except that at 87 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 2.45 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 3,400 molecular weight, ammonium neutralized, phosphonate-terminated polyacrylate salt was added and the slurry was mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 7 in Table 2 below.

15 Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 9.8, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 165 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.4-1.0µm wide by ≤0.15µm thick.

DN 03-007

Example 8: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate.

The process recited above for Example 1 was repeated except at 90 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.96 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 2,000 molecular weight, sodium
5 neutralized, phosphonate-terminated polyacrylate salt was added and the slurry was mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 8 in Table 2 below.

Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates
10 and continued until the reaction mixture reached pH 8.8, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 160 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.5-0.9µm wide by ≤0.15µm thick. The BET specific surface area of the product was 13.1m²/g and the particle size distribution was PSD at 50 percent = 1.05µm.

15

Example 9: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate

The process recited above for Example 1 was repeated except at 89 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.96 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 2,600 molecular weight, sodium
20 neutralized, phosphonate-terminated polyacrylate salt was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 9 in Table 2 below.

DN 03-007

Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.9, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 145 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.5-1.0µm wide by ≤0.20µm thick. The BET specific surface area of the product was 13.2m²/g and the particle size distribution was PSD at 50 percent = 1.20µm.

Example 10: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate

The process recited above for Example 1 was repeated except at 90 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.96 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 3,500 molecular weight, sodium neutralized, phosphonate-terminated polyacrylate salt was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 10 in Table 2 below.

Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.6, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 183 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.5-1.0µm wide by ≤0.15µm thick. The BET specific surface area of the product was 14.5 m²/g and the particle size distribution was PSD at 50 percent = 0.95µm.

DN 03-007

Example 11: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate

The process recited above for Example 1 was repeated except at 87 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.96 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 4,800 molecular weight, sodium neutralized, phosphonate-terminated polyacrylate salt was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 11 in Table 2 below.

10 Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.8, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 152 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.4-0.8µm wide by ≤0.20µm thick. The BET specific surface area of the product was 13.3 m²/g and the particle size distribution was PSD at 50 percent
15 = 0.93µm.

Example 12: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate

The process recited above for Example 1 was repeated except at 84 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.96 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 6,000 molecular weight, sodium neutralized, phosphonate-terminated polyacrylate salt was added to the slurry and mixed for 10

DN 03-007

minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 12 in Table 2 below.

5 Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.4, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 180 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.5-0.9µm wide by ≤0.15µm thick. The BET specific surface area of the product was 14.8 m²/g and the particle size distribution was PSD at 50 percent = 1.27µm.

10

Example 13: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate

The process recited above for Example 1 was repeated except at 86 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.96 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of an 8,000 molecular weight, sodium neutralized, phosphonate-terminated polyacrylate salt was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 13 in Table 2 below.

20 Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.7, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 154 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.4-1.0µm wide by ≤0.20µm thick. The BET specific

DN 03-007

surface area of the product was 8.7 m²/g and the particle size distribution was PSD at 50 percent = 0.98μm.

Example 14: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate

5 The process recited above for Example 1. was repeated except at 86 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 2.94 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 2,200 molecular weight, sodium neutralized, sulfite-terminated polyacrylate salt was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 14 in Table 2
10 below.

 Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.7, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 138 minutes. Micrographs of the final
15 product revealed platelets measuring ~0.5-1.0μm wide by ≤0.10μm thick. The BET specific surface area of the product was 14.6 m²/g and the particle size distribution was PSD at 50 percent = 0.76μm.

Example 15: Platy PCC on 4 liter scale with sodium polyacrylate

20 The process recited above for Example 1 was repeated except at 82 minutes the electrical conductivity formed the characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 2.00 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 4,000 molecular weight, sodium

DN 03-007

neutralized, sulfite-terminated polyacrylate salt was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The properties of the polyacrylate salt used are provided as Sample No. 15 in Table 2 below.

5 Addition of the CO₂/air mixture was then resumed at the original CO₂ and air flow rates and continued until the reaction mixture reached pH 8.3, indicating that the reaction was substantially complete. The total carbonation time was 173 minutes. Micrographs of the final product revealed platelets measuring ~0.6-1.0µm wide by ≤0.20µm thick. The BET specific surface area of the product was 12.9 m²/g and the particle size distribution was PSD at 50 percent
10 = 1.20µm.

 Shown in Table 2 below are properties of the polyacrylate acid salt additions, including their termination group, neutralization, molecular weight, percent solids, and initial pH, and the amount of addition used for Examples 4-14 above which correspond to Sample Numbers 4-14,
15 respectively.

20

DN 03-007

**TABLE 2-POLYACRYLATE ADDITIONS PROVIDED
AS NEUTRALIZED POLYACRYLIC ACID SALTS**

SAMPLE NO.	TERMINATION GROUP	NEUTRALIZATION	MOLECULAR WEIGHT	SOLIDS (%)	PH	AMOUNT (% dry PAA on dry PCC)
4	Sulfite	Sodium	4500	45.0	7.5	1.40
5	Sulfite	Sodium	4500	45.0	7.5	5.00
6	Phosphonate	Sodium	3600	40.0	7.0	1.00
7	Phosphonate	Ammonium	3400	40.0	7.0	2.45
8	Phosphonate	Sodium	2000	43.0	7.0	1.96
9	Phosphonate	Sodium	2600	43.0	7.0	1.96
10	Phosphonate	Sodium	3500	43.0	7.0	1.96
11	Phosphonate	Sodium	4800	42.0	7.0	1.96
12	Phosphonate	Sodium	6000	44.1	7.2	1.96
13	Phosphonate	Sodium	8000	45.2	7.0	1.96
14	Sulfite	Sodium	2200	43.0	7.0	2.94
15	Sulfite	Sodium	~4000	40.0	7.0	2.00

5 To evaluate the effectiveness of other polycarboxylic acids, experiments were performed using other polycarboxylate additions, namely, poly(aspartic acid) and carboxymethylcellulose, the results for which are set forth in detail below.



75

10456706-060603

DN 03-007

Poly(aspartic acid) is a polycarboxylate polymer containing amine and carboxylic acid groups for which a sodium-neutralized polyaspartate, available as Donlar[®] A-3C polyaspartate from Donlar Corp., Bedford Park, IL, was investigated.

5 Comparative Example 1:

200 grams of CaO was hydrated in 2.00 liters of H₂O at 45 degrees Celsius for 10 minutes while mixing at 750 revolutions per minute with twin gas dispersion impellers. The resulting Ca(OH)₂ slurry concentration was 0.12 g/ml. The Ca(OH)₂ slurry was added to a 4 liter reactor and cooled to 16.1 degrees Celsius while agitating at 1250 revolutions per minute using
10 twin gas dispersion impellers. Carbonation was started by bubbling a 15 percent CO₂ in air mixture into the slurry at 0.80 liters CO₂ per minute. The reaction temperature was held under 17 degrees Celsius during the first 10 minutes of the process using chilled water circulating through the reactor's outer jacket. At 98 minutes into the reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a
15 0.5 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 3,200 molecular weight poly(aspartic acid), sodium salt (Donlar[®] A-3C, 40 percent solids) was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The carbonation was resumed at the original CO₂/air flowrates until the slurry reached pH 8.0. The total reaction time was 155 minutes. Micrographs of the final product revealed prismatic calcite crystals. No platy or plate-shaped crystals were seen.

20

78

DN 03-007

Comparative Example 2:

The process recited above for Comparative Example 1 was repeated except at 96 minutes into the reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.5 percent aqueous solution (by weight dry on dry
5 PCC yield) of the Donlar® A-3C sodium polyaspartate was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The carbonation was resumed at the original CO₂/air flowrates until the slurry reached pH 8.0. The total reaction time was 156 minutes. Micrographs of the final product revealed prismatic calcite crystals. No platy or plate-shaped crystals were seen.

10 **Comparative Example 3:**

The process recited above for Comparative Example 1 was repeated except at 94 minutes into the reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 3.0 percent aqueous solution (by weight dry on dry
15 PCC yield) of the Donlar® A-3C sodium polyaspartate was added to the slurry and mixed for 10 minutes. The carbonation was resumed at the original CO₂/air flowrates until the slurry reached pH 8.0. The total reaction time was 153 minutes. Micrographs of the final product revealed prismatic calcite crystals. No platy or plate-shaped crystals were seen.

Carboxymethylcellulose (CMC) is a polycarboxylate polymer chain of highly substituted
20 ring structures containing carboxylic acid groups for which two different chain lengths (M.W.), available as FINNFIX from Metsa-Serla Chemicals OY, Äänekoski, Finland, were investigated.

DN 03-007

Comparative Example 4:

210 grams of CaO was hydrated in 2.10 liters of H₂O at 40 degrees Celsius for 10 minutes while mixing at 1000 revolutions per minute with twin gas dispersion impellers. The resulting Ca(OH)₂ slurry concentration was 0.12 g/ml. The Ca(OH)₂ slurry was added to a 4 liter reactor and cooled to 15.0 degrees Celsius while agitating at 1250 revolutions per minute using twin gas dispersion impellers. Carbonation was started by bubbling a 15 percent CO₂ in air mixture into the slurry at 0.80 liters CO₂ per minute. The reaction temperature was held under 16 degrees Celsius during the first 10 minutes of the process using chilled water circulating through the reactor's outer jacket. At 85 minutes into the reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.0 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 2,000 molecular weight carboxymethylcellulose (FINNFIX 2) was added to the slurry and mixed for 5 minutes. The carbonation was resumed at the original CO₂/air flowrates until the slurry reached pH 7.8. The total reaction time was 140 minutes. Micrographs of the final product revealed large prismatic calcite crystals. No platy or plate-shaped crystals were seen.

Comparative Example 5:

The process recited above for Comparative Example 4 was repeated except at 87 minutes into the reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 5.0 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of FINNFIX 2 was added to the slurry and mixed for 5 minutes. The carbonation was resumed at the original CO₂/air flowrates until the slurry reached pH 7.5. The total reaction

DN 03-007

time was 150 minutes. Micrographs of the final product revealed large prismatic calcite crystals.

No platy or plate-shaped crystals were seen.

Comparative Example 6:

- 5 The process recited above for Comparative Example 4 was repeated except at 89 minutes into the reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 1.0 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of a 10,000 molecular weight carboxymethylcellulose (FINNFIX 10) was added to the slurry and mixed for 5 minutes. The carbonation was resumed at the original CO₂/air
- 10 flowrates until the slurry reached pH 7.5. The total reaction time was 145 minutes. Micrographs of the final product revealed large prismatic calcite crystals. No platy or plate-shaped crystals were seen.

Comparative Example 7:

- 15 The process recited above for Comparative Example 4 was repeated except at 90 minutes into the reaction, the electrical conductivity dropped significantly, forming a characteristic drop in the trace. The CO₂/air was stopped and a 5.0 percent aqueous solution (by weight dry on dry PCC yield) of FINNFIX 10 was added to the slurry and mixed for 5 minutes. The carbonation was resumed at the original CO₂/air flowrates until the slurry reached pH 7.6. The total reaction
- 20 time was 145 minutes. Micrographs of the final product revealed large prismatic calcite crystals. No platy or plate-shaped crystals were seen.

DN 03-007

In reviewing the polyacrylates tested, several trends were generally observed. First, polyacrylates according to the present invention having lower molecular weights are more effective than those having higher molecular weights. Second, of the polyacrylic acid salts of the present invention, those that are sodium-neutralized are more effective additives than those that are ammonium-neutralized. Third, both the polyacrylic acid and the neutralized polyacrylic acid salts according to the present invention are effective additives in the formation of platy-PCC. Fourth, although the polyacrylates of the present invention are polycarboxylic acids, not all polycarboxylic acids are effective additions for precipitating platy-PCC.

10 According to the process of the present invention, platy precipitated calcium carbonate is produced that may be used as a pigment for a variety of applications such as a filler or coating formulation for paper.

While embodiments and application of this invention have been shown and described, it will be appreciated by those skilled in the art that modifications and embodiments are possible without departing from the inventive concepts herein described. For example, although embodiments are shown and described above with respect to small batch and continuous pilot plant batch processes, it will be apparent to those skilled in the art that these processes may be provided as full-scale batch or continuous reactions. Therefore, it is intended that the appended claims cover all such modifications and embodiments that fall within the true spirit and scope of the present invention.

DN 03-007.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Novel features and advantages of the present invention will become apparent to those skilled in the art from a reading of the following detailed description in conjunction with the
5 accompanying drawings, wherein:

FIGURE 1 is a photomicrograph at a magnification of 10,000X of the precipitated calcium carbonate of substantially platy morphology according to the present invention, and

10 **FIGURE 2** is a schematic drawing of a precipitated calcium carbonate particle illustrating the dimensional characteristics of the substantially platy morphology according to the present invention.

DN 03-007

What is claimed is:

1. A process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate comprising the steps of:
 - 5 providing a suspension of calcium hydroxide,
carbonating the suspension of calcium hydroxide,
adding a polyacrylate to the suspension prior to the completion of carbonation to precipitate platy calcium carbonate.
- 10 2. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the step of providing a suspension of calcium carbonate is comprised of hydrating lime to form the calcium hydroxide suspension having a concentration of about 0.09 grams to about 0.14 grams calcium hydroxide per milliliter of suspension.
- 15 3. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the initial temperature of the suspension of calcium carbonate prior to carbonation is in a range from about 8 degrees Celsius to about 18 degrees Celsius.
4. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1,
20 wherein citric acid is added in an amount up to about 0.15 percent dry citric acid on dry PCC by weight.

82

DN 03-007

5. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the step of carbonating the suspension is performed until the pH of the resultant solution reaches about 7.5 to about 8.0.

5 6. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the step of adding a polyacrylate to the suspension is performed without discontinuing the step of carbonating the suspension.

7. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the step of adding a polyacrylate is performed by discontinuing the carbonating step, adding the polyacrylate as an aqueous solution, mixing the suspension, and resuming carbonating the suspension to precipitate platy PCC.

8. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the polyacrylate is added to the suspension during carbonation when the specific conductivity decreases at a rate of about 0.02 milliSiemens to about 0.04 milliSiemens per centimeter per second.

9. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the polyacrylate added to the suspension is selected from the group consisting of a polyacrylic acid and a neutralized polyacrylic acid salt.

85

DN 03-007

10. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the polyacrylate added to the suspension is at least one selected from the group consisting of COLLOID 102, COLLOID 110, COLLOID 140, COLLOID 180, COLLOID 200, COLLOID 204, COLLOID 220, COLLOID 240, COLLOID 260, COLLOID 280, COLLOID 284, ACUMER 9300, ACUMER 9470, and FENNODISPO A42, and combinations thereof.
11. The process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate according to claim 1, wherein the polyacrylate is added in an amount of at least about 1 percent by weight of dry polyacrylate on dry PCC yield.
12. The platy precipitated calcium carbonate product produced by the process of claim 1.
13. The platy precipitated calcium carbonate product produced by the process of claim 6.
14. The platy precipitated calcium carbonate product produced by the process of claim 7.
15. A precipitated platy calcium carbonate having particles of substantially platy morphology with platelets having a width of from about 0.4 microns to about 1.5 microns and a thickness of from about 0.05 microns to about 0.2 microns, a particle size distribution having 90 weight percent of the particles lie below about 2.5 microns and 50 weight percent of the particles below about 1.5 microns, and a specific surface area of from about 8 square meters per gram to about 20 square meters per gram.

DN 03-007

16. The precipitated platy calcium carbonate according to claim 19 wherein the predominant phase is calcite.

5 17. Paper having as a filler precipitated platy calcium carbonate produced by the process of claim 1.

18. Paper coated with a formulation containing precipitated platy calcium carbonate produced by the process of claim 1.

05

10456706.060603

DN 03-007

ABSTRACT

A process for the preparation of platy precipitated calcium carbonate comprising the steps of providing a suspension of calcium hydroxide, carbonating the suspension of calcium
5 hydroxide, adding a polyacrylate to the suspension prior to the completion of carbonation to precipitate platy calcium carbonate. Also provided are a paper that is filled and a paper that is coated using the platy precipitated calcium carbonate according to the present invention.

10

31

88



86

10456706.060603

Practitioner's Docket No. DN 03-007

PATENT

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

(ORIGINAL, DESIGN, NATIONAL STAGE OF PCT, SUPPLEMENTAL, DIVISIONAL,
CONTINUATION, OR C-I-P)

As a below named inventor, I hereby declare that:

TYPE OF DECLARATION

This declaration is for an original application.

INVENTORSHIP IDENTIFICATION

My residence, post office address and citizenship are as stated below, next to my name. I believe that I am the original, first and sole inventor (*if only one name is listed below*) or an original, first and joint inventor (*if plural names are listed below*) of the subject matter that is claimed, and for which a patent is sought on the invention entitled:

TITLE OF INVENTION

**PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PLATY PRECIPITATED CALCIUM CARBONATES,
PRODUCT PRODUCED THEREBY, AND PAPER INCORPORATING SAME**

SPECIFICATION IDENTIFICATION

The specification is attached hereto.

ACKNOWLEDGMENT OF REVIEW OF PAPERS AND DUTY OF CANDOR

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information, which is material to patentability as defined in 37, Code of Federal Regulations, § 1.56, and which is material to the examination of this application, namely, information where there is a substantial likelihood that a reasonable Examiner would consider it important in deciding whether to allow the application to issue as a patent.

(Declaration and Power of Attorney—page 1)

87

10456706.060603

POWER OF ATTORNEY

I hereby appoint the following practitioner(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

Marvin J. Powell
Michael J. Herrman

Registration Number 29,840
Registration Number 51,289

I hereby appoint the practitioner(s) associated with the Customer Number provided below to prosecute this application and to transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

SEND CORRESPONDENCE TO

DIRECT TELEPHONE CALLS TO:

Marvin J. Powell
Minerals Technologies Inc.
One Highland Avenue
Bethlehem, PA 18017 United States

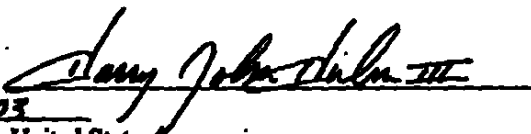
Marvin J. Powell
(610) 861-3466

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

SIGNATURE(S)

Harry John Huhn III
Inventor's signature
Date June 6, 2003
Country of Citizenship United States
Residence Pennsylvania, United States
Post Office Address 418 Prospect Street
Catasauqua, PA 18032



90

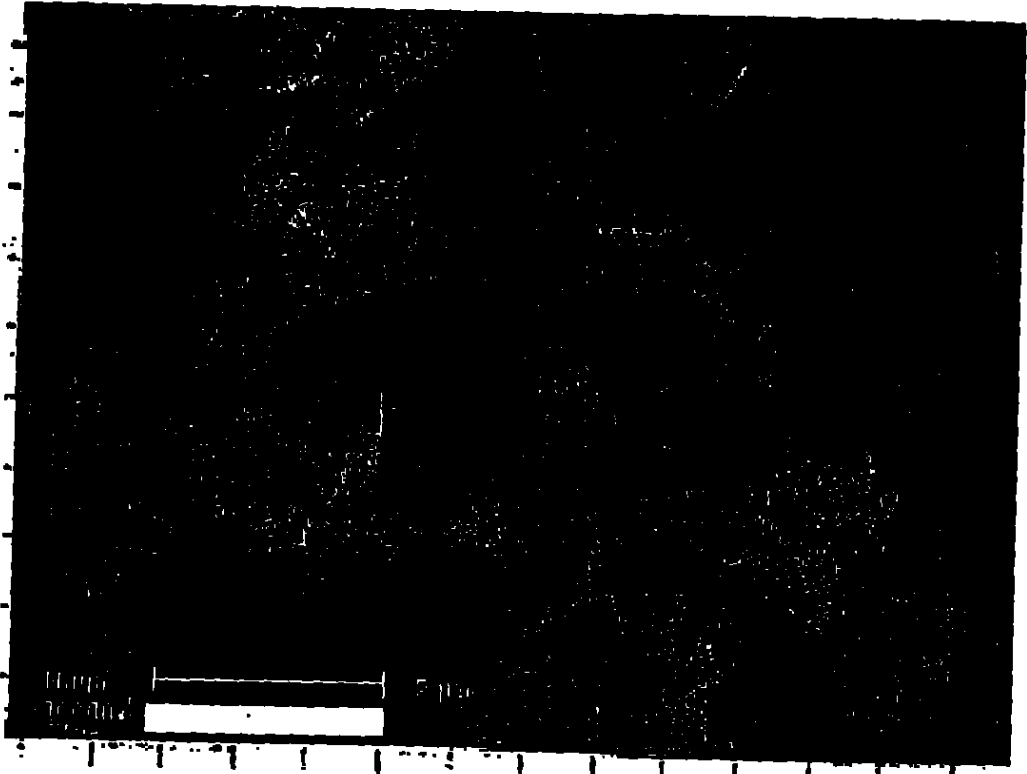


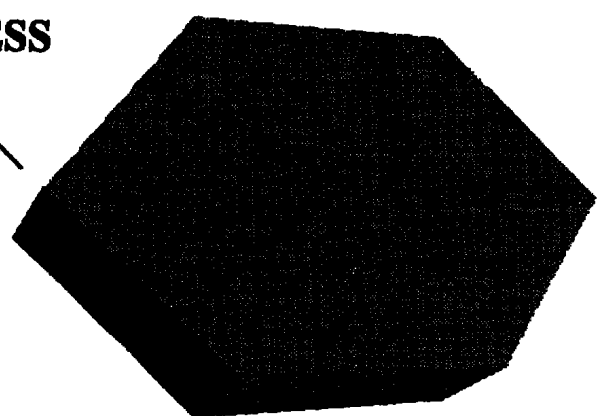
FIGURE 1

[REDACTED]

Copy provided by CIA-TO from the PACR

10456706-060603

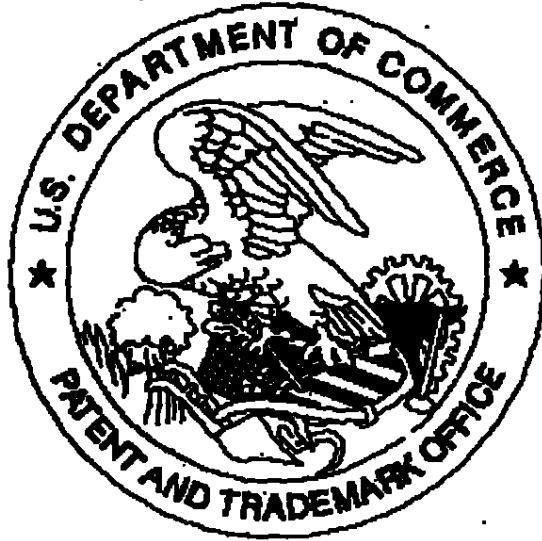
THICKNESS



WIDTH

FIGURE 2

United States Patent & Trademark Office
Office of Initial Patent Examination -- Scanning Division



Application deficiencies found during scanning:

☐ Page(s) _____ of _____ were not present
for scanning. (Document title)

☐ Page(s) _____ of _____ were not
present for scanning. (Document title)

☒ Scanned copy is best available. Drawing Fig. 1 is Dark.

93



REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ☒ [X]

MODELO DE UTILIDAD ☐ []

- ♦ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒ [X] 1
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒ [X] 1
- ♦ Descripción de la Invención ☒ [X] 5
- ♦ Dibujos de ser estos pertinentes ☐ []
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒ [X] 2 y 3

COMPLETA ☒ [X]

INCOMPLETA ☐ []

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ []

- ♦ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐ []
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐ []
- ♦ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐ []
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐ []

COMPLETA ☐ []

INCOMPLETA ☐ []

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ []

- ♦ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐ []
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐ []
- ♦ Representación gráfica del esquema trazado ☐ []
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐ []

COMPLETA ☐ []

INCOMPLETA ☐ []


Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

2020
Bogotá, D. C.

Doctor(a)
JOSE ANTONIO LLOREDA

Oficio No. 07748

REFERENCIA:	Radicación	04-51582
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Allegar copia del documento en que conste la cesión del derecho a la patente otorgado por los inventores al solicitante o a su causante. (art. 26-k, Dec 486/2000).
- Debe allegar el poder otorgado al abogado que aparece en la solicitud como apoderado, con el lleno de los requisitos exigidos en el Código de Procedimiento Civil. Cuando se requiera debe allegarse la sustitución del poder, otorgada por quien aparece como apoderado principal. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante.

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha

19 ABO. 2004

202027

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
E-mail: info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia