

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 702**

51 Int. Cl.:  
**C09C 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10151846 .2**  
96 Fecha de presentación: **27.01.2010**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2363435**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2011**

54 Título: **USO DE POLIETILENIMINAS COMO ADITIVO EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES QUE COMPRENEN CARBONATO CÁLCICO.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.03.2012**

73 Titular/es:  
**Omya Development AG  
Baslerstrasse 42  
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:  
**Buri, Matthias;  
Rentsch, Samuel y  
Gane, Patrick A.C.**

74 Agente/Representante:  
**Mir Plaja, Mireia**

ES 2 377 702 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Uso de polietileniminas como aditivo en suspensiones acuosas de materiales que comprenden carbonato cálcico.

La presente invención se refiere al ámbito técnico de las suspensiones acuosas de materiales que comprenden carbonato cálcico y de los aditivos que se añaden a las mismas.

5 En la preparación de suspensiones acuosas de materiales que comprenden carbonato cálcico, el experto en la materia se ve a menudo en la necesidad de seleccionar e introducir aditivos a fin de regular una o varias características de esta suspensión.

10 Al hacer esta selección del aditivo, el experto en la materia debe tener en cuenta que este aditivo deberá seguir siendo rentable y no deberá conducir a interacciones o efectos indeseados aguas abajo durante el transporte, el procesamiento y la aplicación de esta suspensión.

Entre las consideraciones del experto en la materia que raramente han sido abordadas pero que la Solicitante se ha dado cuenta de que es de importancia, está la selección de aditivos que no ocasionen una significativa variación, y en concreto un significativo incremento, de la conductividad eléctrica de la suspensión de material que comprende carbonato cálcico.

15 Ciertamente, puede ser ventajoso regular aspectos del procesamiento y del transporte de una suspensión de este tipo sobre la base de mediciones de la conductividad eléctrica de la suspensión.

20 Por ejemplo, el caudal de una suspensión de este tipo a través de un determinado pasaje o unidad puede controlarse según mediciones de la conductividad de la suspensión realizadas. En la publicación titulada "A Conductance Based Solids Concentration Sensor for Large Diameter Slurry Pipelines" de Kalusner F et al. (J. Fluids Eng. / vol. 122 / 4ª edición / Technical Papers) se describe un aparato de medida que mide la concentración de sólidos de una lechada que pasa por tuberías de un determinado diámetro sobre la base de mediciones de la conductancia. Sobre la base de estas mediciones de la conductancia es posible obtener una visualización gráfica que muestra la variación de la concentración de la lechada desde la parte superior hasta la parte inferior de la tubería, así como los datos históricos de la concentración promediados con respecto al área.

25 El grado de llenado de un recipiente puede análogamente gobernarse detectando la conductividad a una determinada altura a lo largo de una pared del recipiente.

Sin embargo, a fin de usar y aprovechar tales sistemas de regulación basados en mediciones de la conductividad eléctrica, el experto en la materia se ve enfrentado al reto de seleccionar los aditivos necesarios para servir a una o varias funciones que no ocasionen en paralelo significativas variaciones de los valores de la conductividad eléctrica.

30 Entre las funciones de los aditivos que se usan en suspensiones de materiales que comprenden carbonato cálcico está el ajuste del pH de la suspensión, tanto si es mediante acidificación como si es mediante neutralización o alcalinización de esta suspensión.

35 La alcalinización de la suspensión se requiere en particular a fin de hacer que su pH case con el pH de los ambientes de aplicación en los que se introduce la suspensión, o bien en preparación para la adición de aditivos sensibles al pH. El paso de incrementar el pH puede también servir para desinfectar una suspensión o ayudar a la desinfección de la misma. Los ajustes del pH pueden ser necesarios para evitar la indeseada disolución del carbonato cálcico al establecer el mismo contacto con un ambiente ácido durante el procesamiento.

Son numerosos tales aditivos de ajuste del pH que se usan en suspensiones acuosas de materiales que comprenden carbonato cálcico y están disponibles para el experto en la materia.

40 Los de un primer grupo de aditivos que pueden usarse para incrementar el pH de una suspensión acuosa de materiales que comprenden carbonato cálcico son aditivos con contenido de hidróxidos, y son especialmente hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos.

45 Por ejemplo, la US 6.991.705 se refiere al incremento de la alcalinidad de una suspensión de pulpa, que puede comprender carbonato cálcico, por medio de una combinación de una corriente de alimentación de hidróxido de metal alcalino, tal como una corriente de alimentación de hidróxido sódico, y una corriente de alimentación de dióxido de carbono.

El hidróxido potásico, el hidróxido de magnesio y el hidróxido amónico son otros aditivos de este tipo que se usan para controlar el pH de una suspensión de PCC (PCC = carbonato cálcico precipitado) para ajustarlo a un valor situado dentro de la gama de valores que va de 10 a 13, como se indica en la EP 1 795 502.

Los de un segundo grupo de aditivos que pueden usarse para incrementar el pH de una suspensión acuosa de materiales que comprenden carbonato cálcico son aditivos que no contienen iones hidróxido pero generan tales iones al reaccionar con agua.

5 Tales aditivos pueden ser sales, tales como sales sódicas, de ácidos débiles. Los ejemplos de este tipo de aditivo incluirían a los miembros del grupo que consta de acetato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico y fosfatos alcalinos (tales como tripolifosfatos y ortofosfatos sódicos y/o potásicos).

10 Otra posibilidad es la de emplear aditivos basados en nitrógeno, entre los que se incluyen por ejemplo los miembros del grupo que consta de amoníaco, aminas y amidas, a fin de incrementar el pH de las suspensiones de materiales que comprenden carbonato cálcico. Notablemente, estos aditivos pueden incluir a los miembros del grupo que consta de aminas primarias, secundarias o terciarias. Las alcanolaminas que se usan para incrementar el pH de una suspensión incluyen, por ejemplo, a los miembros del grupo que consta de monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metilaminoetanol (MAE).

Todos los aditivos anteriormente indicados incrementan el pH de la suspensión acuosa según un mecanismo común que consiste en aportar o crear, a continuación de la reacción con agua, iones hidróxido en la suspensión.

15 Es sabido por la literatura que el incrementar la concentración de iones hidróxido en condiciones alcalinas conduce en paralelo a una conductividad incrementada ("Analytikum", 5ª Edición, 1981, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, páginas 185-186, que alude a la "Konduktometrische Titration").

20 Dados los anteriormente mencionados conocimientos del dominio público que están documentados en la literatura, junto con la evidencia que viene en apoyo de que los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos, así como aminas tales como la trietanolamina, ocasionan un significativo incremento de la conductividad en paralelo a un incremento del pH de una suspensión acuosa de materiales que comprenden carbonato cálcico, como se muestra en la parte de los Ejemplos de aquí en adelante, el experto en la materia no podría esperar que un particular agente regulador del pH, que incrementa el pH de la suspensión según el mismo mecanismo como estos aditivos, es decir la resultante introducción de iones hidróxido en la suspensión, ocasione tan sólo un mínimo incremento de la conductividad.

25 Fue por lo tanto enteramente por sorpresa y en contraste con las expectativas basadas en los aditivos comunes que se usan para incrementar el pH, que la Solicitante identificó que pueden usarse polietileniminas (PEIs) como aditivo en una suspensión acuosa que tenga un pH de entre 8,5 y 11 y contenga de un 25 a un 62% volumétrico de al menos un material que comprenda carbonato cálcico, para incrementar el pH de la suspensión en al menos 0,3 unidades de pH, manteniendo al mismo tiempo la conductividad de la suspensión dentro de una gama de valores que va hasta los 100  $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{unidad de pH}$ ; siendo la polietilenimina que es al menos una añadida a dicha suspensión en una cantidad de 500 a 15000 mg por litro de la fase acuosa de dicha suspensión.

30 Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención se refiere al uso de al menos una polietilenimina como aditivo en una suspensión acuosa que contiene de un 25 a un 62% volumétrico, sobre la base del volumen total de la suspensión, de al menos un material que comprende carbonato cálcico, teniendo dicha suspensión un pH de entre 8,5 y 35 11, para incrementar el pH de la suspensión en al menos 0,3 unidades de pH, en donde el cambio de conductividad de la suspensión es de no más de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH.

El vocablo "conductividad" según la presente invención significará la conductividad eléctrica de una suspensión acuosa de material que comprende carbonato según medición efectuada según el método de medición que se define en la parte de los ejemplos más adelante.

40 A efectos de la presente invención, el pH deberá medirse según el método de medición que se define más adelante en la parte de los ejemplos.

El porcentaje volumétrico (% vol.) de un material sólido en suspensión se determina según el método que se define más adelante en la parte de los ejemplos.

45 En el sentido en el que se le utiliza en la presente invención, el vocablo "polietilenimina" (PEI) incluye a fragmentos de fórmula general  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$  con  $n = 2$  a 10.000. Debe entenderse que, a no ser que se indique otra cosa de aquí en adelante, en el sentido en el que se le utiliza en la presente el vocablo "polietilenimina" o (PEI) incluye a los miembros del grupo que consta de polietileniminas per se, así como polietileniminas modificadas y mezclas de materiales modificados y no modificados. La polietilenimina (PEI) según la presente invención puede ser una polietilenimina homopolimérica que puede ser definida por la relación de funciones amina primaria, secundaria y 50 terciaria.

En una realización preferida, dicho aditivo de polietilenimina que es al menos uno es añadido en forma de solución basada en agua al material que comprende carbonato cálcico.

En otra realización preferida, la polietilenimina que es al menos una es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y mezclas de las mismas. Preferiblemente, la

relación de funciones amina primaria, secundaria y terciaria en las polietileniminas ramificadas inventivas está situada dentro de la gama de relaciones que va desde 1 : 0,86 : 0,42 hasta 1 : 1,20 : 0,76, antes de una posible modificación de las polietileniminas ramificadas inventivas.

5 Según una realización preferida de la presente invención, la polietilenimina que es al menos una es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de polietileniminas modificadas y no modificadas.

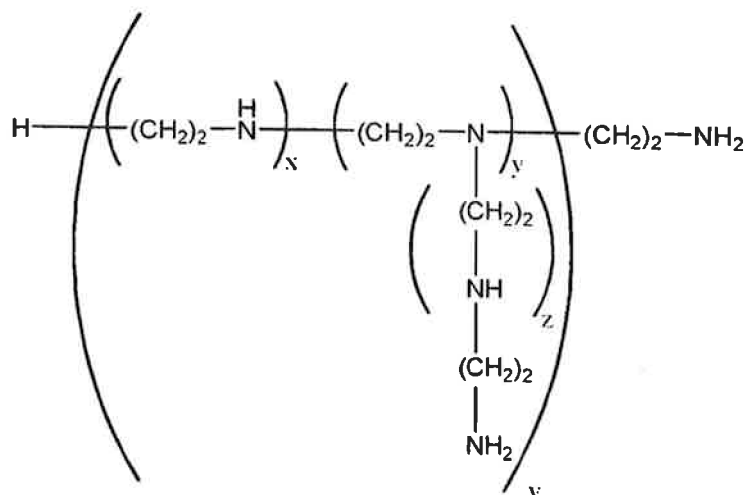
A los efectos de la presente invención, las polietileniminas incluyen a los homopolímeros de etilenimina (aziridina) o sus homólogos superiores y también a los polímeros de injerto de poliamidoaminas o polivinilaminas con etilenimina o sus homólogos superiores. Las polietileniminas pueden ser reticuladas o no reticuladas, cuaternizadas y/o modificadas por reacción con óxidos de alquileo, carbonatos de dialquilo o de alquileo o ácidos carboxílicos de C1 a C8. Las polietileniminas inventivas pueden ser modificadas mediante reacción con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, carbonatos de alquileo tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno, o ácidos carboxílicos de C1-C8. Las PEIs modificadas según la presente invención incluyen a polietileniminas alcoxiladas. Las polietileniminas alcoxiladas (APEIs) son perfectamente conocidas en la técnica e incluyen a los miembros del grupo que consta de polietileniminas propoxiladas (PPEIs) y polietileniminas etoxiladas (EPEIs). Los actuales métodos de fabricación de productos de APEI parten de una composición que incluye polietileniminas (PEIs). Pueden obtenerse adicionales polietileniminas modificadas preferidas haciendo que las PEIs no modificadas reaccionen con uno o varios ácidos grasos de C1 - C28, preferiblemente con uno o varios ácidos grasos de C6 - C18, y con especial preferencia, con ácidos grasos de C10 - C14, tales como p. ej. ácido graso de coco. Un método de fabricación de composiciones que comprenden PEIs está basado en la reacción de etilendiamina (EDA) y etilenimina (EI) bajo catálisis ácida, en solventes tales como agua. Un ejemplo de una EI común es la aziridina. Las polietileniminas (PEIs) resultantes en la composición tienen funcionalidades amina primaria, secundaria y terciaria que están disponibles para la adicional conversión química, como p. ej. la alcoxilación con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno para formar APEI. Las PEIs según la presente invención también pueden hacerse a partir de una diamina o poliamina tal como etilendiamina (EDA), etilenimina (EI) tal como aziridina, agua y un catalizador ácido. Pueden usarse para la producción de la composición que incluye la PEI catalizadores ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido carbónico o cualquier catalizador de ácido carboxílico inferior. Las PEIs en la composición están disponibles dentro de una amplia gama de pesos moleculares. Las funcionalidades amina primaria, secundaria y terciaria de las PEIs están disponibles para la adicional alcoxilación con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno u óxido de propileno, para hacer productos de APEI tales como polietileniminas etoxiladas (EPEIs) y polietileniminas propoxiladas (PPEIs), respectivamente. Las PEIs tanto modificadas como no modificadas son perfectamente conocidas en la técnica y pueden adquirirse fácilmente en el mercado.

Según una realización preferida de la presente invención, la polietilenimina que es al menos una es modificada y preferiblemente es modificada con un grupo ácido carboxílico, y más preferiblemente con uno o varios ácidos grasos de C1 - C28, uno o varios ácidos grasos de C6 - C18 o uno o varios ácidos grasos de C10 - C14, o bien es modificada mediante alcoxilación, y preferiblemente mediante etoxilación, y más preferiblemente mediante etoxilación con grupo óxido de etileno de 10 a 50.

En una realización preferida de la presente invención, la polietilenimina que es al menos una tiene un peso molecular situado dentro de la gama de pesos moleculares que va desde 100 g/mol hasta 10.000 g/mol. El "peso molecular" de las polietileniminas lineales puede calcularse directamente a partir de la respectiva fórmula química. Según el significado que se le da en la presente invención, el "peso molecular" de las polietileniminas ramificadas es el peso molecular medio en peso según medición efectuada mediante técnicas de difusión de luz (LS).

En otra realización preferida de la presente invención la polietilenimina que es al menos una es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular de 100 a 700 g/mol y preferiblemente de 146 a 232 g/mol, y preferiblemente es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina. Una polietilenimina lineal puede quedar definida por la fórmula general  $H-[NH-CH_2-CH_2]_n-NH_2$ , en donde n preferiblemente es un entero tal como 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.

Según aun otra realización preferida de la presente invención, la polietilenimina que es al menos una es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular medio en peso de 500 a 8000 g/mol y preferiblemente de 800 a 1200 g/mol. Según el significado que se le da en la presente invención, la expresión "polietilenimina ramificada" también incluye a "polietileniminas esféricas". Una polietilenimina ramificada puede tener la siguiente fórmula general:



5

10

En una realización preferida, dicha suspensión tiene una conductividad de entre 700 y 2000  $\mu\text{S/cm}$ , y preferiblemente de entre 800 y 1300  $\mu\text{S/cm}$ , antes de la adición de la polietilenimina que es al menos una.

15

En otra realización preferida, a continuación de la adición de la polietilenimina que es al menos una el cambio de conductividad de la suspensión es de no más de 70  $\mu\text{S/cm}$  por unidad de pH, y preferiblemente es de no más de 50  $\mu\text{S/cm}$  por unidad de pH, y el cambio es preferiblemente una disminución de la conductividad.

En otra realización preferida, a continuación de la adición de la polietilenimina que es al menos una la conductividad de la suspensión no varía en más de un 10%, preferiblemente no varía en más de un 6%, y más preferiblemente no varía en más de un 3%.

20

En otra realización preferida, antes de la adición de la polietilenimina que es al menos una la suspensión tiene un pH de entre 9 y 10,3.

En otra realización preferida, la polietilenimina que es al menos una es añadida a dicha suspensión en una cantidad adecuada para incrementar el pH de la suspensión acuosa en al menos 0,4 unidades de pH.

25

Cuando el pH de la suspensión antes de la adición de la polietilenimina que es al menos una es de entre 8,5 y 9, la polietilenimina que es al menos una es preferiblemente añadida a dicha suspensión en una cantidad adecuada para incrementar el pH de la suspensión en al menos 1,0 unidad de pH. En el caso en el que el pH de la suspensión antes de la adición de la polietilenimina que es al menos una es de entre 9 y 10, la polietilenimina que es al menos una es preferiblemente añadida a dicha suspensión en una cantidad adecuada para incrementar el pH de la suspensión acuosa en al menos 0,7 unidades de pH.

30

Antes de la adición de la polietilenimina que es al menos una, dicha suspensión preferiblemente tiene una temperatura de entre 5 y 100°C, más preferiblemente de entre 35 y 85°C, y aun más preferiblemente de entre 45 y 75°C.

En una realización preferida, la polietilenimina que es al menos una es añadida a dicha suspensión en una cantidad de 500 a 15000 mg, preferiblemente de 1000 a 5000 mg, y más preferiblemente de 1300 a 4000 mg, por litro de la fase acuosa de dicha suspensión.

35

Con respecto a dicho material que comprende carbonato cálcico en suspensión, este material preferiblemente comprende al menos un 50%, preferiblemente al menos un 80%, y más preferiblemente al menos un 98% en peso de carbonato cálcico con respecto al peso total equivalente en seco de dicho material que comprende carbonato cálcico.

El carbonato cálcico de dicho material que comprende carbonato puede ser un carbonato cálcico precipitado (PCC), un carbonato cálcico natural molido (NGCC), un carbonato cálcico tratado mediante reacción en superficie (SRCC), o bien una mezcla de los mismos.

40

Se entiende que la expresión "carbonatos cálcicos tratados mediante reacción en superficie" se refiere a productos que resultan de la reacción de un carbonato cálcico con un ácido y dióxido de carbono, siendo dicho dióxido de carbono formado in situ por el tratamiento con ácido y/o suministrado externamente, y preparándose el carbonato cálcico natural tratado mediante reacción en superficie en forma de una suspensión acuosa que tiene un pH de más de 6,0, medido a 20°C. Tales productos están descritos en los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316 y EP 2 070 991, entre otros.

45

En una realización preferida, dicha suspensión comprende de un 45 a un 60% volumétrico y preferiblemente de un 48 a un 58% volumétrico y con la máxima preferencia de un 49 a un 57% volumétrico de dicho material que comprende carbonato cálcico sobre la base del volumen total de dicha suspensión.

5 En otra realización preferida, la polietilenimina que es al menos una es añadida antes de, durante o después de, y preferiblemente después de un paso de moler dicho material que comprende carbonato cálcico en dicha suspensión.

Puede también ser ventajoso que la polietilenimina que es al menos una sea añadida a la forma seca de dicho material que comprende carbonato cálcico y sea preferiblemente molida en seco con la misma antes de formar dicha suspensión de material que comprende carbonato cálcico.

10 A continuación de la adición de la polietilenimina que es al menos una a dicha suspensión, la suspensión puede ser introducida en una unidad equipada con un dispositivo de regulación basada en la conductividad.

Por ejemplo, la suspensión puede ser introducida en un recipiente o unidad hasta un nivel determinado por la medición de la conductividad de la suspensión.

Adicionalmente o bien como alternativa, la suspensión puede pasarse a través de un pasaje que tenga un caudal de suspensión regulado en función de la conductividad de la suspensión.

15 A este respecto, el vocablo "pasaje" puede referirse a una región confinada de caudal, así como a un caudal sin definición de confinamiento alguna, es decir, tras un pasaje del proceso.

Debe entenderse que las realizaciones de la invención anteriormente mencionadas pueden usarse y se contempla su uso en combinación entre sí.

20 En vista de las ventajas del uso de la polietilenimina que es al menos una y ha sido descrita anteriormente, un adicional aspecto de la presente invención se refiere a un método para incrementar el pH de una suspensión acuosa que contiene de un 25 a un 62% volumétrico de al menos un material que comprende carbonato cálcico, teniendo dicha suspensión acuosa un pH situado dentro de la gama de valores que queda localizada entre 8,5 y 11, en donde el método supone la realización del paso de añadir la polietilenimina que es al menos una a la suspensión en una cantidad adecuada para que el pH de la suspensión sea incrementado en al menos 0,3 unidades de pH, y preferiblemente en al menos 0,5 o en  
25 al menos 0,7 unidades de pH, y para que, al mismo tiempo, el cambio de conductividad de la suspensión ocasionado por la adición de la polietilenimina que es al menos una sea de no más de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH, preferiblemente sea de no más de 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH, y muy preferiblemente sea de no más de 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH.

Según otra realización de la presente invención, las suspensiones obtenidas mediante el método o uso inventivo pueden ser usadas en aplicaciones en pinturas y/o papel.

30 Debe entenderse que las realizaciones ventajosas que se han descrito anteriormente con respecto al uso inventivo de la polietilenimina que es al menos una también pueden ser usadas para el método inventivo. En otras palabras, también pueden usarse para el método inventivo las realizaciones preferidas que se han descrito anteriormente y cualesquiera combinaciones de estas realizaciones.

35 El alcance e interés de la invención se comprenderán mejor sobre la base de los siguientes ejemplos que están destinados a ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitativos.

## Ejemplos

### Métodos de medición:

#### Medición del pH de la suspensión

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

En primer lugar se hace una calibración en tres puntos (según el método del segmento) del aparato de medida usando soluciones tampón de las que están disponibles comercialmente que tengan unos valores pH de 4, 7 y 10 a 20°C (de Aldrich).

45 Los valores pH que se indican son los valores de punto final detectados por el aparato de medida (el punto final es cuando la señal medida se diferencia en menos de 0,1 mV de la media a lo largo de los últimos 6 segundos).

#### Medición de la conductividad de la suspensión

La conductividad de una suspensión se mide a 25°C usando un instrumental Mettler Toledo Seven Multi equipado con la correspondiente unidad de expansión para la medición de la conductividad Mettler Toledo y una sonda de conductividad

Mettler Toledo InLab® 730, directamente a continuación de la agitación de esta suspensión a 1500 rpm usando un agitador de disco dentado Pendraulik.

5 El aparato de medida es en primer lugar calibrado dentro de la relevante gama de valores de conductividad usando soluciones de calibración para la medición de la conductividad de las que son suministradas comercialmente por la Mettler Toledo. La influencia de la temperatura en la conductividad es corregida automáticamente por medio del modo de corrección lineal.

Las conductividades medidas se indican para la temperatura de referencia de 20°C. Los valores de conductividad que se indican son los valores de punto final detectados por el aparato de medida (el punto final es cuando la conductividad medida se diferencia en menos de un 0,4% de la media a lo largo de los últimos 6 segundos).

10 **Distribución del tamaño de partículas (% másico de partículas con un diámetro < X) y diámetro medio ponderado de grano ( $d_{50}$ ) del material particulado**

El diámetro medio ponderado de grano y la distribución másica del diámetro de grano de un material particulado se determinan mediante el método de sedimentación, es decir, mediante un análisis del comportamiento en materia de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se hace con un Sedigraph<sup>MF</sup> 5100 (MF = marca de fábrica).

15 El método y el aparato de medida son conocidos para el experto en la materia y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se realiza en una solución acuosa de un 0,1% en peso de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Las muestras fueron dispersadas usando un agitador de alta velocidad y agitación ultrasónica.

**Medición de la viscosidad**

20 La viscosidad Brookfield se mide tras 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro Brookfield<sup>MF</sup> modelo RVT a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el apropiado husillo de disco 2, 3 o 4 a temperatura ambiente.

**Porcentaje volumétrico de sólidos (% vol.) de un material en suspensión**

El porcentaje volumétrico de sólidos se determina dividiendo el volumen del material sólido por el volumen total de la suspensión acuosa.

25 El volumen del material sólido se determina pesando el material sólido obtenido a base de evaporar la fase acuosa de la suspensión y secar el material obtenido hasta alcanzarse un peso constante a 120°C, y convirtiendo este valor de peso en un valor de volumen mediante división por la gravedad específica del material sólido.

30 En los ejemplos que se dan a continuación, en los que se empleó un material que constaba en esencia tan sólo de carbonato cálcico, se usó un valor de gravedad específica de 2,7 g/ml, sobre la base de lo enumerado para calcita natural en el Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press; 60ª edición) a efectos del cálculo del porcentaje volumétrico de sólidos anteriormente mencionado.

**Porcentaje en peso de sólidos (% en peso) de un material en suspensión**

El porcentaje en peso de sólidos se determina dividiendo el peso del material sólido por el peso total de la suspensión acuosa.

35 El peso del material sólido se determina pesando el material sólido obtenido mediante la evaporación de la fase acuosa de la suspensión y secando el material obtenido hasta llegar a un peso constante.

**Cantidad de adición de aditivo en mg por litro de fase acuosa de una suspensión**

40 A fin de evaluar la cantidad de aditivo por litro de la fase acuosa de una suspensión, primeramente se determina el volumen en litros (l) de la fase acuosa restando el volumen de la fase sólida (véase la determinación del porcentaje volumétrico de sólidos anteriormente expuesta) del volumen total de la suspensión.

Se mencionan y caracterizan en la siguiente tabla 1 las PEIs que se usaron en los ensayos siguientes:

Nombre	Número CAS	Fórmula/Mw (Mw = peso molecular)	Punto de ebullición
PEI 5000 (Lupasol® G100) (ramificada) [2]	9002-98-6	5000 g/mol	>> 200°C
Lupasol® 800 (ramificada) [2]	9002-98-6	800 g/mol	>> 200°C
PEI Mw 1200 g/mol (ramificada) [3]	9002-98-6	1200 g/mol	>> 200°C
Trietilentetramina [1]	112-24-3	H(NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 146 g/mol	270-300°C aprox.
Pentaetilenhexamina [1]	4067-16-7	H(NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> 232 g/mol	220-290°C aprox. (a 20 mbares)
Tetraetilenpentamina [1]	112-57-2	H(NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> 189 g/mol	190-240°C aprox. (a 20 mbares)

[1] según hoja de datos técnicos de la LANXESS Distribution GmbH

[2] según hoja de datos técnicos de la BASF

[3] según hoja de datos técnicos de la Sigma-Aldrich

### Ejemplo 1

5 Este ejemplo implementa un carbonato cálcico natural de origen noruego que fue obtenido a base de moler en seco autógenamente en primer lugar rocas de carbonato cálcico de 10 a 300 mm hasta una finura que corresponde a un d<sub>50</sub> de entre 42 y 48 µm, y moliendo a continuación en húmedo este producto molido en seco en agua a la cual se añadió un 0,65% en peso, sobre la base del peso equivalente en seco del material sólido, de un poliacrilato neutralizado con sodio y magnesio (Mw = 6000 g/mol, Mn = 2300 g/mol), en un molino vertical de desgaste de 1,4 litros a razón de un contenido de sólidos de un 77,5% en peso, y pasándose el material por recirculación por el molino hasta que las de un 90% en peso de las partículas tuvieron un diámetro < 2 µm, las de un 65% en peso de las partículas tuvieron un diámetro < 1 µm, y las de un 15% en peso de las partículas tuvieron un diámetro < 0,2 µm y hasta haberse alcanzado un d<sub>50</sub> de 0,8 µm.

La suspensión obtenida es luego diluida hasta un contenido volumétrico de sólidos de un 56,9% volumétrico.

15 Se introducen 0,4 kg de esta suspensión en un vaso picudo de 1 litro que tiene un diámetro de 8 cm. Se introduce en el vaso picudo un agitador de disco dentado Pendraulik hasta quedar el disco del agitador situado encima del fondo del vaso picudo a aproximadamente 1 cm del mismo. Se indican en la tabla siguiente los valores de conductividad y pH de la suspensión inicial.

20 Bajo agitación a 5000 rpm se añade en la cantidad indicada a la lechada a lo largo de un periodo de tiempo de un minuto el tipo de aditivo (en forma de solución acuosa) que se indica en cada uno de los ensayos que se describen en la tabla siguiente (PA = aditivo según el estado de técnica, IN = aditivo según la presente invención). Una vez concluida la adición, la lechada es agitada por espacio de un adicional periodo de tiempo de 5 minutos, después de lo cual se miden el pH y la conductividad de la suspensión.



## ES 2 377 702 T3

Ensayo		Contenido volumétrico de sólidos de la suspensión (% vol.)	Conductividad de la suspensión inicial +/-10 $\mu\text{S/cm}$ / pH (+/- 0,1)	Tipo de aditivo (en solución) / concentración de la solución	Cantidad de adición de aditivo (mg/l de la fase acuosa)	Conductividad (+/-10 $\mu\text{S/cm}$ ) / pH (+/-0,1) tras la adición del aditivo	$\Delta$ conductividad
1	PA	56,9	1024/ 8,8	KOH/30%	3565	1767/ 12,9	+ 743
2	IN	56,9	1029/ 9,0	PEI Mw 5000 (Lupasol® G100)	3411	929/ 10,22	-82
3	IN	56,9	1101/ 8,7	PEI Mw 1200 g/mol	3546	1062/ 9,2	-87
4	IN	56,9	1177/ 8,3	PEI 800	3546	1078/ 10,4	-61
5	IN	56,9	1065/ 8,0	Pentaetilenhexamina	3387	910/ 10,0	-78
6	IN	56,9	1065/ 8,0	Tetraetilenpentamina	3387	946/ 10,3	-52
7	IN	56,9	1065/ 8,0	Trietilentetramina	3387	960/ 10,2	-48

- Tabla 2 -

Las diferencias de pH, conductividad y viscosidad de la suspensión inicial se deben a efectos de envejecimiento de la suspensión.

5 Se indican en la tabla siguiente adicionales resultados experimentales detallados para distintas cantidades de adición de aditivo.

Ensayo	Cantidad de adición de aditivo (mg/l de la fase acuosa)	Viscosidad Brookfield [mPas] a 23°C $\pm$ 2°C	pH a 23°C $\pm$ 2°C	Conductividad a 23°C $\pm$ 2°C
2	0	468	9	1029
	567	455	9,31	1004
	1138	473	9,34	985
	1706	498	9,44	970
	2273	620	9,84	950
	2840	944	10,11	932
	3411	1240	10,22	929

- Tabla 3 -

Los resultados de la tabla anterior demuestran que los objetivos y ventajas de la presente invención (en especial la conductividad estable) se logran usando las PEIs inventivas.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos una polietilenimina como aditivo en una suspensión acuosa que contiene de un 25 a un 62% volumétrico, sobre la base del volumen total de la suspensión, de al menos un material que comprende carbonato cálcico, teniendo dicha suspensión un pH de entre 8,5 y 11, para incrementar el pH de la suspensión en al menos 0,3 unidades de pH, en donde el cambio de conductividad de la suspensión es de no más de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH, siendo la polietilenimina que es al menos una añadida a dicha suspensión en una cantidad de 500 a 15000 mg por litro de la fase acuosa de dicha suspensión.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho aditivo de al menos una polietilenimina es añadido en forma de solución basada en agua al material que comprende carbonato cálcico.
3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que la polietilenimina que es al menos una es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y mezclas de las mismas.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polietilenimina que es al menos una es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de polietileniminas modificadas y no modificadas y mezclas de las mismas.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polietilenimina que es al menos una tiene un peso molecular situado dentro de la gama de pesos moleculares que va desde 100 g/mol hasta 10.000 g/mol.
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polietilenimina que es al menos una es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular de 100 a 700 g/mol y preferiblemente de 146 a 232 g/mol, y preferiblemente es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenheptamina.
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polietilenimina que es al menos una es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular de 500 a 8000 g/mol y preferiblemente de 800 a 1200 g/mol, en donde la relación de funciones amina primaria, secundaria y terciaria en las polietileniminas ramificadas está preferiblemente situada dentro de la gama de relaciones que va desde 1 : 0,86 : 0,42 hasta 1 : 1,20 : 0,76, antes de una posible modificación de las polietileniminas ramificadas inventivas.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polietilenimina que es al menos una es modificada y preferiblemente es modificada con un grupo ácido carboxílico, y más preferiblemente con uno o varios ácidos grasos de C1 - C28, uno o varios ácidos grasos de C6 - C18 o uno o varios ácidos grasos de C10 - C14, y/o es modificada mediante alcoxilación, preferiblemente mediante etoxilación, y más preferiblemente mediante etoxilación con grupo óxido de etileno de 10 a 50.
9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha suspensión tiene una conductividad de entre 700 y 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , y preferiblemente de entre 800 y 1300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , antes de la adición de dicha polietilenimina que es al menos una.
10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que a continuación de la adición de dicha polietilenimina que es al menos una, el cambio de conductividad de la suspensión es de no más de 70  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH, y preferiblemente es de no más de 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH, y el cambio es preferiblemente una disminución de la conductividad.
11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que a continuación de la adición de dicha polietilenimina que es al menos una, la conductividad de la suspensión no cambia en más de un 10%, preferiblemente no cambia en más de un 6%, y más preferiblemente no cambia en más de un 3%.
12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que antes de la adición de dicha polietilenimina que es al menos una, la suspensión tiene un pH de entre 9 y 10,3.
13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha polietilenimina que es al menos una es añadida a dicha suspensión en una cantidad adecuada para incrementar el pH de la suspensión en al menos 0,4 unidades de pH.
14. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que en el caso en el que el pH de la suspensión antes de la adición de dicha polietilenimina que es al menos una es de entre 8,5 y 9, dicha polietilenimina que es al menos una es añadida a dicha suspensión en una cantidad adecuada para incrementar el pH de la suspensión en al menos 1,0 unidad de pH, y de que en el caso en el que el pH de la

suspensión antes de la adición de dicha polietilenimina que es al menos una es de entre 9 y 10, dicha polietilenimina que es al menos una es añadida a dicha suspensión en una cantidad adecuada para incrementar el pH de la suspensión en al menos 0,7 unidades de pH.

- 5 15. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que antes de la adición de la polietilenimina que es al menos una, dicha suspensión tiene una temperatura de entre 5 y 100°C, preferiblemente de entre 35 y 85°C, y más preferiblemente de entre 45 y 75°C.
16. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha polietilenimina que es al menos una es añadida a dicha suspensión en una cantidad de 1000 a 5000 mg, y más preferiblemente de 1300 a 4000 mg, por litro de la fase acuosa de dicha suspensión.
- 10 17. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que a dicho material que comprende carbonato cálcico comprende al menos un 50%, preferiblemente al menos un 80%, y más preferiblemente al menos un 98% en peso de carbonato cálcico con respecto al peso total de dicho material que comprende carbonato cálcico.
- 15 18. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el carbonato cálcico de dicho material que comprende carbonato es un carbonato cálcico precipitado (PCC), un carbonato cálcico natural molido (NGCC), un carbonato cálcico tratado mediante reacción en superficie (SRCC), o bien una mezcla de los mismos.
- 20 19. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha suspensión comprende de un 45 a un 60% volumétrico, preferiblemente de un 48 a un 58% volumétrico y con la máxima preferencia de un 49 a un 57% volumétrico de dicho material que comprende carbonato cálcico sobre la base del volumen total de dicha suspensión.
20. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha polietilenimina que es al menos una es añadida antes de, durante o después de, y preferiblemente después de un paso de molienda de dicho material que comprende carbonato cálcico en dicha suspensión.
- 25 21. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha polietilenimina que es al menos una es añadida a la forma seca de dicho material que comprende carbonato cálcico, y es opcionalmente molida en seco con la misma antes de formar dicha suspensión de material que comprende carbonato cálcico.
- 30 22. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que a continuación de la adición de la polietilenimina que es al menos una a dicha suspensión, la suspensión es introducida en una unidad equipada con un dispositivo de regulación basada en la conductividad.
23. Uso según la reivindicación 22, caracterizado por el hecho de que a continuación de la adición de la polietilenimina que es al menos una a dicha suspensión, la suspensión es introducida en un recipiente o unidad hasta un nivel determinado por la medición de la conductividad de la suspensión.
- 35 24. Uso según la reivindicación 22, caracterizado por el hecho de que a continuación de la adición de la polietilenimina que es al menos una a dicha suspensión, la suspensión se pasa a través de un pasaje que tiene un caudal de suspensión regulado en función de la conductividad de la suspensión.
- 40 25. Método para incrementar el pH de una suspensión acuosa que contiene de un 25 a un 62% volumétrico de al menos un material que comprende carbonato cálcico, teniendo dicha suspensión acuosa un pH situado dentro de la gama de valores que queda localizada entre 8,5 y 11, caracterizado por el hecho de que el método supone la realización del paso de añadir al menos una polietilenimina a la suspensión en una cantidad tal que el pH de la suspensión se vea incrementado en al menos 0,3 unidades de pH, y que al mismo tiempo el cambio de conductividad de la suspensión sea de no más de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH, preferiblemente sea de no más de 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH, y muy preferiblemente sea de no más de 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por unidad de pH.
- 45 26. Uso de la suspensión obtenida por el método según la reivindicación 25 en aplicaciones en pinturas y/o papel.