

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 277**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

B01F 3/00 (2006.01)

C01F 11/00 (2006.01)

B02C 23/06 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2009 E 09794049 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 2303971**

54 Título: **Uso de polímeros (met)acrílicos en un método para fabricar una suspensión acuosa de carbonato de calcio**

30 Prioridad:

07.07.2008 FR 0803855

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

06.03.2013

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S (100.0%)
35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**MONGOIN, JACQUES;
JACQUEMET, CHRISTIAN y
SUAU, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 397 277 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 polímeros (met)acrílicos en un método para fabricar una suspensión acuosa de carbonato de calcio

5 Campo de la invención

El carbonato de calcio natural molido o GCC es un pigmento mineral comúnmente usado en los revestimientos destinados al recubrimiento de hojas de papel, y para proporcionar determinadas propiedades ópticas últimas tales como opacidad. Inicialmente, el presente carbonato de calcio se usa en forma de una suspensión acuosa, que resulta más simple de transportar, manipular y decantar que el polvo seco. Posteriormente, se usa dicha suspensión en la composición de un revestimiento de papel, siendo usado éste último para revestir la hoja de papel.

Un método para la fabricación de dicha suspensión consiste en moler en agua dicho carbonato de calcio en presencia de un agente adyuvante de molienda, hasta que se obtiene una granulometría determinada, es decir, una distribución determinada de tamaños de partícula. Durante la presente etapa, se usa un agente conocido como "agente adyuvante de molienda", cuya función es facilitar la acción mecánica de molienda. Generalmente, es un homopolímero o copolímero de ácido acrílico, obtenido por medio de procesos de polimerización tradicionales, en emulsión o en disolución (véase en particular los documentos FR 2 539 137, FR 2 683 536, FR 2 683 537, FR 2 683 538, FR 2 683 539, FR 2 683 532 y FR 2 683 533).

El documento WO 02/49766 describe el uso de homopolímeros y/o copolímeros de ácido acrílico que presentan un peso molecular entre 5.000 y 25.000 en procesos de molienda para fabricar suspensiones minerales en particular de carbonato de calcio.

El documento de Estados Unidos 2007/197747 describe el uso de homopolímeros y/o copolímeros de ácido acrílico que presentan un peso molecular entre 1.000 y 20.000 en procesos de molienda de carbonato de calcio.

"Technical information - Targeted Dispersants for Bulk Calcium Carbonate Slurry" Applied Chemical Anwendungs Technik (www.acat.com) describe el uso de dispersantes en la preparación de suspensiones de carbonato de calcio.

Posteriormente, se incrementa el extracto seco de la presente suspensión (o cantidad en peso seco de carbonato de calcio con respecto al peso total de la suspensión) por medio de la eliminación de agua; la finalidad de la presente etapa, que no presenta efecto alguno sobre la granulometría del carbonato de calcio, es suministrar un producto final que sea lo más rico posible en materia mineral.

Posteriormente, es importante disponer de una suspensión acuosa de materia mineral que permanezca suficientemente fluida con el tiempo. Esta propiedad se puede apreciar de manera muy sencilla por medio de las mediciones de la viscosidad de Brookfield™ de la suspensión, inmediatamente después de la molienda, y posteriormente 8 días después, con la condición de que el medio no haya sido agitado. A través de esto se revelan posibles inconsistencias relacionadas con la viscosidad, que el experto en la técnica pretende evitar: esto constituye una parte del problema resuelto por la presente invención.

La otra restricción, incorporada por medio de la presente invención, consiste en obtener una suspensión de carbonato de calcio que conduzca a una opacidad lo más elevada posible, ya que esta propiedad resulta deseada para la hoja de papel revestido. Y, durante mucho tiempo, se ha sabido que la opacidad se encuentra ligada a una determinada distribución de tamaños de partícula del carbonato de calcio dentro de la suspensión acuosa. Esta distribución debe ser lo más "próxima" posible; también se hace referencia a una distribución granulométrica "vertical", con respecto a la forma de la gráfica obtenida (porcentaje en peso de partículas que presentan un diámetro dado en función del diámetro).

La "verticalidad" o "proximidad" de la distribución de tamaños de partícula viene reflejada por el "factor de pendiente", f , un parámetro bien conocido por el experto en la técnica. Este factor de pendiente se calcula de manera que es igual a la proporción entre el porcentaje en peso de las partículas cuyo diámetro es menor que un diámetro d_1 y el porcentaje en peso de las partículas cuyo diámetro es menor que otro diámetro d_2 , es decir:

$$f = (d_1/d_2) * 100$$

Cuanto mayor sea el factor de pendiente, "más próxima" es la distribución de tamaños de partícula, y mejor es la opacidad del papel revestido final. En particular, esta idea está basada en el documento "Pigment concepts for improved paper and print properties" (P. Burri, ATIP Conference, 23 de junio, 2000 Tour), especialmente en la página 4.

También se puede citar el documento WO 03/089524 que, incluso aunque se refiere a suspensiones acuosas de caolín, indica un factor de pendiente $100 * (d_{30}/d_{70})$ al menos igual a 39, que conduce a un papel revestido a partir de un revestimiento producido con dicho caolín, que presenta propiedades ópticas mejoradas.

De manera similar, el documento EP 0 894 836 describe una suspensión acuosa de GCC, una de cuyas características está basada en un factor de pendiente (d_{50}/d_{20}) de entre 1,5 y 2, y preferentemente entre 1,5 y 1,75. Teniendo presente

la definición particular proporcionada para el factor de pendiente, la invención está destinada a una distribución estrecha de tamaños de partícula: también viene indicado que se mejora la opacidad de los productos finales de este modo.

5 El documento EP 1 579 070 describe una mezcla de dos pigmentos de carbonato, al menos uno de los cuales es un GCC que presenta un factor de pendiente de $100 * (d_{30}/d_{70})$ entre 30 y 45, preferentemente entre 35 y 45, y de manera muy preferente entre 37 y 45; posteriormente se mejora la opacidad del papel revestido que contiene estas mezclas (véase la tabla 5).

10 Finalmente, el documento WO 2007/031870 describe la molienda de un carbonato de calcio precipitado, o PCC con un GCC, en un medio acuoso, cuando el pigmento co-molido se obtiene con un factor de pendiente de $100 * (d_{30}/d_{70})$ de alrededor de 30, preferentemente 40, de manera muy preferentemente 45; posteriormente se aumenta la opacidad del papel final (véase la tabla 2).

15 En paralelo a esta necesidad inicial de moler el carbonato de calcio para obtener un factor de pendiente elevado, el experto en la técnica pretende maximizar el extracto final seco a través de la segunda etapa de eliminación de agua; y esta última etapa resulta particularmente costosa en términos de energía. De manera ideal, por tanto resultaría necesario moler el carbonato de calcio hasta obtener un extracto seco de la manera más favorable posible, con el fin de minimizar la etapa de evaporación de agua, al tiempo que se mantiene un elevado factor de pendiente con el fin de modificar la opacidad del papel revestido. Desafortunadamente, estos dos requisitos se encuentran en contradicción
20 uno con el otro.

De hecho, cuando más se produce la molienda del carbonato de calcio hasta obtener un extracto altamente seco, más se deteriora el factor de pendiente. Esto viene expresado de manera muy clara en el documento WO 2004/026973 que indica (página 2, renglones 6-8) que el hecho de obtener una distribución estrecha de tamaño de partícula GCC se encuentra en oposición con una molienda de extracto altamente seco, ya que en particular la última tiende a un aumento de la fracción de las partículas más finas, y de este modo a un ensanchamiento de la distribución de los tamaños de partícula. El experto en la técnica que pretende por un lado minimizar la etapa final de concentración (es decir, moler inicialmente hasta la concentración más elevada posible), al tiempo que pretende obtener propiedades
25 últimas de opacidad mejorada (por medio de un factor de pendiente elevado no afectado de manera negativa por la molienda hasta una concentración demasiado elevada) se enfrenta ahora a una situación de compromiso insatisfactoria.

Mediante la continuación de su investigación para ofrecer al experto en la técnica una solución que permita:

35 - un factor de pendiente más elevado que con los agentes adyuvantes de molienda de la técnica anterior, y por tanto obtener una opacidad mejorada,
- al tiempo que inicialmente se muele a la misma concentración, y eliminando al mismo tiempo el agua hasta el mismo extracto final seco,
- obtener una suspensión acuosa final que sea estable con el tiempo,

40 el solicitante ha desarrollado el uso en un método de fabricación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural a través de una etapa de molienda y una etapa de concentración en un medio acuoso, de un homopolímero y/o un copolímero de ácido (met)acrílico que se caracteriza por que:

45 - se lleva a cabo durante la etapa de molienda,
- presenta un peso molecular de entre 8.000 g/mol y 15.000 g/mol, y preferentemente entre 8.000 g/mol y 12.000 g/mol,
- y presenta un contenido molar de cadenas poliméricas por peso molecular menor que 3.000 g/mol de menos de 20%, preferentemente menos de 15%, muy preferentemente menos de 10%,

como el agente activador de opacidad.

50 A lo largo de la presente solicitud, se indica que los pesos moleculares, igual que los contenidos de cadena polimérica cuyo peso molecular es menor que un determinado valor están determinados de acuerdo con un método particular como se describe en la introducción a los ejemplos.

55 De manera similar, a través de la expresión "agente activador de la opacidad", se debe entender un agente que, cuando se usa en el método descrito anteriormente, para fabricar una suspensión acuosa de carbonato de calcio, usado por sí mismo para formular un revestimiento de papel, cuando se pretende aplicar a una hoja de papel, conduce a una hoja que presenta una opacidad mejorada. En términos concretos, el experto en la técnica identificó hace muchos años un parámetro que, medido en términos de suspensión de carbonato de calcio, varía de la misma forma que la opacidad de la hoja de papel revestido; este es el coeficiente de difusión de luz de la suspensión (S expresado en m^2/kg), en el que el último se aplica sobre un soporte. En la presente solicitud, los inventores se basan en particular en la medición del presente coeficiente S en la suspensión acuosa de carbonato de calcio (el método de medición del coeficiente S viene indicado en el documento FR 2 885 906).

65 De este modo, y de manera sorprendente, en comparación con la técnica anterior que se basa en el uso de un agente adyuvante de molienda tradicional, es decir, un homopolímero y/o un copolímero de ácido (met)acrílico no satisface las 2 condiciones anteriores, permitiendo los homopolímeros y los copolímeros de ácido (met)acrílico de acuerdo con la invención:

- al tiempo que se muelen con el mismo extracto seco que la técnica anterior,
- obtener un factor de pendiente más elevado $100 \cdot (d_{25}/d_{75})$ y de este modo una mejor opacidad (S),
- al tiempo que también se fabrican suspensiones acuosas que son estables con el tiempo.

5 Uno de los méritos del solicitante es que, de manera satisfactoria, identificó que la elección de un intervalo de pesos moleculares específicos, en combinación con una fracción limitada de cadenas poliméricas de bajo peso molecular, constituyó la combinación óptima para obtener una suspensión acuosa que era por un lado estable y por otro presentaba un factor de pendiente elevado, lo que es sinónimo de una opacidad mejorada. Además, resulta sencillo para el experto en la técnica fabricar polímeros que presenten esta combinación de características, en particular usando técnicas conocidas como técnicas de "separación", y métodos de polimerización controlada por radicales tales como, en particular, la técnica conocida como técnica "RAFT" (transferencia de adición-fragmentación reversible).

10 Los primeros son métodos relativamente antiguos (comienzan en los años 80) que pretenden "purificar" el polímero tal y como se obtiene tras su síntesis. Emplean etapas que permiten poblaciones de cadenas moleculares poliméricas que tienen un peso molecular objeto de aislamiento (a través de la elección de los disolventes apropiados y las temperaturas) y conducen, en primer lugar, a la obtención de un peso molecular dado, y al contenido elegido de las cadenas poliméricas que presentan, por ejemplo, un peso molecular menor que un determinado límite. El experto en la técnica puede en particular hacer referencia al documento de Estados Unidos 4 507 422.

20 Las segundas técnicas son técnicas de fabricación que, en particular a través del uso de catalizadores particulares, permiten controlar la distribución de los pesos moleculares durante la reacción de polimerización. La elección de las condiciones de la síntesis (tal como, en particular, la proporción usada de catalizador/monómero) permite al experto en la técnica conseguir por un lado un peso molecular dado y por otro un contenido de cadenas poliméricas cuyo peso molecular es menor que un determinado límite. En particular, el experto en la técnica puede hacer referencia a los documentos WO 02/070571, WO 2004/014967 y WO 2005/095466 (cuyo contenido se incluye en la referencia de la presente solicitud, y en particular en relación con la reivindicación 4 de la presente solicitud) y también a las publicaciones "Dispersion of calcite by poly(sodium acrylate) prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization" (Polymer(2005, 46(19), 2005, pp 8565-8572) y "Synthesis and Characterization of Poly(acrylic acid) Produced by RAFT Polymerization. Application as a Very Efficient Dispersant of CaCO₃, Kaolin and TiO₂" (Macromolecules, 36(9), 2003, pp. 3066-3077).

35 Además, es importante subrayar que ninguno de los documentos anteriormente mencionados con respecto a los métodos de separación y de polimerización controlada por radicales se refiere de manera particular a un método de fabricación de carbonato de calcio, por medio de molienda seguido de concentración en un medio acuoso. Debe notarse en el presente documento que esto es un método particular, tal y como se presenta en el documento WO 02/49765, en el que un polímero acrílico con velocidades de neutralización muy específicas en los cationes mono- y divalentes conduce a una suspensión acuosa con una cantidad reducida de agentes adyuvantes de molienda no adsorbidos sobre la superficie del carbonato de calcio. Además, ninguno de los documentos anteriormente mencionados relativos a técnicas de separación y de polimerización controlada por radicales proporciona información alguna sobre la capacidad de un homopolímero o copolímero de ácido (met)acrílico para ser un activador de opacidad satisfactorio, si el citado homopolímero satisface ambas condiciones particulares que constituyen el objeto de la presente invención.

De este modo, un primer objetivo de la invención consiste en el uso, en un método para la fabricación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural a través de:

- a) una etapa de molienda,
- b) y posiblemente una etapa de concentración en medio acuoso,

de un homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico que se caracteriza por que:

- se lleva a cabo durante la etapa de molienda,
- presenta un peso molecular de entre 8.000 g/mol y 15.000 g/mol, y preferentemente entre 8.000 g/mol y 12.000 g/mol,
- presenta un contenido molar de cadenas poliméricas por peso molecular menor que 3.000 g/mol de menos que 20%, preferentemente 15% y muy preferentemente 10%

55 como agente activador de la opacidad.

En una primera variante, el presente uso también se caracteriza por que dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene por medio de polimerización por radicales en emulsión o en disolución, seguido de al menos una etapa estática o dinámica, en la que dicha etapa de separación emplea uno o más disolventes polares que preferentemente pertenecen al grupo formado por agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o sus mezclas.

65 En una segunda variante, el presente uso también se caracteriza por que dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene por medio de polimerización controlada por radicales, preferentemente por medio de polimerización a través de transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT).

Es importante subrayar que el experto en la técnica dispone, usando su conocimiento y el estado de la técnica, de todos los elementos necesarios para fabricar un polímero que verifica las características gemelas que forman el objeto de la

presente solicitud; en este sentido, es capaz de sintetizar los polímeros que forman el objeto de la presente invención. En particular, este queda enfatizado en el estado de la técnica relativo a la fabricación de polímeros acrílicos, a la vista de controlar tanto su peso molecular como su índice de poli-molecularidad (y de esta forma naturalmente la cantidad de oligómeros, o la proporción de las cadenas poliméricas cuyos pesos moleculares son menores que un determinado valor). Se hace referencia a los documentos anteriormente mencionados (véase la parte superior de la página anterior).

En esta segunda variante, el presente uso también se caracteriza por que la polimerización por medio de transferencia de adición-fragmentación reversible usa al menos un agente de transferencia de cadena, tal y como se reivindica en los documentos WO 02/070571, WO 2004/014967 y WO 2005/095466 (cuyo contenido se incluye por referencia en la presente solicitud y en particular en relación con la reivindicación 4 de la presente solicitud).

De manera general, el presente uso también se caracteriza por que dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico es totalmente ácido, o total o parcialmente neutralizado por medio de un agente de neutralización escogido entre hidróxidos de sodio y potasio, hidróxidos de calcio o magnesio y/o óxidos, hidróxido de amonio, o sus mezclas, preferentemente por medio de un agente de neutralización escogido entre hidróxido de sodio o potasio, hidróxido de amonio, o sus mezclas, y muy preferentemente por medio de un agente de neutralización que es hidróxido de sodio.

De manera general, el presente uso se caracteriza por que, además del ácido (met)acrílico, dicho copolímero de ácido (met)acrílico contiene otro monómero escogido entre anhídrido (met)acrílico, (met)acrilamida, ésteres (met)acrílicos, y preferentemente entre acrilatos de metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo o 2-etilhexilo, metacrilatos de metilo o etilo, metacrilatos de hidroxilato, estireno, alfa-metilestireno, sulfonato de estireno, o ácido acrilamido-2-metil-2-propano sulfónico, fosfatos de acrilato y metacrilato de etilenglicol, y sus mezclas, y por que este otro monómero es preferentemente acrilamida.

El presente uso también se caracteriza por que dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se usa en una cantidad de 0,1 a 1,0% y preferentemente de 0,2 a 0,6%, en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio.

El presente uso también se caracteriza por que, además de dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico, se usa otro homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico de manera conjunta durante la etapa de concentración b).

El presente uso también se caracteriza por que la concentración en peso seco de carbonato de calcio de la suspensión acuosa obtenida a la conclusión de la etapa a) se encuentra entre 35% y 60% del peso total de dicha suspensión.

El presente uso también se caracteriza por que la concentración en peso seco de carbonato de calcio de la suspensión acuosa obtenida a la conclusión de la etapa de molienda b) se encuentra entre 61% y 78%, preferentemente entre 70% y 75% del peso total de dicha suspensión.

Ejemplos

Preámbulo

A lo largo de la presente solicitud, se determinan las características granulométricas relativas a carbonato de calcio usando un dispositivo de Sedigraph™ 5100, comercializado por la compañía MICROMETRICS™.

Se determinar el factor S de difusión de luz de acuerdo con el método proporcionado en el documento FR 2 885 906.

Se determinan los pesos moleculares y los contenidos molares de las cadenas poliméricas cuyo peso molecular es menor que un valor dado usando el siguiente método.

Se introduce una parte de ensayo de la disolución polimérica que corresponde a 90 mg de materia seca en el interior de un matraz de 10 ml. Se añade la fase móvil, con un 0,04% adicional de DMF, hasta alcanzar una masa total de 10 g. La composición de la presente fase móvil es la siguiente: NaHCO₃: 0,05 mol/l, NaNO₃: 0,1 mol/l, trietanolamina: 0,02 mol/l, NaN₃: 0,03% en masa.

La cadena de CES consiste en una bomba isocrática de tipo Water™ 510, cuyo caudal se fija en 0,8 ml/min, un cambiador de muestra Waters 717+, un horno que contiene una pre-columna de tipo "Guard Column Ultrahydrogel Water™", seguido de una columna lineal de tipo "Ultrahydrogel Waters™", que presenta una longitud de 30 cm y tiene un diámetro interno de 7,8 mm.

Se consigue la detección por medio de un refractómetro diferencial de tipo Waters™ 410. Se calienta el horno a una temperatura de 60° C, y se calienta el refractómetro a una temperatura de 45° C.

Se calibra CES con una serie de estándares de poli(acrilato de sodio) suministrados por Polymer Standard Service que presentan un peso molecular máximo de entre 2.000 y 1·10⁶ g/mol y un índice de poli-molecularidad de entre 1,4 y 1,7, y también con un poli(acrilato de sodio) de peso molecular igual a 5.600 g/mol y un índice de poli-molecularidad igual a 2,4.

La gráfica de calibración es de tipo lineal y tiene en cuenta la corrección obtenida usando el marcador de caudal (DMF).

La adquisición y el procesado del cromatograma se consiguen a través del uso de la aplicación 4,02 de PSS WinGPC Scientific. Se incorpora el cromatograma obtenido en el área que corresponde a pesos moleculares mayores que 65 g/mol.

Ejemplo 1

El presente ejemplo ilustra el uso, en un método para la fabricación de carbonato de calcio por medio de molienda seguido de concentración, de un polímero de acuerdo con la invención o de acuerdo con la técnica anterior en el curso de la etapa de molienda, en el que se usa un polímero dispersante dado durante la etapa de concentración. Ilustra la influencia de los polímeros usados durante la etapa de molienda sobre la estabilidad de las suspensiones obtenidas al final del método (medición de determinadas viscosidades de Brookfield™ en momentos diferentes) y también sobre la distribución de tamaños de partícula - factor de pendiente $f = 100 * (d_{25}/d_{75})$ - y sobre el coeficiente de difusión de luz (S).

Para cada uno de los ensayos n°. 1 a 10, la primera etapa consiste en moler en agua, de acuerdo con los métodos conocidos por el experto en la técnica (se hace referencia al protocolo de molienda descrito en el documento WO 02/49765), un carbonato de calcio que es un mármol de Carrara, de diámetro medio aproximadamente igual a 10 µm.

La finalidad de la presente etapa de molienda consiste en obtener un contenido en peso seco de carbonato de calcio igual a 50% del peso total de la suspensión. Se lleva a cabo en presencia de de 0,45% en peso seco de un polímero de acuerdo con los ensayos n°. 1 a 10, con respecto al peso seco total de carbonato de calcio.

En una segunda etapa, se concentra la suspensión (eliminación de agua con un evaporador térmico de laboratorio de fabricación EPICON™).

La finalidad de esta segunda etapa de concentración consiste en obtener un contenido de peso seco de carbonato de calcio igual a 71% del peso total de la suspensión.

Esta etapa de concentración se consigue en presencia de 0,25% en peso seco con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de una mezcla (proporción 70/30 en peso) de un homopolímero de ácido acrílico, de peso molecular igual a 10.400 g/mol, en el cual 100% de los sitios carboxílicos en términos de moles están neutralizados por hidróxido de sodio, y de ácido fosfórico.

Ensayo N°. 1

El presente ensayo ilustra la técnica anterior y usa un homopolímero de ácido acrílico (de acuerdo con el documento WO 02/49765) obtenido por medio de polimerización por radicales tradicional no seguida de separación, cuyo 50% de sitios activos en términos de moles está neutralizado por sodio, 15% por calcio y 15% por magnesio, de peso molecular igual a 9.600 g/mol y cuyo 25% de cadenas poliméricas en términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 2

El presente ensayo ilustra la técnica anterior y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de polimerización por radicales tradicional no seguida de separación, neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 3.100 g/mol y cuyo 65% de cadenas poliméricas en términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 3

El presente ensayo ilustra la técnica anterior y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de polimerización por radicales tradicional no seguida de separación, neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 5.500 g/mol y cuyo 37% de cadenas poliméricas en términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 4

El presente ensayo ilustra la técnica anterior y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de polimerización por radicales tradicional no seguida de separación, neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 5.700 g/mol y cuyo 40% de cadenas poliméricas en términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 5

El presente ensayo ilustra la técnica anterior y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de RAFT, neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 8.150 g/mol y cuyo 24% de cadenas poliméricas en términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 6

El presente ensayo ilustra la técnica anterior y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de
polimerización por radicales tradicional no seguida de separación, neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de
peso molecular igual a 9.400 g/mol y cuyo 27% de cadenas poliméricas en términos de moles presenta un peso
molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 7

El presente ensayo ilustra la técnica anterior y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de
polimerización por radicales tradicional no seguida de separación, neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de
peso molecular igual a 33.100 g/mol y cuyo 17% de cadenas poliméricas en términos de moles presenta un peso
molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 8

El presente ensayo ilustra la técnica anterior y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de RAFT,
neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 31.000 g/mol y cuyo 12% de cadenas
poliméricas en términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 9

El presente ensayo ilustra la invención y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de polimerización
por radicales tradicional seguida de separación, neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de peso molecular igual
a 11.500 g/mol y cuyo 17% de cadenas poliméricas en términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000
g/mol.

Ensayo N°. 10

El presente ensayo ilustra la invención y usa un homopolímero de ácido acrílico obtenido por medio de RAFT,
neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 10.800 g/mol y cuyo 18% de cadenas
poliméricas en términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 11

El presente ensayo ilustra la invención y usa un homopolímero de ácido acrílico/ácido metacrílico (90/10 en términos de
% en peso) obtenido por medio de polimerización por radicales tradicional seguida de separación, neutralizado
totalmente por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 11.000 g/mol y cuyo 16% de cadenas poliméricas en
términos de moles presenta un peso molecular menor que 3.000 g/mol.

Ensayo N°. 12

El presente ensayo ilustra la invención y usa un homopolímero de ácido acrílico/ácido metacrílico (90/10 en términos de
% en peso) obtenido por medio de un método de RAFT, neutralizado totalmente por hidróxido de sodio, de peso
molecular igual a 9.000 g/mol y cuyo 16% en moles de cadenas poliméricas presenta un peso molecular menor que
3.000 g/mol.

En la Tabla 1, se recogen las características de los polímeros usados durante la etapa de molienda. También se
proporcionan los valores de los extractos secos tras la etapa de molienda a) y la etapa de concentración b) (referidas
respectivamente como ES_a y ES_b), junto con los porcentajes en peso de las partículas cuyos diámetros son menores
que 1 µm y 2 µm (referidos respectivamente como % < 1 µm y % < 2 µm).

Ensayo N°.	1	2	3	4	5
Técnica anterior/ Invención ("IN")	PA	PA	PA	PA	PA
M _w (g/mol)	9.600	3.100	5.500	5.700	8.150
% < 3.000 g/mol	25	65	37	40	24
ES _a (%)	49,6	51,7	49,8	50	50
ES _b (%)	71,3	71,2	71,0	71,1	71,0
% < 1 µm	73,2	73,7	74,9	73,9	73,2
% < 2 µm	96,2	95,6	93,3	96,0	96,0

Ensayo N°.	6	7	8	9	10
Técnica anterior/ Invención ("IN")	PA	PA	PA	IN	IN
M _w (g/mol)	9.400	33.100	31.000	11.500	10.800
% < 3.000 g/mol	27	17	12	17	18
ES _a (%)	50	-	-	50,5	51,4
ES _b (%)	71,4	-	-	71,0	71,0

% < 1 μm	73,7	-	-	73,4	73,2
% < 2 μm	95,8	-	-	96,3	96,1

Ensayo N°.	11	12
Técnica anterior/ Invención ("IN")	IN	IN
M_w (g/mol)	11.000	9.000
% < 3.000 g/mol	16	16
ES_a (%)	51,0	51,1
ES_b (%)	71,0	71,0
% < 1 μm	73,2	73,2
% < 2 μm	96,1	96,0

Tabla 1

5

No se pudieron llevar a cabo las mediciones para los ensayos N° 7 y 8, ya que la molienda no fue posible. Estos polímeros, que presentan un peso molecular demasiado elevado, no permiten que el carbonato de calcio sea molido hasta alcanzar un extracto seco próximo a 50%.

- 10 En una segunda etapa, para los ensayos N° 1 a 6, y 9 a 12, se determinaron las estabilidades de las suspensiones obtenidas, midiendo sus viscosidades Brookfield™ en los momentos t=0 y t=8 días (sin agitación previa, a 25° C y a 10 revoluciones/minuto), y se aprecian respectivamente como μ_0 y μ_8 (mPa·s). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ensayo N°.	1	2	3	4	5
Técnica anterior/ Invención ("IN")	PA	PA	PA	PA	PA
M_w (g/mol)	9.600	3.100	5.500	5.700	8.150
% < 3.000 g/mol	25	65	37	40	24
μ_0 (mPa·s)	490	6.300	240	250	420
μ_8 (mPa·s)	7.000	21.100	2.700	4.700	5.400

15

Ensayo N°.	6	9	10	11	12
Técnica anterior/ Invención ("IN")	PA	IN	IN	IN	IN
M_w (g/mol)	9.400	11.500	10.800	11.000	9.000
% < 3.000 g/mol	27	17	18	16	16
μ_0 (mPa·s)	300	560	350	550	650
μ_8 (mPa·s)	9.300	2.400	3.100	3.200	3.200

Tabla 2

- 20 Se observa que las viscosidades obtenidas para los ensayos N° 1, 2, 5 y 6 son mayores que 5.000 mPa·s tras 8 días; a continuación se demuestra que la suspensión acuosa correspondiente es difícil de manipular y en particular difícil de bombear. Dichos ensayos no resultan satisfactorios para el experto en la técnica.

- 25 En una tercera etapa final, en el caso de las suspensiones en las cuales se pudo conseguir la molienda, y para las cuales la viscosidades de Brookfield™ (a 25° C a 10 revoluciones/minuto, 8 días antes de la agitación) fueron menores que 5.000 mPa·s, se determinó su factor de pendiente $f = 100 * (d_{25}/d_{75})$, junto con su coeficiente S de difusión de luz. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Ensayo N°.	3	4	9	10	11	12
Técnica anterior/ Invención ("IN")	PA	PA	IN	IN	IN	IN
M_w (g/mol)	5.500	5.700	11.500	10.800	11.000	9.000
% < 3.000 g/mol	37	40	17	18	16	16
$d_{25}/d_{75} * 100$	31,0	30,4	32,3	34,0	32,0	32,0
S (m²/kg)	136	138	141	144	140	140

Tabla 3

La Tabla 3 demuestra claramente que únicamente los ensayos N° 9 a 12 correspondientes a la invención conducen a una mejora notable del factor de pendiente y de este modo de la opacidad.

- 35 A modo de resumen, únicamente los homopolímeros y los copolímeros de ácido acrílico obtenidos por medio de RAFT o mediante técnicas de separación, y que presentan la característica dual de tener un peso molecular de entre 8.000 g/mol y 15.000 g/mol, por una parte, y tener un contenido molar de cadenas poliméricas que tienen un peso molecular menor que 3.000 g/mol de menos de 20%, permiten:

ES 2 397 277 T3

- moler el carbonato de calcio bajo las condiciones del ejemplo,
- con vistas a obtener suspensiones cuyas propiedades reológicas tras 8 días se encuentren de acuerdo con los requisitos del experto en la técnica,
- 5 - y cuyo factor de pendiente y coeficiente S de difusión de luz hayan sido mejorados.

REIVINDICACIONES

1. El uso, en un método de fabricación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural a través de:

- 5 a) una etapa de molienda,
b) y posiblemente una etapa de concentración en un medio acuoso,

de un homopolímero y/o de un copolímero de ácido (met)acrílico caracterizado por que:

- 10 - se lleva a cabo durante la etapa de molienda,
- presenta un peso molecular de entre 8.000 g/mol y 15.000 g/mol y preferentemente entre 8.000 g/mol y 12.000 g/mol,
- y presenta un contenido molar de cadenas poliméricas por peso molecular menor que 3.000 g/mol de menos de 20%, preferentemente 15%, de manera muy preferentemente 10%

- 15 como agente activador de opacidad.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene por medio de polimerización por radicales en emulsión o en disolución, seguido de al menos una etapa estática o dinámica, en la que dicha etapa de separación usa uno o más disolventes polares que preferentemente pertenecen al grupo formado por agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o sus mezclas.

20

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene por medio de polimerización controlada por radicales, preferentemente por medio de polimerización por medio de transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT).

25

4. El uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico es totalmente ácido, o se encuentra total o parcialmente neutralizado por un agente de neutralización escogido entre hidróxidos de sodio o potasio, hidróxidos de calcio o magnesio y/o óxidos, hidróxido de amonio, o sus mezclas, preferentemente por medio de un agente de neutralización escogido entre hidróxido de sodio o potasio, hidróxido de amonio, o sus mezclas, y muy preferentemente por medio de un agente de neutralización que es hidróxido de sodio.

30

5. El uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por que, además de ácido (met)acrílico, dicho copolímero de ácido (met)acrílico contiene otro monómero escogido entre anhídrido (met)acrílico, (met)acrilamida, ésteres (met)acrílicos, y preferentemente entre acrilatos de metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo o 2-etilhexilo, metacrilatos de metilo o etilo, metacrilatos de hidroxilato, estireno, alfa-metilestireno, sulfonato de estireno, o ácido acrilamido-2-metil-2-propano sulfónico, fosfatos de acrilato y metacrilato de etilenglicol, y sus mezclas, y por que este otro monómero es preferentemente acrilamida.

35

6. El uso de una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se usa en una cantidad de 0,1 a 1,0% y preferentemente de 0,2 a 0,6% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio.

40

7. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza por que, además de dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico, se usa otro homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico de manera conjunta durante la etapa de concentración b).

45

8. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la concentración en peso seco de carbonato de calcio de la suspensión acuosa obtenida a la conclusión de la etapa de molienda a) se encuentra entre 35% y 60% del peso total de dicha suspensión.

50

9. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la concentración en peso de carbonato de calcio de la suspensión acuosa obtenida a la conclusión de la etapa de concentración b) se encuentra entre 61% y 78%, preferentemente entre 70% y 75% del peso total de dicha suspensión.

55