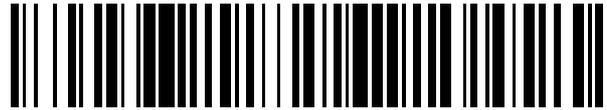


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 268**

51 Int. Cl.:

B01F 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09774727 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2373407**

54 Título: **Utilización de polímeros acrílicos neutralizados por litio como agentes dispersantes o de ayuda a la molienda en medio acuoso de materiales minerales**

30 Prioridad:

19.12.2008 FR 0858819

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

17.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MONGOIN, JACQUES y
JACQUEMET, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 435 268 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

Utilización de polímeros acrílicos neutralizados por litio como agentes dispersantes o de ayuda a la molienda en medio acuoso de materiales minerales.

5 El presente invento se refiere a los agentes empleados para dispersar o ayudar a la molienda de materiales minerales en medio húmedo.

10 Permite al especialista en la materia minimizar la cantidad de homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico, comúnmente utilizados en estas operaciones, sin por ello alterar la estabilidad y el contenido en sólido de las suspensiones acuosas de materiales minerales así fabricados. Este invento se basa en la utilización del litio como agente de neutralización particular de estos poliacrilatos. De manera sorprendente y ventajosa, se consigue reducir la cantidad de agente dispersante o de ayuda a la molienda utilizado, manteniendo a la vez las propiedades precipitadas respecto de las obtenidas con los poliacrilatos del arte anterior, que son neutralizados de forma diferente.

15 La industria de los minerales es una gran consumidora de productos químicos. Estos se utilizan en las distintas etapas de transformación / modificación / tratamiento que siguen los materiales minerales. Así, en el caso del carbonato de calcio de origen natural o sintético, el especialista en la materia realiza muchas operaciones denominadas de "molienda" (reducción del tamaño granulométrico de las partículas) en seco o en medio húmedo, o de "dispersión" (suspensión de partículas en un líquido).

20 Estas dos operaciones son facilitadas mediante la utilización respectivamente de agentes de ayuda a la molienda, cuya función es facilitar la acción mecánica de atrición y fragmentación de las partículas, y de agentes dispersantes, cuya función consiste en mantener la viscosidad de la suspensión dentro de unos márgenes aceptables a medida que se introducen en ellos los materiales minerales.

25 El arte anterior es especialmente rico en lo que a dichos aditivos se refiere. Desde hace muchos años, se sabe que los homopolímeros del ácido acrílico constituyen agentes eficaces para contribuir a la dispersión o a la molienda en medio húmedo del carbonato de calcio. A modo de referencia, se pueden consultar los documentos FR 2 539 137, FR 2 683 536, FR 2 683 537, FR 2 683 538, FR 2 683 539 y FR 2 802 830, FR 2 818 165 que ilustran numerosas variantes de estos homopolímeros, en función de su peso molecular y de su neutralización.

30 Para el mismo tipo de aplicaciones, también resulta interesante copolimerizar el ácido acrílico con otro monómero carboxílico, como por ejemplo el ácido metacrílico o el anhídrido maleico (véanse en este sentido los documentos EP 0850 685 y FR 2 903 618) y/o con otro monómero de instauración etilénica pero sin función carboxílica, como un éster acrílico: esta última variante se describe en los documentos citados en el párrafo anterior.

35 Dado esto, desde el punto de vista de la legislación y de las exigencias medioambientales, para el especialista en la materia es prioritario reducir la cantidad de polímero utilizado, en la medida en que se acomoda a un nivel de rendimiento equivalente al obtenido hasta entonces. Entre estos resultados, se pone especialmente de relieve la estabilidad de las suspensiones acuosas de los materiales minerales fabricados, tal como determinan las medidas de viscosidad Brookfield™ en distintos momentos, y el contenido en sólido final expresado en % en peso seco de materiales minerales respecto del peso total de dichas suspensiones (como consecuencia de la Solicitud, el contenido en sólido se expresará siempre así).

40 En este sentido, el documento FR 2 894 846 enseña la aplicación de compuestos fluorados con poliacrilatos del arte anterior, permitiendo así reducir su dosis en procedimientos de dispersión y molienda de materiales minerales. Esta solución presenta sin embargo el inconveniente de utilizar, además de un poliacrilato, un producto suplementario de cuyo almacenamiento y utilización debe ocuparse el especialista en la materia.

45 También se sabe que reducir el índice de polimolecularidad de los polímeros acrílicos, les confiere a estos últimos unas propiedades de dispersión y molienda mejoradas. Esto se describe sobre todo en los documentos «Dispersion of calcite by poly(sodium acrylate) prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization» (Polymer (2005), 46(19), 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 (2003), 36(9), pp. 3066-3077).

50 Un método que permite reducir este índice de polimolecularidad consiste, para un polímero determinado, en aislar las cadenas de un peso molecular determinado mediante técnicas de separación, estáticas o dinámicas, en presencia de disolventes, tal como se describe en el documento EP 0 499 267. Otro método se basa en la utilización de la polimerización de radicales denominada «controlada» (PRC). Este término hace referencia a técnicas de síntesis basadas en la utilización de agentes de transferencia de cadena particulares, como xantatos o tritiocarbonatos (véanse los documentos EP 1 529 065 y EP 1 377 615). Al reducir el índice de polimolecularidad de los polímeros acrílicos fabricados, se dopa su capacidad para dispersar o moler eficazmente un material mineral en agua.

60

65

Sin embargo, estas últimas soluciones basadas en técnicas de separación o PRC, son a veces difíciles de aplicar, puesto que requieren instalaciones específicas de las que no necesariamente dispone cualquier instalación industrial. Proponer una solución sencilla que permita mejorar los resultados como agentes dispersantes y de ayuda a la molienda de materiales minerales en medio acuoso de los poliacrilatos del arte anterior, es decir, permitiendo reducir su cantidad para un nivel de resultados equivalente, constituye hoy en día un problema no resuelto.

Continuando con sus investigaciones en este ámbito, la Solicitante ha conseguido poner a punto la utilización, en un procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa de materia mineral por dispersión y/o molienda, como agente dispersante o de ayuda a la molienda, de un homopolímero del ácido acrílico o de un copolímero del ácido acrílico con un monómero hidrosoluble, caracterizado por que:

- a) los grupos carboxílicos de dicho agente son total o parcialmente neutralizados por el ion litio.
- b) presenta un índice de viscosidad comprendido entre 0,01 y 0,08.

De forma totalmente inesperada, respecto del mismo polímero acrílico del arte anterior neutralizado de forma diferente, el polímero acrílico del invento permite dispersar y moler con mayor eficacia un material mineral en medio acuoso. En este sentido, se demuestra que, para un nivel de resultados como mínimo equivalente (en términos de contenido en sólido, y estabilidad de la viscosidad Brookfield medida en 100 rpm), según el invento se consigue reducir la cantidad de polímero utilizado respecto del arte anterior.

El hecho de que dicho agente sea total o parcialmente neutralizado por el litio significa que todas o parte de sus funciones carboxílicas son neutralizadas por el litio. Cuando la neutralización con litio es parcial, eventualmente el polímero resultante puede ser totalmente neutralizado, y las demás funciones carboxílicas son neutralizadas por un agente distinto del litio.

Aunque el litio se describía como agente de neutralización posible en el arte anterior (véase el conjunto de documentos precitados), no existía ninguna divulgación ni enseñanza que incitase al especialista en la materia a aplicar este compuesto concreto, con el objetivo de reducir el índice de poliacrilato utilizado para dispersar o moler en agua un material mineral.

La característica relativa al índice de viscosidad hace referencia a los polímeros de pesos moleculares habituales, utilizados para dispersar o moler un material mineral como el carbonato de calcio. La gama reivindicada corresponde, a título orientativo, a un peso molecular comprendido entre 1.000 g/mol y 15.000 g/mol para un homopolímero del ácido acrílico. Se da preferencia al índice de viscosidad que puede medirse fácilmente con un material de laboratorio clásico para homopolímeros y copolímeros del ácido acrílico. Sin embargo, la determinación de un peso molecular requiere aparatos de detección más sofisticados y, sobre todo, patrones que a veces no existen en el mercado en el caso de determinados copolímeros del ácido acrílico, en función del otro monómero.

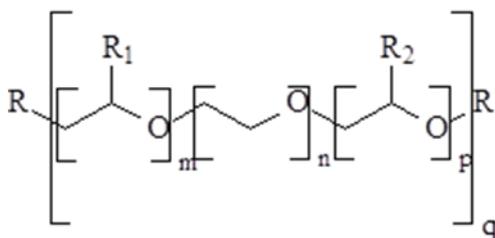
Además, un primer objeto del invento consiste en la utilización en un procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa de material mineral por dispersión y/o molienda, como agente dispersante o de ayuda a la molienda, de un homopolímero del ácido acrílico o de un copolímero del ácido acrílico con un monómero hidrosoluble, caracterizado por que:

- a) los grupos carboxílicos de dicho agente son total o parcialmente neutralizados por el ion litio.
- b) presenta un índice de viscosidad comprendido entre 0,01 y 0,08.

Esta utilización se caracteriza también por que el porcentaje en mol de los grupos carboxílicos neutralizados por el ion litio está comprendido entre un 10 % y un 100 %, preferentemente entre un 50 % y un 100 %, muy preferentemente entre un 80 % y un 100 %, y por que el porcentaje de neutralización por el ion litio más preferido es igual al 100 %.

Esta utilización también se caracteriza por que el ion litio que sirve para neutralizar total o parcialmente los grupos carboxílicos de dicho agente, es aportado en forma de hidróxido de litio. Evidentemente, el litio podrá ser aportado por cualquier otro compuesto químico portador de este ion.

Esta utilización se caracteriza también por que, para el copolímero del ácido acrílico con otro monómero, este otro monómero es elegido entre el ácido metacrílico, el anhídrido maleico, el ácido acrilamido metil propano sulfónico, los ésteres fosfóricos de los metacrilatos de alquileno glicol, los monómeros no iónicos de fórmula (I):



en la que m, n, p y q son enteros y m, n, p son inferiores a 150, q es superior a 0 y al menos un entero entre m, n, y p es no nulo, R es un radical que incluye una función insaturada polimerizable, R₁ et R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilos, R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable.

Esta utilización se caracteriza también, cuando una parte de los grupos carboxílicos de dicho agente es neutralizada por un ion distinto del litio, por que el otro ion es elegido entre el calcio, el magnesio, el sodio, el potasio, el amonio y sus mezclas.

Esta utilización se caracteriza también por que dicho agente puede ser, antes o después de su neutralización total o parcial, tratado y separado en varias fases, según unos procedimientos estáticos o dinámicos, por uno o varios disolventes polares que pertenecen preferentemente al grupo formado por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

Esta utilización se caracteriza también por que dicho agente puede obtenerse por procedimientos de polimerización homolítica en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia, o incluso por procedimientos de polimerización de radicales controlada y preferentemente por la polimerización controlada por nitroxidos (NMP) o por cobaloximas, la polimerización por transferencia de un átomo de radicales (ATRP), la polimerización de radicales controlada por derivados azufrados, elegidos entre carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.

Esta utilización se caracteriza también por que dicha suspensión acuosa, tras la dispersión y/o la molienda, presenta viscosidades Brookfield™ inicial y al cabo de 8 días de almacenamiento, medidas en 25°C, a 100 rpm y al cabo de 1 minuto de agitación, inferiores a 4.000 mPa.s, preferentemente 2.000 mPa.s, muy preferentemente 500 mPa.s.

Esta utilización se caracteriza también por que dicha suspensión acuosa, tras la dispersión y/o molienda, presenta un contenido en sólido expresado en porcentaje en peso seco de materiales minerales respecto de su peso total, comprendido entre un 10 % y un 82 %, preferentemente entre un 50 % y un 81 %, muy preferentemente entre un 65 % y un 72 %.

Esta utilización se caracteriza también por que dicha suspensión acuosa presenta un contenido en peso seco de dicho agente, respecto del peso seco total de materiales minerales, comprendido entre un 0,001 % y un 5,000 %, preferentemente entre un 0,001 % y un 2,000 %, y muy preferentemente entre un 0,05 % y un 1,00 %.

En una variante particular, esta utilización se caracteriza también por que el procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa de material mineral por dispersión y/o molienda es un procedimiento que incluye una primera etapa de molienda sin agente dispersante a una concentración en peso seco de materiales minerales comprendida entre un 10 % y un 35 % del peso total de la suspensión, y una segunda etapa de dispersión en presencia de dicho agente, a una concentración en peso seco de materiales minerales comprendida entre un 65 % y un 72 % del peso total de la suspensión.

Esta utilización se caracteriza también por que los materiales minerales son elegidos entre el carbonato de calcio natural, sintético, el talco, el caolín, y sus mezclas, preferentemente entre el carbonato de calcio natural, sintético y sus mezclas.

EJEMPLOS

En todos los ejemplos, los índices de viscosidad de los polímeros, anotados como η , se determinan de la siguiente manera.

La forma ácida del compuesto cuyo índice de viscosidad hay que determinar es neutralizada al 100 % por sosa y diluida a 50 g/l en agua bipermutada.

Esta solución madre, que tiene entonces una concentración anotada c₀, se somete a las siguientes diluciones: 2/3 c₀, 1/2 c₀, 1/3 c₀, 1/4 c₀, 1/6 c₀, 1/12 c₀, 1/18 c₀, 1/24 c₀, 1/36 c₀.

Entonces se determina para cada solución, a 25°C y a presión atmosférica, la viscosidad específica con ayuda de un viscosímetro SCHOTT AVS/500 equipado con un tubo de Ubbelohde de referencia 53010/I y de constante 0,01 y se traza la curva de viscosidad específica en función de la concentración.

5 La parte lineal de la curva permite obtener el índice de viscosidad: se trata del límite de viscosidad específica cuando la concentración tiende a cero.

Todos los repartos granulométricos, así como los diámetros indicados son determinados con un aparato Sedigraph™ 5100, comercializado por la empresa MICROMERITICS™.

10

Ejemplo 1

Este ejemplo describe la preparación de materiales minerales que serán a continuación dispersados o molidos con polímeros del invento o del arte anterior.

15

Ensayo nº 1

Este ensayo se refiere a la preparación de un carbonato de calcio precipitado de tipo escalenoedral, que tiene un valor de d_{50} de 2,3 μm .

20

Para ello, se introducen 200 kgs. de óxido de calcio en 1.700 litros de agua a 40°C en un reactor mantenido con agitación durante 30 minutos. La suspensión resultante presenta un contenido en sólido de 13,3 % en peso seco de hidróxido de calcio respecto de su peso total; a continuación es tamizada a través de un tamiz de 100 μm .

25 La precipitación se realiza en un reactor cilíndrico de acero de 1.800 litros equipado con un agitador, así como con medios de control del pH y de la conductividad. 1.700 litros de la suspensión anterior son introducidos en el reactor, y la temperatura se fija en 50°C.

30 Entonces se hace burbujear hacia la parte superior del reactor un gas (contenido en CO_2 comprendido entre un 20 y un 30 % en volumen), a un caudal de 200 m^3/h , con una agitación comprendida entre 200 y 300 rpm, con la sobrepresión de gas comprendida entre 150 y 200 mbar, lo que corresponde a la presión hidrostática de la suspensión de hidróxido de calcio en el reactor.

35 Durante la carbonatación, la temperatura y la presión no son controladas, y pueden aumentar, sobre todo por el carácter exotérmico de la reacción de precipitación.

Cuando la conductividad alcanza un valor mínimo, el caudal de gas se mantiene durante 4 minutos, y se corta.

40 El producto así obtenido es filtrado en un tamiz de 45 μm , y recuperado en forma de suspensión cuyo contenido en sólido es del 17,4 % en peso seco de carbonato de calcio precipitado, respecto de su peso total.

Se obtienen partículas de carbonato de calcio precipitado cuyos polimorfos son de calcita escalenoedros, de d_{50} igual a 2,3 μm , y de superficie específica medida según el método BET igual a 6,3 m^2/g

45 El agua de la suspensión se seca por evaporación, para obtener un sólido cuyo contenido en materia seca es superior al 99,5 % de su peso total. Este mineral se denomina mineral 1.

Ensayo nº 2

50 Este ensayo se refiere a la preparación de un carbonato de calcio natural que es un mármol de origen noruego, a partir de rocas de un diámetro comprendido entre 10 y 300 mm, y que son molidas de manera autógena hasta obtener un d_{50} de 45 μm .

El material mineral obtenido se denomina mineral 2.

55

Ensayo nº 3

Este ensayo se refiere a la preparación de un carbonato de calcio natural que es un mármol de origen noruego, con un d_{50} de 0,8 μm .

60

El mineral 2 es molido en medio acuoso a una concentración igual al 20 % en peso seco de carbonato de calcio respecto del peso total de dicha suspensión, en un molino por atrición vertical de tipo Dynomill, en modo recirculación, sin agente dispersante ni de ayuda a la molienda. La molienda es mantenida hasta obtener un grado de finura tal que el 60 % en peso de las partículas tenga un diámetro medio inferior a 1 μm . Tras la molienda, las partículas presentan un d_{50} de 0,8 μm .

65

Tras la molienda, la suspensión es concentrada en un tubo-prensa para formar una torta de filtración cuyo contenido en sólido esté comprendido entre un 80 y un 83 % de su peso total.

El material mineral obtenido se denomina mineral 3.

Ensayo nº 4

Este ensayo se refiere a la preparación de dos carbonatos de calcio natural que son mármoles de origen noruego, con un d_{50} de 0,6 μm .

El mineral 2 es molido en medio acuoso a una concentración comprendida entre un 15 % y un 25 % en peso seco de carbonato de calcio respecto del peso total de dicha suspensión, en un molino por atrición vertical de tipo Dynomill, en modo recirculación, sin agente dispersante ni de ayuda a la molienda. La molienda es mantenida hasta obtener un grado de finura tal que el 75 % en peso de las partículas tenga un diámetro medio inferior a 1 μm . Tras la molienda, las partículas presentan un d_{50} de 0,6 μm .

Tras la molienda, la suspensión obtenida es concentrada en un filtro-prensa para obtener una torta cuyo contenido en sólido sea igual al 69,5 % de su peso total.

El material mineral obtenido se denomina mineral 4.

Ensayo nº 5

Este ensayo se refiere a la preparación de dos carbonatos de calcio natural que son mármoles de origen noruego, con un d_{50} de 0,4 μm .

El mineral 2 es molido en medio acuoso a una concentración igual al 20 % en peso seco de carbonato de calcio respecto del peso total de dicha suspensión, en un molino por atrición vertical de tipo Dynomill, en modo recirculación, sin agente dispersante ni de ayuda a la molienda. La molienda es mantenida hasta obtener un grado de finura tal que el 85 % en peso de las partículas tenga un diámetro medio inferior a 1 μm . Tras la molienda, las partículas presentan un d_{50} de 0,4 μm .

Tras la molienda, la suspensión obtenida es concentrada en un tubo-prensa para obtener una torta cuyo contenido en sólido esté comprendido entre un 78 % y un 80 % de su peso total.

El material mineral obtenido se denomina mineral 5.

Ejemplo 2

Este ensayo se refiere a la aplicación de homopolímeros y copolímeros del ácido acrílico según el arte anterior y según el invento, para dispersar el carbonato de calcio natural denominado mineral 4, con el fin de obtener un contenido en sólido determinado (CS en % en peso seco de materia mineral respecto del peso total de la suspensión).

Para ello, se introduce dicho carbonato de calcio y el polímero en un mezclador de tipo Pendraulik, a una velocidad de unas 3.000 rpm durante 5 a 10 minutos.

Las notaciones y las dimensiones medidas son idénticas a las descritas en el ejemplo anterior. Los resultados figuran en la tabla 1.

Tabla 1

Prueba nº	η	neutralización	CS (%)	dosis (%)	μ_{10010} (mPa.s)	μ_{10018} (mPa.s)
2-1 AA	0,01	Na / Mg (50 / 50)	55,4	1,05	1130	> 3000
2-2 AA	0,04	K (100)	67,8	0,88	> 4000	> 4000
2-3 AA	0,04	Na (100)	66,8	0,73	> 4000	> 4000
2-4 AA	0,07	Na (100)	67,5	0,50	> 4000	> 4000
2-5 AA	0,07	Na (100)	67,5	0,89	> 4000	> 4000
2-6 AA	0,07	Na (100)	67,5	1,77	> 4000	> 4000
2-7* AA	0,075	Na (100)	67,2	0,49	121	> 500
2-8 IN	0,01	Li (100)	61,6	0,40	64	< 200
2-9 IN	0,04	Li (100)	66,2	0,14	85	< 200
2-10 IN	0,04	Li (100)	66,2	0,16	56	< 200
2-11 IN	0,04	Li (100)	66,2	0,29	64	< 200

2-12 IN	0,04	Li (100)	69,5	0,13	570	850
2-13 IN	0,04	Li (100)	69,5	0,17	69	< 200
2-14 IN	0,04	Li (85)	64,0	0,15	1400	< 2000
2-15 IN	0,04	Li (85)	64,0	0,23	74	< 200
2-16 IN	0,04	Li / K (50 / 50)	68,1	0,25	71	< 200
2-17 IN	0,04	Li / Na (85 / 15)	63,2	0,21	52	< 200
2-18 IN	0,04	Li / Mg (50 / 50)	69,3	0,77	410	< 2000
2-19 IN	0,04	Li / Mg / K (25 / 50 / 25)	66,1	0,80	1660	< 4000
2-20 IN	0,04	Li / Na (93 / 7)	64,6	0,16	60	< 200
2-21* IN	0,075	Na / Li (50 / 50)	67,2	0,25	70	< 200

* copolímero de ácido acrílico y de anhídrido maleico (50% / 50% en peso)

Estos resultados demuestran que los polímeros según el invento permiten, a índices inferiores a los practicados con el arte anterior, obtener un contenido en sólido y una estabilidad de la viscosidad como mínimo equivalente a los obtenidos con el arte anterior.

5

Ejemplo 3

Este ensayo se refiere a la aplicación de homopolímeros del ácido acrílico según el arte anterior y según el invento, para dispersar el carbonato de calcio natural denominado mineral 3, con el fin de obtener un contenido en sólido determinado (CS en % en peso seco de material mineral respecto del peso total de la suspensión).

10

Para ello, se introduce dicho carbonato de calcio y el polímero en un mezclador de tipo Pendraulik, a una velocidad de unas 3.000 rpm durante 5 a 10 minutos.

15

Las notaciones y las dimensiones medidas son idénticas a las descritas en el ejemplo anterior. Los resultados figuran en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo nº	Mw	Neutralización	CS (%)	dosis (%)	$\mu_{100\ 10}$ (mPa.s)	$\mu_{100\ 18}$ (mPa.s)
3-1 AA	0,04	Na (100)	72,1	2,00	> 4000	> 4000
3-2 IN	0,07	Li (100)	72,1	0,24	81	< 200

20

Estos resultados demuestran que los polímeros según el invento permiten, a índices inferiores a los practicados con el arte anterior, obtener un contenido en sólido y una estabilidad de la viscosidad como mínimo equivalente a los obtenidos con el arte anterior.

25

Ejemplo 4

Este ensayo se refiere a la aplicación de homopolímeros y copolímeros del ácido acrílico según el arte anterior y según el invento, para dispersar el carbonato de calcio natural denominado mineral 5, con el fin de obtener un contenido en sólido determinado (CS en % en peso seco de material mineral respecto del peso total de la suspensión).

30

Para ello, se introduce dicho carbonato de calcio y el polímero en un mezclador de tipo Pendraulik, a una velocidad de unas 3.000 rpm durante 5 a 10 minutos.

35

Las notaciones y las dimensiones medidas son idénticas a las descritas en el ejemplo anterior. Los resultados figuran en la tabla 3.

Tabla 3

Ensayo nº	Mw	Neutralización	CS (%)	dosis (%)	$\mu_{100\ 10}$ (mPa.s)	$\mu_{100\ 18}$ (mPa.s)
4-1 AA	0,04	Na (100)	65,0	2,00	> 4000	**
4-2 IN	0,04	Li (100)	72,1	0,24	81	< 200

** demasiado viscoso para ser medido

40

Estos resultados demuestran que los polímeros según el invento permiten, a índices inferiores a los practicados con el arte anterior, obtener un contenido en sólido y una estabilidad de la viscosidad como mínimo equivalente a los obtenidos con el arte anterior.

Ejemplo 5

Este ensayo se refiere a la aplicación de homopolímeros de ácido acrílico según el arte anterior y según el invento, para moler el carbonato de calcio denominado mineral 2.

Para ello, se muele en un molino vertical de tipo Dynamill en modo recirculación el mineral 1, hasta obtener un grado de finura tal que el 50 % en peso de las partículas tenga un diámetro inferior a 0,7 µm.

Los resultados figuran en la tabla 4.

Se ha medido además el % en peso de las partículas, cuyo diámetro medio es inferior a 0,2 µm, 1 µm y 2 µm, anotados respectivamente %<0,2µm %<1µm y %<2µm.

Tabla 4

Ensayo n°	Mw	Neutralización	CS (%)	dosis (%)	µ 100 t0 (mPa.s)	µ 100 t8 (mPa.s)	%<0,2µm %<1µm %<2µm
5-1 AA	0,04	Na (100)	78,0	0,7	-	-	-
5-2 IN	0,04	Li (100)	78,1	0,58	149	200	16 64 92
** demasiado viscoso para ser medido							

Estos resultados demuestran que los polímeros según el invento permiten, a índices inferiores a los practicados con el arte anterior, obtener un contenido en sólido y una estabilidad de la viscosidad como mínimo equivalentes a los obtenidos con el arte anterior.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la aplicación de homopolímeros del ácido acrílico según el invento y según el arte anterior, para moler y después dispersar un carbonato de calcio precipitado que es el mineral 1.

Para ello, se introduce dicho carbonato de calcio y el polímero en un mezclador de tipo Pendraulik, a una velocidad de unas 3.000 rpm durante 5 a 10 minutos.

Se miden las mismas dimensiones que antes.

Los resultados figuran en la tabla 5.

Tabla 5

Ensayo n°	Mw	Neutralización	CS (%)	dosis (%)	µ 100 t0 (mPa.s)	µ 100 t8 (mPa.s)
6-1 AA	0,04	Na / Mg (50 / 50)	60,1	1,5	> 4000	> 4000
6-2 IN	0,04	Li (100)	59,7	0,74	120	< 200

Estos resultados demuestran bien la superioridad de los polímeros según el presente invento.

REIVINDICACIONES

1. - Utilización en un procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa de material mineral por dispersión y/o molienda, como agente dispersante o de ayuda a la molienda, de un homopolímero del ácido acrílico o de un copolímero del ácido acrílico con un monómero hidrosoluble, caracterizado por que:

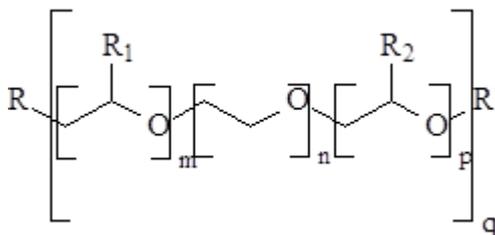
a) las agrupaciones carboxílicas de dicho agente son total o parcialmente neutralizados por el ion litio.

b) presenta un índice de viscosidad comprendido entre 0,01 y 0,08.

2. - Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el porcentaje en mol de las agrupaciones carboxílicas neutralizados por el ion litio está comprendido entre un 10 % y un 100 %, preferentemente entre un 50 % y un 100 %, muy preferentemente entre un 80 % y un 100 %, y por que el porcentaje de neutralización por el ion litio más preferido es igual al 100 %.

3. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que el ion litio que sirve para neutralizar total o parcialmente las agrupaciones carboxílicas de dicho agente, es aportado en forma de hidróxido de litio.

4. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, para el copolímero del ácido acrílico con otro monómero, este otro monómero es elegido entre el ácido metacrílico, el anhídrido maleico, el ácido acrilamido metil propano sulfónico, los ésteres fosfóricos de los metacrilatos de alquilen glicol, los monómeros no iónicos de fórmula (I):



en la que m, n, p y q son enteros y m, n, p son inferiores a 150, q es superior a 0 y al menos un entero entre m, n, y p es no nulo, R es un radical que incluye una función insaturada polimerizable, R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o agrupaciones de alquil, R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, o una agrupación iónica o ionizable.

5. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada, cuando una parte de las agrupaciones carboxílicas de dicho agente es neutralizada por un ion distinto del litio, por que el otro ion es elegido entre el calcio, el magnesio, el sodio, el potasio, el amonio y sus mezclas.

6. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho agente puede ser, antes o después de su neutralización total o parcial, tratado y separado en varias fases, según unos procedimientos estáticos o dinámicos, por uno o varios disolventes polares que pertenecen preferentemente al grupo formado por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

7. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dicho agente puede obtenerse por procedimientos de polimerización de radicales en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia, o incluso por procedimientos de polimerización de radicales controlada y preferentemente por la polimerización controlada por nitroxidos (NMP) o por cobaloximas, la polimerización por transferencia de átomo homolítico (ATRP), la polimerización de radicales controlada por derivados azufrados, elegidos entre los carbamatos, ditioésteres o tritiocarbonatos (RAFT) o xantatos.

8. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que dicha suspensión acuosa, tras la dispersión y/o la molienda, presenta viscosidades Brookfield™ inicial y al cabo de 8 días de almacenamiento, medidas en 25°C, a 100 rpm y al cabo de 1 minuto de agitación, inferiores a 4.000 mPa.s, preferentemente 2.000 mPa.s, muy preferentemente 500 mPa.s.

9. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que dicha suspensión acuosa, tras la dispersión y/o molienda, presenta un contenido en sólido expresado en porcentaje en peso seco de materiales minerales respecto de su peso total, comprendido entre un 10 % y un 82 %, preferentemente entre un 50 % y un 81 %, muy preferentemente entre un 65 % y un 72 %.

10. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que dicha suspensión acuosa presenta un contenido en peso seco de dicho agente, respecto del peso seco total de materiales minerales, comprendido entre un 0,001 % y un 5,000 %, preferentemente entre un 0,001 % y un 2,000 %, y muy preferentemente entre un 0,05 % y un 1,00 %.

5
11. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa de material mineral por dispersión y/o molienda es un procedimiento que incluye una primera etapa de molienda sin agente dispersante a una concentración en peso seco de materiales minerales comprendida entre un 10 % y un 35 % del peso total de la suspensión, y una segunda etapa de dispersión en presencia de dicho agente, a una concentración en peso seco de materiales minerales comprendida entre un 65 % y un 72 % del peso total de la suspensión.

10
12. - Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que el material mineral es elegido entre el carbonato de calcio natural, sintético, el talco, el caolín, y sus mezclas, preferentemente entre el carbonato de calcio natural, sintético y sus mezclas.

15