

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 348**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2008 E 08012233 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2143688**

54 Título: **Método de fabricación de suspensiones acuosas de carbonato de calcio y suspensiones obtenidas así como sus usos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2017

73 Titular/es:

**OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)
BASLERSTRASSE 42
4665 OFTRINGEN, CH**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK y
BURI, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 606 348 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

Método de fabricación de suspensiones acuosas de carbonato de calcio y suspensiones obtenidas así como sus usos

5 La presente invención se refiere al campo de los materiales minerales obtenidos por molienda en húmedo, y opcionalmente secados para aplicaciones en la industria del papel, pinturas, plásticos así como selladores, y más particularmente se refiere a un proceso de fabricación de suspensiones acuosas mediante molienda de carbonato de calcio en vía húmeda con el fin de obtener una suspensión acuosa de carbonato de calcio utilizada en la industria del papel.

10 El carbonato de calcio natural molido -o GCC - es un pigmento mineral utilizado comúnmente en recubrimientos de papel para cubrir la hoja de papel, y para impartir a la misma ciertas propiedades ópticas tal como opacidad. Este carbonato de calcio se utiliza inicialmente en la forma de una suspensión acuosa, más fácil de transportar, manejar y trasvasar que un polvo seco. La dicha suspensión entra luego en la composición de un recubrimiento, sirviendo esta última como recubrimiento de la hoja de papel.

15 Un método para la fabricación de dicha suspensión consiste en moler en agua el dicho carbonato de calcio en presencia de un agente auxiliar de molienda y, hasta obtener una cierta granulometría, es decir, una cierta distribución de los tamaños de partícula. Durante este paso, se utiliza un agente llamado "auxiliar de molienda", cuya función es facilitar la acción mecánica de la molienda. Se trata en general de un homopolímero o un copolímero del ácido acrílico, obtenido por procedimientos clásicos de polimerización en emulsión o solución (véanse, 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, FR 2.683.533).

20 En un segundo paso, se aumenta el extracto seco de esta suspensión, es decir la cantidad en peso seco de carbonato de calcio con relación al peso total de la suspensión por eliminación del agua permitiendo así generar un producto final lo más rico posible en material mineral.

25 Es importante entonces disponer de una suspensión acuosa de material mineral que permanezca suficientemente fluida con el tiempo. Esta propiedad puede obtenerse de manera muy sencilla a través de las medidas de viscosidad Brookfield™ de la suspensión, inmediatamente después de la molienda, luego 8 días después y así, sin por lo tanto haber agitado el medio. Se está así al tanto de eventuales derivas de viscosidad de la suspensión que el experto en la materia tratará de evitar: se trata de una parte del problema técnico resuelto por la presente invención.

30 Otra limitación, integrada por la presente invención es la obtención de una suspensión de carbonato de calcio que conduce a una opacidad de la hoja de papel recubierta lo máximo posible. Ahora bien, se sabe desde hace tiempo que la opacidad está conectada con una cierta distribución de tamaño de partículas individuales de carbonato de calcio, en el seno de la suspensión acuosa. Esta distribución debe ser lo más "estrecha" posible; se habla también de una distribución granulométrica "vertical", con respecto a la forma de la curva obtenida (porcentaje en peso de partículas que tienen un diámetro determinado en función del diámetro).

35 La "verticalidad" o "estrechez" de la distribución de tamaño de partícula se refleja en el "factor de pendiente", f, parámetro bien conocido del experto en la técnica. Este factor de la pendiente se calcula como la relación entre el porcentaje en peso de partículas cuyo diámetro es inferior a un diámetro d_1 y el porcentaje en peso de partículas cuyo diámetro es inferior a otro diámetro d_2 , esto es:

$$f = (d_1 / d_2) \times 100$$

40 Cuanto más es importante el factor de pendiente, más "estrecha" es la distribución de los tamaños de partícula y mejor será la opacidad del papel recubierto final. Esta idea está particularmente soportada en el documento «Pigment concepts for improved paper and print properties» (P. Burri, ATIP Conference, June 23, 2000 Tour), en especial en la página 4.

45 Así, el documento EP 0894836 describe una suspensión acuosa de GCC, una de cuyas características reside en un factor de pendiente (d_{50}/d_{20}) comprendido entre 1,5 y 2, preferiblemente entre 1,5 y 1,75. Teniendo en cuenta la definición particular dado el factor de pendiente, esta invención está dirigida a una distribución muy estrecha de tamaño de partícula: también se indica que la opacidad de los productos finales se encuentra mejorada.

Del mismo modo, el documento WO 2007/031 870, que describe la comolienda de un carbonato de calcio precipitado o PCC con un CCG, en medio acuoso, permite la obtención de un pigmento comolido que tiene un factor de pendiente $\times 100$ (d_{30}/d_{70}) de más de 30, preferiblemente 40, más preferiblemente 45 y permite el aumento de la opacidad del papel final (véase la tabla 2).

Del mismo modo, el experto en la técnica también conoce los documentos EP 0850685, WO 00/39029 y EP 0894833 que divulga un proceso cuya etapa de preparación de la suspensión acuosa se lleva a cabo con el fin de lograr contenido de sólidos no mayor de 40%, o incluso el documento EP 0607840, que divulga un proceso en el que la concentración de material sólido es inferior o igual a 24%.

5 En paralelo, otra opción a esta necesidad de moler inicialmente el carbonato de calcio para lograr un alto factor de pendiente elevada reside en que el experto en la técnica busca maximizar el extracto seco final a través de la segunda etapa de eliminación del agua que es particularmente costoso en términos de energía. Idealmente, es necesario por lo tanto moler el carbonato de calcio hasta obtener un extracto seco lo más elevado posible para minimizar la etapa de evaporación del agua, mientras se mantiene un alto factor de pendiente elevada para aumentar la opacidad de papel recubierto.

10 Continuando con su investigación para proporcionar el experto en la técnica una solución que permite:
- obtener un factor de pendiente más elevado que con los agentes auxiliares de molienda de la técnica anterior, y por lo tanto una opacidad mejorada o al menos igual,

- moliendo inicialmente a la misma concentración, y eliminando el agua hasta el mismo extracto seco final,

15 - tener una suspensión acuosa final estable en el tiempo,

el solicitante ha desarrollado un método de fabricación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural que se caracteriza porque comprende los pasos siguientes:

a) premoler en seco y/o húmedo el carbonato de calcio hasta un diámetro medio de 0,5 a 500 μm (d_{50}) en presencia o en ausencia de dispersantes tales como se describe en la solicitud francesa de patente FR 07 01591,

20 b) formar una suspensión acuosa del producto resultante de la etapa a) mediante la adición de la cantidad necesaria de agua para obtener un contenido de carbonato de calcio seco comprendido entre 10% y 80%, preferiblemente entre 30% y 50% y muy preferiblemente entre 35% y 45%,

25 c) moler la suspensión resultante de la etapa b) en presencia de un homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico que tiene al mismo tiempo un peso molecular entre 8000 g/mol y 15000 g/mol, preferiblemente entre 10000 g/mol y 14000 g/mol, muy preferiblemente del orden de 12000 g/mol y un contenido molar en cadenas poliméricas de peso molecular inferior a 3000 g/mol inferior a 20%, preferiblemente 15%, muy preferiblemente 10%,

d) opcionalmente concentrar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) por cualquier medio conocido con el fin de obtener un contenido de carbonato de calcio al menos igual a 5% por encima de la concentración de la etapa b) o c), preferiblemente entre 60% y 80% en peso, y muy preferiblemente entre 65% y 75% en peso,

30 e) opcionalmente añadir un agente dispersante a la suspensión acuosa durante o después de la etapa d),

f) opcionalmente secar por cualquier medio conocido el producto obtenido en la etapa c) o d) o e).

Cabe señalar que en toda la presente solicitud, los pesos moleculares, incluso los contenidos molares en cadenas poliméricas cuyo peso molecular es inferior a un cierto valor, son determinados según un método en particular tal como se describe en la presentación de los ejemplos.

35 Además, y sorprendentemente, con respecto a una técnica anterior que utiliza un auxiliar de molienda clásico, es decir, un homopolímero y/o un copolímero del ácido (met)acrílico que no cumplen las dos condiciones anteriores, los homopolímeros y los copolímeros del ácido (met)acrílico utilizado en el método de la invención permiten:

- moliendo de la misma forma extracto seco como para la técnica anterior,

- obtener un factor de mayor pendiente $100 * (d_{25}/d_{75})$ y por lo tanto una mejor opacidad (S),

40 - fabricar también suspensiones acuosas estables en el tiempo.

En concreto, el experto en la técnica identificó después de muchos años un parámetro que, medido a nivel de la suspensión de carbonato de calcio, se está moviendo en la misma dirección que la opacidad de la hoja de papel cubierta: se trata del coeficiente de difusión de la luz de la suspensión (S expresada en m^2/kg), siendo este aplicado sobre un soporte. En la presente solicitud, se apoyará particularmente sobre la medición de este coeficiente S a nivel de la suspensión acuosa de carbonato de calcio (el método de medición del coeficiente de S se muestra en el documento FR 2.885.906).

Así, uno de los méritos del solicitante es haber sabido identificar que la elección de una gama de pesos moleculares particulares, en combinación con una fracción limitada de cadenas poliméricas de bajo peso molecular, constituye la

combinación óptima para obtener una suspensión acuosa a la vez estable y que presenta un factor de pendiente significativa, sinónimo de una opacidad mejorada de la hoja de papel revestida.

Además, es fácil para el experto en la técnica la fabricación de polímeros que presentan esta combinación de características, particularmente a partir de las técnicas llamadas de "separación", y de los métodos de polimerización por radicales controlada tal como particularmente la técnica conocida como "RAFT" (transferencia reversible por adición-fragmentación).

Los primeros son métodos relativamente antiguos (inicio de los años 80), y están destinados a "purificar" el polímero tal como se ha obtenido después de la síntesis. Utilizan etapas que permiten aislar poblaciones de cadenas moleculares poliméricas que tienen un peso molecular dado (a través de una selección de disolventes y temperaturas apropiadas) y conducen a la obtención de un peso molecular dado, por un lado, y al contenido seleccionado para las cadenas poliméricas que tienen, por ejemplo, un peso molecular inferior a un cierto límite. El experto en la técnica, podrá particularmente referirse al documento US 4.507.422.

Los segundos son técnicas de fabricación que permiten, particularmente, la aplicación de catalizadores específicos, para controlar la distribución de los pesos moleculares durante la reacción de polimerización. La elección de las condiciones de síntesis (tales como particularmente, la relación catalizador/monómeros utilizados) permite al experto en la técnica lograr a la vez un peso molecular dado, así como un contenido en cadenas poliméricas cuyo peso molecular es inferior a un cierto límite. El experto en la técnica puede particularmente referirse a los documentos WO 02/070571, WO 2004/014967 y WO 2005/095 466, así como 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).

Además, es importante subrayar que ninguno de los documentos antes mencionados en relación con los métodos de separación y la polimerización por radicales controlada, se relaciona de manera particular con un procedimiento de fabricación de carbonato de calcio, por molienda y luego concentración en medio acuoso. Se observará aquí que se trata de un proceso muy particular, como se presenta en el documento WO 02/49765, donde un polímero acrílico que presenta tasas de neutralización muy específicas en cationes mono y divalentes, conduce a una suspensión acuosa con una pequeña cantidad de agente de molienda no adsorbido en la superficie del carbonato de calcio. Por otra parte, ninguno de los documentos precitados sobre las técnicas de separación y polimerización por radicales controlado no enseña en cuanto a la capacidad de un homopolímero o de un copolímero del ácido(met) acrílico de ser un buen activador de la opacidad, si el dicho homopolímero reúne las dos condiciones específicas objeto de la presente invención.

Por lo tanto, un primer objeto de la invención consiste en un método de fabricación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural que se caracteriza porque comprende los pasos siguientes:

- a) premolienda en seco y/o en húmedo de carbonato de calcio hasta un diámetro medio de 0,5 a 500 μm (d_{50}) en presencia o en ausencia de agentes dispersantes,
- b) formación de una suspensión acuosa del producto de la etapa a) mediante la adición más allá de la cantidad necesaria de agua para obtener un contenido de carbonato de calcio seco entre 10% y 80%, preferiblemente entre 30% y 50% y muy preferiblemente entre 35% y 45%,
- c) molienda de la suspensión resultante de la etapa b) en presencia de un homopolímero y/o de un copolímero de ácido (met)acrílico que tiene al mismo tiempo un peso molecular entre 8000 g/mol y 15000 g/mol, preferiblemente entre 10000 g/mol y 14000 g/mol, muy preferiblemente del orden de 12000 g/mol y un contenido molar de cadenas de polímero de peso molecular inferior a 3000 g/mol inferior a 20%, preferiblemente 15%, muy preferiblemente 10%,
- d) opcionalmente concentrar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) por cualquier medio conocido con el fin de obtener un contenido de carbonato de calcio al menos igual a 5% por encima de la concentración de la etapa b) o c), preferiblemente comprendida entre 60% y 80% en peso, muy preferiblemente comprendida entre 65% y 75% en peso,
- e) opcionalmente añadir un agente dispersante a la suspensión acuosa durante o después de la etapa d),
- f) opcionalmente secar por cualquier medio conocido el producto obtenido en la etapa c) o d) o e).

En una primera variante, el método también se caracteriza porque dicho homopolímero y/o copolímero del ácido (met)acrílico se obtiene por polimerización por radicales en emulsión o en solución, seguido por al menos una etapa de separación estática o dinámica, utilizando la dicha etapa de separación uno o más solventes polares que pertenecen preferiblemente al grupo constituido por agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, los butanoles, acetona, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos.

En una segunda variante, el método también se caracteriza porque dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene por polimerización por radicales controlada, preferiblemente por polimerización por transferencia de adición fragmentación reversible (RAFT).

5 Es importante señalar que el experto en la técnica dispone, a partir de su conocimiento y del estado de la técnica, de todos los elementos necesarios para fabricar un polímero que satisfaga la doble característica objeto de la presente solicitud: en este sentido, incluso se sintetizan los polímeros objeto de la presente invención. Esto es especialmente notable en el estado de la técnica relativa a la fabricación de polímeros acrílicos, con el fin de controlar tanto su peso molecular y su índice de polimolecularidad (y por lo tanto naturalmente que la tasa de oligómeros sea la proporción de cadenas poliméricas cuyo peso molecular es inferior a un cierto valor). Se puede hacer referencia a los documentos anteriores (véase la parte superior de la página anterior).

En esta segunda variante, este uso se caracteriza también porque la polimerización por transferencia reversible por adición-fragmentación (RAFT) utiliza al menos un agente de transferencia de cadena, tal como se reivindica en el documento WO 02/070 571, WO 2004/014 967 y WO 2005/095 466,

15 De manera general, este método también se caracteriza porque el dicho homopolímero y/o copolímero del ácido (met)acrílico es totalmente ácido, o neutralizado total o parcialmente por un agente neutralizante seleccionado de los hidróxidos de sodio, potasio, y/u óxidos de calcio, magnesio, amonio, o mezclas de los mismos, preferiblemente por un agente de neutralización elegido entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, o mezclas de los mismos, lo más preferiblemente por un agente de neutralización que es hidróxido de sodio.

20 En general, este método se caracteriza porque, además del ácido (met)acrílico, el dicho copolímero del ácido (met)acrílico contiene otro monómero seleccionado entre anhídrido (met)acrílico, (met)acrilamida, los ésteres (met)acrílicos y preferiblemente entre los acrilatos de metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, ter-butilo, metacrilatos de 2-etilhexilo metilo, etilo, metacrilatos hidroxilados, estireno, alfa-metil-estireno, sulfonato de estireno, o ácido acrilamido-2-metil-2-propano-sulfónico, fosfatos de acrilato y metacrilato de etilen glicol, y mezclas de los mismos, y porque este otro monómero es preferiblemente acrilamida.

25 Este proceso también se caracteriza porque dicho homopolímero y/o copolímero del ácido (met)acrílico se utiliza en una cantidad de 0,1 a 1,0%, preferiblemente de 0,2 a 0,6% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio.

30 Este proceso también se caracteriza por que, además el dicho homopolímero y/o copolímero del ácido (met)acrílico, otro homopolímero y/o copolímero del ácido (met)acrílico se emplea conjuntamente durante la etapa de concentración d).

Este proceso se caracteriza también porque la concentración en peso seco de carbonato de calcio de la suspensión acuosa obtenida al final de la etapa de molienda c) está comprendida entre 10% y 80% del peso total de la dicha suspensión, preferiblemente entre 30% y 50%, muy preferiblemente entre 35% y 45%.

35 Alternativamente, este proceso también se caracteriza porque la concentración en peso seco de carbonato de calcio de la suspensión acuosa obtenida al final de la etapa de concentración d) es al menos igual al 5% por encima de la concentración del producto de la etapa b) o c), preferiblemente entre 60% y 80%, y muy preferiblemente entre 65% y 75%.

40 Otro objetivo de la invención reside también en la suspensión acuosa de carbonato de calcio que contiene el dicho homo o copolímero así como su uso en la industria de papel, pinturas, plásticos, selladores y en particular su uso en aplicaciones de fabricación de papel como carga masa o recubrimiento.

La invención también reside en el recubrimiento de papel o la composición de carga de masa que contiene dicha suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Ejemplos

Preámbulo

45 A lo largo de la presente solicitud, las características granulométricas en relación con el carbonato de calcio se determinan usando un dispositivo 5100 Sedigraph™ comercializado por la sociedad Micromeritics™.

El factor de difusión S de la luz se determina por el método descrito en el documento FR 2.885.906.

Los pesos moleculares, los contenidos molares de cadenas poliméricas cuyo peso molecular es menor que un valor dado, se determinan usando el siguiente método.

Una porción de prueba del polímero correspondiente a 90 mg de solución de materia seca se introduce en un vial de 10 ml. Se añade la fase móvil, después de la adición de 0,04% de DMF a una masa total de 10 g. La composición de la fase móvil es la siguiente: NaHCO₃: 0,05 mol/L, NaNO₃: 0,1 mol/L de trietanolamina: 0,02 mol/l, NaN₃ 0,03% en masa.

- 5 La cadena de CES está formada por un tipo de bomba isocrática Waters™ 510, la rata se fija en 0,8 ml/min, un automuestreador Waters 717+, un horno que contiene una columna previa de la "Guard Column Ultrahydrogel Waters™", seguido de un tipo de columna lineal "Ultrahydrogel Waters™" 30 cm de largo y 7,8 mm de diámetro interno.

La detección se realiza por un refractómetro diferencial Waters™ tipo 410. El horno se calienta a una temperatura de 60 ° C, y el refractómetro se calienta a una temperatura de 45 ° C.

- 10 La CES se calibra con una serie de patrones de poliacrilato de sodio suministrados por Polymer Standard Service de peso molecular por encima del pico comprendido entre 2000 y 1106 g/mol y la distribución de peso molecular entre 1,4 y 1,7, y con un poliacrilato de sodio de peso molecular igual a 5 600 g/mol y el índice de polidispersidad igual a 2,4.

- 15 La curva de calibración es lineal y tiene en cuenta la corrección obtenida usando el marcador de flujo (DMF). La adquisición y el procesamiento del cromatograma se llevan a cabo utilizando el software PSS WinGPC Scientific v 4.02. El cromatograma obtenido se integra en la región correspondiente a los pesos moleculares mayores de 65 g/mol.

Ejemplo 1

- 20 Este ejemplo ilustra un proceso de fabricación de carbonato de calcio por molienda y concentración, de acuerdo con la invención o según la técnica anterior, utilizándose el mismo dispersante polimérico para la etapa de concentración. Se ilustra la influencia de los polímeros utilizados durante la etapa de molienda en la estabilidad de las suspensiones obtenidas en el extremo (medida de ciertas viscosidades Brookfield™ en diferentes momentos), así como en la distribución del tamaño de partículas -factor de pendiente $f = 100 \times (D_{25}/D_{75})$ - y en el coeficiente de difusión de la luz (S).

- 25 Para cada una de las pruebas N° 1 a 10, se forma una suspensión acuosa de carbonato de calcio para ser molida en el agua, de acuerdo con los métodos bien conocidos del experto en la técnica (se puede hacer referencia al protocolo de molienda tal como se describe en el documento WO 02/49765).

Este carbonato de calcio es un mármol de Carrara premolido en seco hasta un diámetro medio de aproximadamente igual a 10 µm.

- 30 Esta etapa de molienda apunta a obtener un contenido de peso seco de carbonato de calcio igual a 50% del peso total de la suspensión.

Se lleva a cabo en presencia de 0,45% en peso seco de un polímero de acuerdo con las pruebas N° 1 a 10, con relación al peso total en seco de carbonato de calcio.

- 35 En una etapa posterior, la suspensión se concentró con la ayuda de un evaporador térmico de laboratorio marca EPCON™ hasta obtener una concentración en peso seco de carbonato de calcio igual a 71% del peso total de la suspensión. Esta etapa de concentración se lleva a cabo en presencia de 0,25% en peso seco con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de una mezcla (relación 70/30 en peso seco) de homopolímero del ácido acrílico, de peso molecular igual a 10400 g/mol, en el que el 100% en moles de los sitios carboxílicos se neutraliza con soda y ácido fosfórico.

Ensayo No. 1

- 40 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un homopolímero de ácido acrílico (según el documento WO 02/49765) obtenido por polimerización por radicales tradicional no seguido de una separación, de los cuales 50% en mol de los sitios carboxílicos son neutralizados por sodio, 15% por el calcio y 15% de magnesio, del peso molecular igual a 9600 g/mol y que incluye 25% en moles de las cadenas de polímero presentan un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

Ensayo No. 2

- 45 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un homopolímero de ácido acrílico obtenido por polimerización por radicales tradicional no seguida de una separación, totalmente neutralizado por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 3100 g/mol, y de los cuales 65 % en moles de las cadenas poliméricas presentan un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

Ensayo No. 3

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un homopolímero de ácido acrílico obtenido por polimerización por radicales tradicional seguido de una separación, totalmente neutralizado por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 5500 g/mol, y de los cuales 37% en moles de las cadenas de polímero tienen un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

5 Ensayo No. 4

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un homopolímero de ácido acrílico obtenido por polimerización por radicales tradicional no seguida de una separación, totalmente neutralizado por hidróxido de sodio, de peso molecular de 5700 g/mol, y de los cuales 40 % en moles de las cadenas de polímero tienen un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

10 Ensayo No. 5

Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un homopolímero de ácido acrílico obtenido mediante RAFT, totalmente neutralizado por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 8150 g/mol, y de los cuales 24% en mol de las cadenas poliméricas de un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

Ensayo No. 6

15 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un homopolímero de ácido acrílico obtenido por polimerización por radicales tradicional no seguida de una separación, totalmente neutralizado por hidróxido de sodio, de peso molecular de 9400 g/mol, y de los cuales 27 % en mol de las cadenas de polímero tienen un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

Ensayo No. 7

20 Este ensayo ilustra la técnica anterior y utiliza un homopolímero de ácido acrílico obtenido por polimerización por radicales tradicional no seguida de una separación, totalmente neutralizado por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 33100 g/mol, y de los cuales 17 % en moles de las cadenas de polímero tienen un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

Ensayo No. 8

25 Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa un homopolímero de ácido acrílico obtenido mediante RAFT, totalmente neutralizado con hidróxido de sodio de peso molecular igual a 31000 g/mol y de los cuales 12% en mol de las cadenas poliméricas de un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

Ensayo No. 9

30 Este ensayo ilustra la invención e implementa un homopolímero de ácido acrílico obtenido mediante polimerización por radicales convencional, seguido de separación, totalmente neutralizado con hidróxido de sodio que tiene un peso molecular igual a 11500 g/mol, y 17% en moles de las cadenas de polímero tiene un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.

Ensayo No. 10

35 Este ensayo ilustra la invención y utiliza un homopolímero de ácido acrílico obtenido mediante RAFT, totalmente neutralizado por hidróxido de sodio, de peso molecular igual a 10800 g/mol, y de los cuales 18% en mol de las cadenas poliméricas tiene peso molecular de menos de 3000 g/mol.

40 En la Tabla 1, se registran las características de los polímeros utilizados durante la etapa de molienda. También se informa de los valores de los sólidos después de la etapa c) de molienda y el paso d) la concentración (respectivamente señalados ES_c y ES_d), así como el % en peso de partículas cuyos diámetros son menores de 1 µm y 2 µm (respectivamente denominadas % <1 µm y % <2 µm).

| Ensayo No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Arte anterior Invencción (ϵIN _s) | AA | AA | AA | AA | AA |
| M _w (g/mol) | 9 600 | 3 100 | 5 500 | 5 700 | 8 150 |
| % < 3 000 g/mol | 25 | 65 | 37 | 40 | 24 |
| ES _c (%) | 49,6 | 51,7 | 49,8 | 50 | 50 |
| ES _d (%) | 71,3 | 71,2 | 71,0 | 71,1 | 71,0 |
| % (en peso) < 1 μm | 73,2 | 73,7 | 74,9 | 73,9 | 73,2 |
| % (en peso) < 2 μm | 96,2 | 95,6 | 93,3 | 96,0 | 96,0 |

| Ensayo No. | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|
| Arte anterior Invencción (ϵIN _s) | AA | AA | AA | 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 |
| % (en peso) < 1 μm | 73,7 | - | - | 73,4 | 73,2 |
| % (en peso) < 2 μm | 95,8 | - | - | 96,3 | 96,1 |

Tabla 1

No se han podido realizar las medidas para las pruebas los números 7 y 8, porque la molienda no ha sido posible. Estos polímeros de alto peso molecular muy elevado no permiten moler el carbonato de calcio hasta un extracto seco cerca de 50%.

- 5 En segundo lugar, para las pruebas No. 1 a 6, y 9 y 10, se determinó la estabilidad de las suspensiones obtenidas mediante la medición de su viscosidad Brookfield™ en tiempos $t = 0$ y $t = 8$ días (sin agitación previa a 25° C y a 10 revoluciones/minuto) denotados μ_0 y μ_8 respectivamente (mPa.s). Estos resultados se presentan en la Tabla 2.

| Ensayo No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-------|--------|-------|-------|-------|
| Arte anterior Invencción (ϵIN _s) | AA | AA | AA | AA | AA |
| 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 | |
| μ_8 (mPa.s) | 7 000 | 21 100 | 2 700 | 4 700 | 5 400 |

| Ensayo No. | 6 | 9 | 10 |
|---|-------|--------|--------|
| Arte anterior Invencción (ϵIN _s) | AA | IN | IN |
| M _w (g/mol) | 9 400 | 11 500 | 10 800 |
| % < 3 000 g/mol | 27 | 17 | 18 |
| μ_0 (mPa.s) | 300 | 560 | 350 |
| μ_8 (mPa.s) | 9 300 | 2 400 | 3 100 |

Tabla 2

- 10 Se observa que las viscosidades obtenidas para las pruebas No. 1, 2, 5 y 6 son mucho más altos de 5000 mPa.s después de 8 días; por lo tanto, la suspensión acuosa correspondiente está resultando difícilmente manipulable y bombeable. Tales pruebas no satisfacen al experto en la técnica.

En una tercera y última vez, para las suspensiones donde la molienda se ha podido realizar, y para las cuales la viscosidad Brookfield™ (a 25 ° C y 10 revoluciones/minuto, 8 días antes de la agitación) es inferior a 5000 Mpa.s, su factor de pendiente se determinó como $f = 100 * (d_{25}/d_{75})$, así como su coeficiente de difusión S de la luz. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

5

Tabla 3

| Ensayo No. | 3 | 4 | 9 | 10 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Arte anterior/Invención («IN») | AA | AA | IN | IN |
| M_w (g/mol) | 5 500 | 5 700 | 11 500 | 10 800 |
| % < 3 000 g/mol | 37 | 40 | 17 | 18 |
| d₂₅/d₇₅ * 100 | 31,0 | 30,4 | 32,3 | 34,0 |
| S (m²/kg) | 136 | 138 | 141 | 144 |

La Tabla 3 muestra claramente que sólo los ensayos No. 9 y 10 correspondientes a la invención conducen a una mejora significativa del factor de pendiente y la opacidad. En resumen, sólo los homopolímeros del ácido acrílico obtenidos mediante RAFT o por técnicas de separación, y que tienen la doble característica de tener un peso molecular entre 8000 g/mol y 15000 g/mol por una parte, y que tienen un contenido molar de cadenas poliméricas que tienen un peso molecular de menos de 3000 g/mol, permitirán:

10

- moler el carbonato de calcio en las condiciones del ejemplo,

- con el fin de obtener suspensiones en las que el comportamiento reológico después de 8 días esté de acuerdo con las exigencias para los expertos en la técnica,

15

- y de los cuales se han mejorado el factor de pendiente S y el coeficiente de dispersión de la luz.

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural que se caracteriza porque comprende los pasos siguientes:
 - 5 a) premoler en seco y/o húmedo de carbonato de calcio a un diámetro medio de 0,5 a 500 μm (d_{50}) en presencia o en ausencia de agentes dispersantes,
 - b) formar una suspensión acuosa del producto de la etapa a) mediante la adición de la cantidad necesaria de agua para obtener un contenido de carbonato de calcio seco de entre 10% y 80%, preferiblemente entre 30% y 50% y muy preferiblemente entre 35% y 45%,
 - 10 c) moler la suspensión resultante de la etapa b) en presencia de un homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico que tiene al mismo tiempo un peso molecular entre 8000 g/mol y 15000 g/mol, preferiblemente entre 10000 g/mol y 14000 g/mol, muy preferiblemente del orden de 12000 g/mol y un contenido molar de cadenas de polímero de peso molecular inferior a 3000 g/mol a menos de 20%, preferiblemente 15%, muy preferiblemente 10%,
 - 15 d) opcionalmente concentrar la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) por cualquier medio conocido con el fin de obtener un contenido de carbonato de calcio de al menos 5% en la concentración de la etapa b) o c), que comprende preferiblemente entre 60% y 80% en peso, y muy preferiblemente entre 65% y 75% en peso,
 - e) opcionalmente añadir un agente dispersante a la suspensión acuosa durante o después de la etapa d).
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene por polimerización por radicales en emulsión o en solución, seguido por al menos una etapa de separación estática o dinámica, empleando dicha etapa de separación uno o más disolventes polares preferiblemente perteneciente al grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, los butanoles, acetona, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se obtiene por polimerización por radicales controlada, preferiblemente por polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT).
- 25 4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT) utiliza al menos un agente de transferencia de cadena, tal como se reivindica en el documento WO 02/070 571, WO 2004/014 967 y WO 2005/095 466.
5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico es totalmente, o total o parcialmente neutralizado por un agente neutralizante seleccionado de hidróxido de sodio, de potasio, hidróxidos y/u óxidos de calcio, magnesio, amoníaco, o mezclas de los mismos, preferiblemente por un agente de neutralización elegido entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, o mezclas de los mismos, lo más preferiblemente por un agente de neutralización que es hidróxido de sodio.
- 30 6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, además del ácido (met)acrílico, dicho copolímero de ácido (met)acrílico contiene otro monómero seleccionado de anhídrido de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, ésteres(met)acrílicos y preferiblemente de metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, ter-butilo, 2-etilhexilo, metacrilatos de metilo, de etilo, metacrilatos hidroxilados, 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 porque dicho otro monómero es preferiblemente acrilamida.
- 35 7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico se utiliza en una cantidad de 0,1 a 1,0%, preferiblemente 0,2 a 0,6% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio.
- 40 8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque que, además de dicho homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico, se emplea otro homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico durante o después de la concentración de la etapa d).
- 45 9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la concentración en peso seco de carbonato de calcio de la suspensión acuosa obtenida después de la molienda de la etapa c) es entre 10% y 80% de peso total de dicha suspensión, de preferencia entre 30% y 50%, muy preferiblemente entre 35% y 45%.
10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la concentración en peso seco de carbonato de calcio de la suspensión acuosa obtenida al final de la posible etapa de concentración d) es al menos

igual a 5% por debajo de la concentración del producto de la etapa b) o c), es preferiblemente entre 60% y 80%, muy preferiblemente entre 65% y 75% del peso total de dicha suspensión.

- 5 11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende además una etapa f) de secado por cualquier medio conocido del producto obtenido en la etapa c) o d) o e) para producir carbonato de calcio seco.
12. Carbonato de calcio seco caracterizado porque se obtiene de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 11.
13. Suspensión acuosa de carbonato de calcio, caracterizada porque que contiene un homopolímero y/o copolímero de ácido (met)acrílico usado en el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 10 14. Uso de la suspensión acuosa de carbonato de calcio según la reivindicación 13 en aplicaciones en papelería, tales como la carga de masa o el recubrimiento.
15. Capa de recubrimiento que contiene la suspensión acuosa de carbonato de calcio según la reivindicación 13.
16. Composición de carga de masa que contiene la suspensión acuosa de carbonato de calcio según la reivindicación 13.
- 15 17. Uso de la suspensión acuosa de carbonato de calcio según la reivindicación 13 en la industria de pinturas, plásticos y selladores.