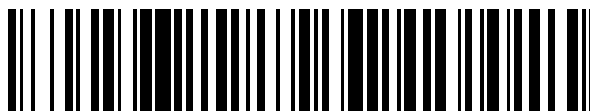


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 543**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01)
B02C 23/14 (2006.01)
B02C 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2010 PCT/IB2010/003327**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO11077232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10813001 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 2516556**

54 Título: **Uso del glicerol, como agente que mejora el carácter autodispersante de una materia mineral destinada a una composición acuosa**

30 Prioridad:

24.12.2009 FR 0906350
11.01.2010 US 335683 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2020

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

GUILLOT, MURIELLE;
RUHLMANN, DENIS y
BURI, MATTHIAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 741 543 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 del glicerol, como agente que mejora el carácter autodispersante de una materia mineral destinada a una composición acuosa

5 La presente invención describe una solución técnica para facilitar la dispersión de ciertas materias minerales (como el carbonato de calcio natural) molidas inicialmente en seco y destinadas a ser empleadas en una composición acuosa, tal como particularmente una suspensión acuosa, una pintura o una mezcla para recubrimiento.

10 Esta solución se basa en el uso, durante dicha etapa de molienda en seco, de formulaciones que contienen glicerol y/o poli-gliceroles. Por lo tanto, se inscribe en los conceptos de "química verde" y de "desarrollo sostenible", siendo el glicerol un recurso renovable, no procedente de una energía fósil. Además de la facilidad de puesta en dispersión en agua, la solución propuesta proporciona una notable reducción de espuma durante la puesta en dispersión en agua de la materia mineral, lo que es crucial en aplicaciones tales como pinturas acuosas y papel recubierto.

La industria de minerales es actualmente una gran consumidora de productos químicos. Estos se utilizan en las diversas etapas de transformación / modificación / tratamiento a las que se someten las materias minerales. La molienda en seco de materias minerales, como el carbonato de calcio natural, constituye una de estas etapas.

15 Esta molienda se lleva a cabo en presencia de agentes denominados "auxiliares de molienda", cuya función es facilitar la acción mecánica de la molienda como se describió anteriormente. Se presentan de forma muy general en los documentos "Calcium Carbonate" (Birkhäuser Verlag, 2001) y "Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Mahlhilfsmitteln" (Freiberger Forschungshefte, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Alemania, 1975).

20 La técnica anterior es particularmente abundante respecto a dichos aditivos, que pueden clasificarse en 3 categorías: ácidos débiles de Brönstedt, bases débiles de Brönstedt y bases de Lewis. El primer grupo constituido por los ácidos débiles de Brönstedt contiene principalmente los ácidos fórmico, acético, láctico, lignítico, adípico, láctico, ácidos grasos y en particular ácidos palmítico y esteárico, pero también ciertas sales de estos ácidos, como las sales de lignina-sulfonato. Se encuentran ilustraciones ejemplos en los documentos WO 2005 / 063399 y FR 2 203 670.

El segundo grupo consiste en bases débiles de Brönstedt; incluye en particular alcanolaminas, como TIPA (tri-isopropanolamina) y TEA (tri-etanol-amina) muy conocidas por los expertos en la técnica. A este respecto, se hace referencia a los documentos EP 0 510 890 y GB 2 179 268.

30 Las bases de Lewis son el tercer grupo de agentes auxiliares de molienda en seco, y contienen alcoholes. Estos son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol. Los documentos WO 2002 / 081 573 y US 2003 / 019 399 describen, por ejemplo, el uso de dietilenglicol como agente auxiliar de molienda en seco en su Tabla 1. El documento WO 2005 / 071 003 hace referencia a un alcohol polihidroxilado, correspondiente al etilenglicol. El documento WO 2005 / 026 252 describe un agente auxiliar de molienda en seco que puede ser una trietanolamina, un polipropilenglicol o un etilenglicol.

35 Se debe reconocer que, incluso actualmente, estos productos a base de glicol son los más utilizados para la molienda en seco del carbonato de calcio natural, de los cuales el propilenglicol (o monopropilenglicol) es el más común. Estos aditivos son reconocidos por su eficacia para facilitar los fenómenos de molienda y por su bajo coste.

40 Sin embargo, tales productos no están libres de compuestos orgánicos volátiles (COV). En consecuencia, el carbonato de calcio molido con estos aditivos lleva COV, una parte del agente auxiliar de molienda permanece fijada / absorbida en la superficie de la partícula mineral. Este contenido de COV constituye una barrera para el empleo de dichos minerales en aplicaciones donde las regulaciones ya no toleran ningún compuesto orgánico volátil. Este es el caso particular de muchas aplicaciones en fase acuosa, como las pinturas, donde las Directivas Europeas 1999/13/CE (Solvent Emission Directive) y 2004/42/CE (Limitation of VOC emissions related to the use of solvents in decorative paints) que limitan específicamente las emisiones de COV asociadas a las fabricaciones y usos de pinturas.

45 A esta exigencia medioambiental se añade una restricción técnica: la búsqueda de un carácter autodispersante en una composición acuosa para la materia mineral implicada. Concretamente, esto significa que dicha materia mineral, después de haber sido molida, está destinada en ciertos casos a entrar en la composición de una formulación acuosa; por lo tanto, debe ser puesta en dispersión en agua. Este es, por ejemplo, el caso de pinturas acuosas o mezclas para el recubrimiento de papel, que pueden incorporar carbonatos de calcio naturales como resultado de una etapa de molienda en seco.

Este carácter denominado autodispersante es tanto más marcado cuando se observa, una vez que dicha materia mineral se ha introducido en una composición acuosa:

55 - simultáneamente, una viscosidad lo más baja posible, medida inmediatamente después de la operación de introducción en agua y del mezclamiento, lo que caracteriza un buen estado de dispersión inicial,

- y una evolución de la viscosidad en el menor tiempo posible, lo que da como resultado una buena estabilidad reológica de la composición acuosa así fabricada.

Esta exigencia se encuentra en todas las aplicaciones en medio acuoso de la materia mineral implicada: este es, por ejemplo, el caso de suspensiones acuosas, pinturas y mezclas para el recubrimiento de papel. A esta exigencia se añade la necesidad de limitar el fenómeno de la espuma, que aparece en la puesta en dispersión en agua de la materia mineral molida, particularmente bajo el efecto de agitación del medio. Además de su aspecto antiestético, esta espuma es la causa del problema de estabilidad y de separación de fases, especialmente en pinturas acuosas y mezclas para el recubrimiento de papel, que incorporan carbonatos de calcio resultantes de una etapa de molienda en seco.

Así pues, la Firma Solicitante continuando sus investigaciones para mejorar el carácter autodispersante en medio acuoso de las materias minerales resultantes de una etapa de molienda en seco, ha puesto a punto el uso de formulaciones que contienen glicerol y/o poli-gliceroles, como agente de molienda en seco de dichas materias minerales.

Sorprendentemente, estas formulaciones permiten mejorar el carácter autodispersante de dichas materias minerales después de ser introducidas en una composición acuosa. Esto significa, con respecto a una composición que incorpora la misma materia mineral molida en seco con monopropilenglicol o polietilenglicol, que se disminuye su viscosidad inmediata y se mejora la estabilidad de esta viscosidad a lo largo del tiempo. Además, se reduce sustancialmente la cantidad de espuma resultante de la operación de puesta en suspensión en agua.

La Firma Solicitante indica que ha tenido conocimiento del documento WO 2007 / 138410 que propone emplear polialquilenglicoles de bajo peso molecular como agentes de molienda en seco de carbonato de calcio: estos productos son presentados como eficaces para la molienda en seco de un carbonato de calcio, y están libres de COV. En dicho documento, dichos polialquilenglicoles no proceden de materias primas renovables, siendo actualmente su precio muy alto calculado con respecto al de un barril de crudo de petróleo.

Con respecto al glicerol utilizado como agente auxiliar de molienda en seco, la Firma Solicitante informa que conoce los documentos WO 2006 / 132 762 y WO 2007 / 109 328. El glicerol es un producto derivado de la transformación de aceites vegetales o animales (saponificación, transesterificación y síntesis de ácidos grasos). Se trata de un recurso renovable, natural y disponible en grandes cantidades. Representa una alternativa sin COV, que es totalmente ventajosa desde el punto de vista medioambiental y de la conservación de nuestros recursos naturales, lo que no es particularmente posible con los polietilenglicoles (PEG) que se obtienen todos por medio de síntesis.

Sin embargo, estos documentos centrados en la molienda en seco de cemento no contienen ningún ejemplo, ni se refieren al problema del carácter autodispersante de una materia mineral, y no están dirigidos a pinturas o incluso a mezclas para el recubrimiento de papel. El glicerol es conocido como aditivo de molienda, como se describe en la tesis titulada "*Compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant lors du broyage à sec du carbonate de calcium en présence d'agent de broyage*" de Mathieu Skrzypczak (Ecole Centrale de Lyon, 2009). Ahora bien, dicho documento no hace ninguna referencia a la naturaleza autodispersante de la materia molida así obtenida en una composición acuosa.

El documento "*Effects of the physical grinding properties of liquid additives on dry grinding*" de Paramavisam et al., en Powder Technology, Vol 70, No. 1, 1992 describe un proceso de molienda en seco de calcita, en presencia de diferentes agentes auxiliares de molienda entre los cuales se citan una mezcla de glicerol y otro aditivo sin proporcionar ninguna información sobre el efecto que pueden tener en la naturaleza autodispersante de las partículas.

Por último, la Firma Solicitante conoce la solicitud de patente francesa aún no publicada y que lleva el número de depósito FR 09 58685. Dicho documento se refiere al uso de glicerol en un proceso de molienda de materias minerales, con la función muy particular de aumentar la capacidad de molienda y disminuir el consumo de energía específica de molienda (energía de molienda propiamente dicha, pero también energía de clasificación) para obtener una granulometría dada. Este documento no hace ninguna referencia al carácter autodispersante de la materia molida así obtenida en una composición acuosa.

La Firma Solicitante también desea mencionar la solicitud de patente EP 09 015 129.1 que define un procedimiento de clasificación de materia mineral utilizando un aditivo auxiliar de clasificación que comprende glicerol y/o al menos un poli-glicerol que permite aumentar la eficacia de clasificación por aire o que implica una energía específica reducida de clasificación respecto a una clasificación por aire sin aditivos, lo que permite la obtención del producto clasificado en diversos ambientes, tal como por ejemplo ambientes hidrófilos. Este documento no hace ninguna referencia a la naturaleza autodispersante de la materia molida así obtenida en una composición acuosa.

También, buscando mejorar el carácter autodispersante de una materia mineral en una composición acuosa, reduciendo al mismo tiempo el fenómeno de la espuma inducida, entendiéndose que dicha materia mineral proviene de una etapa de molienda en seco, la Firma Solicitante ha puesto a punto el uso de formulaciones que contienen glicerol y/o poli-gliceroles durante la etapa de molienda en seco de dicha materia mineral.

Por lo tanto, la invención consiste en el uso durante una etapa de molienda en seco de una materia mineral, de formulaciones que contienen glicerol y/o poli-glicerol, como un agente que mejora el carácter autodispersante de dicha materia mineral en una composición acuosa.

5 Debe quedar entendido que el carácter autodispersante es "con respecto a la misma composición acuosa, que incorpora la misma materia mineral, procedente de la misma etapa de molienda en seco, pero en presencia de un agente auxiliar de molienda de la técnica anterior". Como ya se ha explicado, se evalúa el carácter autodispersante, para la composición acuosa en la que se introduce la materia mineral molida en seco, a través de una medición de la viscosidad inmediata (o después de 24 horas) y la evolución de esta viscosidad a lo largo del tiempo.

10 Un primer objeto de la invención consiste, por lo tanto, en el uso, como agente que mejora el carácter autodispersante en agua de una materia mineral elegida entre dolomías, talco, dióxido de titanio, alúmina, caolín y carbonato de calcio, de formulaciones caracterizadas:

por que:

(i) consisten en glicerol, en forma acuosa o pura, o

15 (ii) consisten en glicerol con uno o varios de los agentes siguientes: etilenglicol, monopropilenglicol, trietilenglicol, un ácido inorgánico o una sal de ácido inorgánico, ácido fórmico o cítrico o una sal de ácido fórmico o cítrico, un poliácido orgánico o una sal de poliácido orgánico, una alcanolamina, una polietilenimina, un polímero de polialquilenglicol con una masa molecular ponderal comprendida entre 200 g/mol y 20000 g/mol, preferentemente entre 600 g/mol y 6000 g/mol, un carbohidrato que tiene una raíz media al cuadrado del radio de giro igual o inferior al radio modal de la materia mineral, uno o varios poli-glicerol, estando dicho o dichos agentes en forma acuosa o pura, o

20

(iii) comprenden uno o varios poli-glicerol en ausencia de glicerol,

y por que se utilizan durante al menos una etapa de molienda en seco de dicha materia mineral,

y por que se emplean de 100 ppm a 5000 ppm de glicerol o poli-glicerol, con respecto al peso seco de dicha materia mineral.

25 La expresión en forma pura significa que la formulación que contiene el producto en cuestión no contiene ningún otro producto.

Este uso puede ser ofrecido en 5 variantes, según la forma y la naturaleza del agente auxiliar de molienda:

- primera variante: glicerol en forma pura

- segunda variante: glicerol en formulación acuosa

30 - tercera variante: glicerol en combinación con al menos uno de los compuestos mencionados en el punto (ii), en forma acuosa o pura

- cuarta variante: con uno o varios poli-glicerol

- quinta variante: uno o varios poli-glicerol en forma pura

- sexta variante: uno o varios poli-glicerol en formulación acuosa.

35 En una primera variante, este uso se caracteriza también por que dichas formulaciones consisten en glicerol en forma pura.

En una segunda variante, este uso se caracteriza también por que dichas formulaciones consisten en agua y glicerol.

40 Según esta segunda variante, este uso se caracteriza también por que dichas formulaciones contienen de 25% a 95%, preferentemente de 45% a 90%, muy preferentemente de 75% a 85% en peso de glicerol con respecto a su peso total, estando constituido el resto por agua.

En una tercera variante, este uso se caracteriza también por que dichas formulaciones consisten en glicerol con uno o varios de dichos agentes, en forma acuosa o pura.

Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también por que dicho ácido inorgánico es un ácido fosfórico.

45 Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también por que dicha sal de ácido inorgánico es una sal mono-, di- o tri-alcalina, y preferentemente es una sal de un catión del Grupo I o II de la Tabla Periódica de los Elementos.

Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también por que dicha sal de ácido fórmico o cítrico es una sal mono-, di- o tri-alcalina, y preferentemente es una sal de un catión del Grupo I o II de la Tabla Periódica de los Elementos.

5 Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también por que dicho poliácido orgánico es de fórmula $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, donde n es un número entero de valor entre 0 y 7 inclusives, o es una sal mono- o di-alcalina del poliácido orgánico de la fórmula $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, donde n es igual a un número entero de valor entre 0 y 7 inclusives, o es un poliácido orgánico polimérico de uno o varios de los siguientes monómeros, en forma ácida o parcial o totalmente neutralizada con uno o varios cationes del Grupo I o II de la Tabla Periódica de los Elementos: acrílico, metacrílico, maleico o itacónico, y preferentemente es un ácido oxálico, un ácido pimélico o un ácido adípico.

Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también por que dicha alcanolamina se elige entre 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, trietanolamina, N-butildietanolamina y tri-iso-propanolamina, neutralizadas o no, y se elige preferentemente entre sus formas neutralizadas por medio de una sal de ácido fórmico o cítrico o una sal de poliácido orgánico.

15 Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también por que dicho polímero de polialquilenglicol es un polietilenglicol, un polipropilenglicol o un copolímero de etileno-propilenglicol aleatorio o de bloques.

Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también por que dicho carbohidrato que tiene una raíz media al cuadrado del radio de giro de dicho carbohidrato igual o inferior al radio modal de la materia mineral es glucosa, fructosa, sacarosa, almidón o celulosa, y preferentemente es sacarosa.

20 Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también porque el o los poli-glicerol se eligen entre di-glicerol, tri-glicerol, tetra-glicerol, penta-glicerol, hexa-glicerol, hepta-glicerol, octa-glicerol, nona-glicerol y deca-glicerol y sus mezclas y preferentemente entre di- y tri-glicerol.

25 Según esta tercera variante, este uso se caracteriza también por que dichas formulaciones contienen de 20% a 95% en peso de glicerol, de 1% a 50% en peso de dicho agente y de 0% a 65% en peso de agua, preferentemente de 30% a 90% en peso de glicerol, de 10% a 45% en peso de dicho agente y de 0% a 60% en peso de agua, muy preferentemente de 35% a 75% en peso de glicerol, de 30% a 40% en peso de dicho agente y de 5% a 50% en peso de agua con respecto a su peso total, siendo la suma de los porcentajes en peso de glicerol, de dicho agente y de agua en cada caso igual a 100% .

30 En una cuarta variante, este uso se caracteriza por que dichas formulaciones comprenden uno o varios poli-glicerol en ausencia de glicerol.

Este o estos poli-glicerol se eligen preferentemente entre di-glicerol, tri-glicerol, tetra-glicerol, penta-glicerol, hexa-glicerol, hepta-glicerol, octa-glicerol, nona-glicerol y deca-glicerol y sus mezclas y más preferentemente entre di- y tri-glicerol.

35 Según una quinta variante, este uso se caracteriza por que dichas formulaciones consisten en uno o varios poli-glicerol en forma pura.

Según esta quinta variante, este uso se caracteriza también por que el o los poli-glicerol se eligen entre di-glicerol, tri-glicerol, tetra-glicerol, penta-glicerol, hexa-glicerol, hepta-glicerol, octa-glicerol, nona-glicerol y deca-glicerol y sus mezclas y preferentemente entre di- y tri-glicerol.

40 Según una sexta variante, este uso se caracteriza también por que dichas formulaciones consisten en agua y uno o varios poli-glicerol.

Según esta sexta variante, este uso se caracteriza también por que dichas formulaciones contienen de 25% a 95%, preferentemente de 45% a 90%, muy preferentemente de 75% a 85% en peso de poli-glicerol con respecto a su peso, estando el resto constituido por agua.

45 Según con esta sexta variante, este uso se caracteriza también porque el o los poli-glicerol se eligen entre di-glicerol, triglicerol, tetra-glicerol, penta-glicerol, hexa-glicerol, hepta-glicerol y octa-glicerol, nona-glicerol y deca-glicerol y sus mezclas y preferentemente entre di- y tri-glicerol.

En general, este uso se caracteriza también por que se emplean, preferentemente de 500 a 3000 ppm de glicerol o poli-glicerol, en relación con el peso seco de dicha materia mineral.

50 En general, este uso se caracteriza también por que se emplean entre 0,1 y 1 mg, y preferentemente entre 0,2 y 0,6 mg, equivalente seco total de dicho glicerol o poli-glicerol y cualquier eventual agente por m² de materia mineral.

En general, este uso se caracteriza también por que dicho materia mineral está molido hasta un diámetro medio, medido por un Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,5 y 10 µm, preferentemente entre 1 µm y 5 µm.

En general, este uso se caracteriza también por que dicho materia mineral está molido hasta obtener un porcentaje en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm, medido por un Sedigraph™ 5100, comprendido entre 20% y 90%, preferentemente entre 30% y 60%.

En general, este uso se caracteriza también por que dicho materia mineral es un carbonato de calcio natural.

5 Los siguientes ejemplos permitirán comprender mejor la invención, aunque sin limitar su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la molienda en seco de un carbonato de calcio natural que es un mármol de Carrara. La molienda se realiza por medio de una instalación equipada con un molino de bolas y un clasificador.

10 En la Tabla 1 se da la distribución de los tamaños de partículas del carbonato de calcio inicial que alimenta el molino.

Tabla 1

Diámetro de las partículas (mm)	% en masa
4 - 2,5	7,25
2,5 - 1,6	9,73
1,6 - 0,8	11,44
0,8 - 0,5	5,57
0,5 - 0,2	23,73
0,2 - 0,1	23,18
< 0,1	19,1

El mármol de Carrara se introdujo en un molino de bolas de 5,7 m³, utilizando 8 toneladas de bolas de molienda de hierro Cylpeb™ en forma de cilindros, que tenían un diámetro medio de 16 mm, para obtener un material molido:

- 15 - que tenía un diámetro mediano inferior o igual a 1,8 µm,
- en el que el 55% en peso de las partículas tenía un diámetro inferior o igual a 2 µm.

La molienda en seco se realiza de forma continua.

20 A la salida de la cámara de molienda, el material molido se lleva hasta un clasificador de tipo SELEX™ 6S. Su velocidad de rotación y su caudal de aire se ajustaron respectivamente a 5200 revoluciones/min y 6000 m³/h para seleccionar la fracción de partículas que tenían un diámetro medio inferior o igual a un valor dado y que constituirá el producto terminado; la fracción de partículas restantes que tenían un diámetro medio superior a este valor se reintrodujo en el molino de bolas.

25 La molienda se llevó a cabo de tal manera que el caudal de alimentación del selector fuera siempre igual a 4 toneladas/hora y que la cantidad de producto de nueva aportación inyectado en el molino de bolas correspondiera a la cantidad de producto seleccionado que salía del sistema.

Los agentes auxiliares de molienda en seco se introdujeron en el sistema de molienda al nivel del punto de introducción del material de nueva aportación para mantener una cantidad constante de agente auxiliar de molienda con relación al material de nueva aportación introducido en el molino.

30

Tabla 2

Ensayo N°	1	2	3
Tipo de agente auxiliar de molienda	MPG	PEG	Glicerol
Técnica anterior (TA) / Invención (IN)	TA	TA	IN
% de partículas de diámetro < 2 µm	57	57	57
% de partículas de diámetro < 1 µm	22	21	23
d ₅₀ (µm)	1,8	1,8	1,7
Superficie específica BET (m ² /g)	6,3	6,9	6,9

Los agentes auxiliares de molienda denominados MPG consistían en una solución acuosa que contenía 75% (en masa) de monopropilenglicol y se obtuvieron de la compañía FLUKA™.

- 5 Los agentes auxiliares de molienda denominados PEG consistían en una solución acuosa que contenía 75% (en masa) de polietilenglicol de masa molecular ponderar igual a 600 g/mol y se obtuvieron de la compañía FLUKA™.

Glicerol significa una solución acuosa que contenía 75% (en masa) de glicerol.

Cada una de los ensayos empleó 2000 ppm de producto activo (es decir, 2667 ppm de cada solución acuosa).

- 10 Los carbonatos de calcio procedentes de los ensayos N° 1 a 3 se analizarán después en los ejemplos 2 a 4, para cuantificar su aptitud para reducir el fenómeno de la espuma durante su puesta en dispersión en agua y su capacidad de ser dispersados fácilmente en una formulación acuosa.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el efecto del agente de molienda en seco utilizado, sobre la cantidad de espuma formada al volver a poner en dispersión en agua el carbonato de calcio procedente de dicha molienda.

- 15 Para hacer esto, se preparó con ayuda de agua destilada una suspensión acuosa al 40% en peso seco de carbonato de calcio. Se introdujeron 600 mL de esta suspensión en el equipo llamado "máquina de espuma" compuesta por una bomba centrífuga a través de la cual la suspensión circula en bucle, a un caudal de 50 L/min, de una columna vertical graduada de vidrio de 750 mL y 20 cm de altura para introducir la suspensión en la bomba y una entrada de aire efectuada por una tubería instalada en el circuito de recirculación de la suspensión. Esta circulación de la
20 suspensión se llevó a cabo durante 10 minutos bajo un burbujeo de aire continuo a un caudal constante de 230-235 mL/min.

Al final de estos 10 minutos, la altura de la espuma se leyó directamente en la graduación de la columna.

Tabla 3

Ensayo N°	1	2	3
Tipo de agente auxiliar de molienda	MPG	PEG	Glicerol
Técnica anterior (TA) / Invención (IN)	TA	TA	IN
Altura de la espuma (cm)	7	> 20	3

- 25 Estos resultados demuestran que el carbonato de calcio molido en seco en presencia de glicerol permite reducir significativamente la cantidad de espuma cuando dicho carbonato se pone en dispersión en agua.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la fabricación de pinturas cuya formulación utiliza uno de los 3 carbonatos de calcio molidos en seco de acuerdo con el Ejemplo 1. En cada uno de los ensayos N° 1 ter a 3 ter, se obtuvo una pintura mate en fase acuosa mezclando bajo agitación diferentes constituyentes, en las proporciones en gramos indicadas en la Tabla 4.

5

Tabla 4

Ensayo N°	1 ter	2 ter	3 ter
Técnica anterior (TA) / Invención (IN)	TA	TA	IN
Agua	292,0	292,0	292,0
Amoniaco (solución al 31%)	2,0	2,0	2,0
Ecodis™ P90 (solución al 40%)	4,0	4,0	4,0
Mergal™ K6N	2,0	2,0	2,0
Byk™ 034	2,0	2,0	2,0
TiO ₂ RL68	41,0	41,0	41,0
Durcal™ 2	328,0	328,0	328,0
CaCO ₃ molido en seco según el ensayo N° 1	215,0	0	0
CaCO ₃ molido en seco según el ensayo N° 2	0	215,0	0
CaCO ₃ molido en seco según el ensayo N° 3	0	0	215,0
Acronal™ 290D	82,0	82,0	82,0
Monopropilenglicol	10,0	10,0	10,0
Texanol™	10,0	10,0	10,0
Rheotech™ 3000	12,0	12,0	12,0
Total (g)	1000,0	1000,0	1000,0

Ecodis™ P90 designa un espesante comercializado por la sociedad COATEX™,

Rheotech™ 3000 designa un espesante comercializado por la sociedad COATEX™,

Mergal™ K6N designa un bactericida comercializado por la sociedad TROY™,

10 Byk™ 034 designa un agente antiespumante comercializado por la sociedad BYK™,

TiO₂ RL68 designa un polvo de dióxido de titanio comercializado por la sociedad MILLENIUM™,

Durcal™ 2 designa un carbonato de calcio comercializado por la sociedad OMYA™,

Acronal™ 290 D designa un aglutinante comercializado por la sociedad BASF™,

Texanol™ designa un agente de coalescencia comercializado por la sociedad EASTMAN™,

15 Para cada uno de los ensayos N°1 bis a 3bis, se determinaron las viscosidades Brookfield™ a 10 y 100 revoluciones por minuto según métodos muy conocidos por los expertos en la técnica.

Se midieron también algunas características ópticas de las pinturas obtenidas, tales como la blancura L, el subtono "3 filtros Hunterlab" y el nivel de brillo bajo 85°. Los métodos empleados se describen en particular en el documento FR 2 872 815. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.

20

Tabla 5

Viscosidades		Ensayo N°		
		1 ter TA	2 ter TA	3 ter IN
Instante t = 0	$\mu^{B_{10}}$ (mPa.s)	12 400	10 000	10 700
	$\mu^{B_{100}}$ (mPa.s)	3 400	2 800	3 100
Instante t = 24 horas	$\mu^{B_{10}}$ (mPa.s)	14 200	11 900	11 700
	$\mu^{B_{100}}$ (mPa.s)	4 000	3 600	3 500
Instante t = 7 días a 50°C	$\mu^{B_{10}}$ (mPa.s)	21 400	13 900	13 600
	$\mu^{B_{100}}$ (mPa.s)	5 830	4 100	4 100
Instante t = 1 mes a 50°C	$\mu^{B_{10}}$ (mPa.s)	27 500	18 100	18 100
	$\mu^{B_{100}}$ (mPa.s)	7 250	5 100	5 100

$\mu^{B_{10}}$ (mPa.s): viscosidad Brookfield™ determinada a 10 revoluciones por minuto

$\mu^{B_{100}}$ (mPa.s): viscosidad Brookfield™ determinada a 100 revoluciones por minuto

5

Tabla 6

Ensayo N°	1 ter	2 ter	3 ter
Técnica anterior (TA) / Invención (IN)	TA	TA	IN
Blancura			
Medición de "L"	98,6	98,7	98,7
Subtono "3 filtros Hunterlab"			
Valor de a	0	0,1	0,1
Valor de b	3,0	3,0	3,1
Nivel de brillo			
85°	12,3	12,6	12,6

10 En comparación con la referencia del mercado que emplea como agente de molienda en seco monopropilenglicol, fue posible mejorar el carácter autodispersante del carbonato de calcio en una pintura, utilizando la formulación que contenía glicerol. En efecto, en comparación con el ensayo N° 1 ter, en el ensayo N° 3 ter se observó a la vez una disminución de la viscosidad inicial, lo que se tradujo en un buen estado de dispersión inicial y una desviación más pequeña de esta viscosidad a lo largo del tiempo, lo que se tradujo en una mejor estabilidad. Además, no se alteraron, las propiedades ópticas finales.

15 En comparación con el carbonato de calcio molido en seco con polietilenglicol de bajo peso molecular, se situó en el mismo nivel de rendimiento, tanto en el plano reológico como en las propiedades ópticas. El glicerol constituye, por

lo tanto, una solución tan eficaz como el polietilenglicol de bajo peso molecular, pero menos costosa y, sobre todo, procedente de un recurso renovable no alimentario, natural y disponible en gran cantidad: representa una alternativa sin COV, muy ventajosa en el plano medioambiental y para la conservación de nuestros recursos naturales, que encaja perfectamente en los conceptos de "química verde" y "desarrollo sostenible".

5 Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la aptitud de los carbonatos de calcio molidos en seco según la invención (con formulaciones que contienen glicerol) o según la técnica anterior (con un agente de molienda en seco del estado de la técnica) para ser dispersado en la fase acuosa, en presencia de un dispersante acrílico.

10 Para cada una de los ensayos 1 cuatro a 3 cuatro, se introdujeron, en un vaso de precipitado de 1 litro, 500 gramos de carbonato de calcio molido en seco respectivamente, según los ensayos 1 a 3, en 175 g de agua de manera que se obtuvo un extracto seco del 74% en peso.

Luego se añadió al medio una cierta cantidad de un dispersante acrílico (que es un homopolímero de ácido acrílico, neutralizado con sodio/calcio 70/30% en moles, con una masa molecular ponderal igual a 5 500 g/mol) se agitó y se midió la viscosidad Brookfield™ a 25°C y 100 revoluciones/minuto.

15 Repitiendo estas operaciones para adiciones crecientes de dispersantes, se puede trazar la evolución de la viscosidad Brookfield™ a 25°C y a 100 revoluciones/minuto (mPa.s), en función del porcentaje en peso seco del dispersante con respecto al peso seco del carbonato de calcio. Las curvas correspondientes aparecen en la Figura 1/1, con los siguientes símbolos:

- triángulos negros para el ensayo N° 1 cuatro con carbonato molido en seco en presencia de PEG
- 20 - cuadrados negros para el ensayo N° 2 cuatro con carbonato molido en seco en presencia de MPG
- círculos negros para el ensayo N° 3 cuatro con carbonato molido en seco en presencia de glicerol.

25 La Figura 1/1 demuestra claramente que, con el extracto seco constante (74%), el carbonato de calcio molido en seco en presencia de glicerol es el que requiere la dosis más baja de dispersante para alcanzar un nivel de viscosidad dado; en otras palabras, es este carbonato de calcio el que presenta el carácter autodispersante más pronunciado, cuando se pone en suspensión acuosa en presencia de un dispersante acrílico.

REIVINDICACIONES

1. Uso, como agente que mejora el carácter autodispersante en agua de una materia mineral elegida entre dolomías, talco, dióxido de titanio, alúmina, caolín y carbonato de calcio, de formulaciones caracterizadas:

por que:

5 (i) consisten en glicerol, en forma acuosa o pura, o

(ii) consisten en glicerol con uno o varios de los agentes siguientes: etilenglicol, monopropilenglicol, trietilenglicol, un ácido inorgánico o una sal de ácido inorgánico, ácido fórmico o cítrico o una sal de ácido fórmico o cítrico, un poliácido orgánico o una sal de poliácido orgánico, una alcanolamina, una polietilenimina, un polímero de polialquilenglicol con una masa molecular ponderal comprendida entre 200 g/mol y 20000 g/mol, preferentemente entre 600 g/mol y 6000 g/mol, un carbohidrato que tiene una raíz media al cuadrado del radio de giro igual o inferior al radio modal de la materia mineral, uno o varios poli-gliceroles, estando dicho o dichos agentes en forma acuosa o pura, o

(iii) comprenden uno o varios poli-gliceroles en ausencia de glicerol,

por que se emplean durante al menos una etapa de molienda en seco de dicha materia mineral,

15 y por que se emplean de 100 ppm a 5000 ppm de glicerol o poli-glicerol, con respecto al peso seco de dicha materia mineral.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que dichas formulaciones consisten en glicerol en forma pura.

3. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que dichas formulaciones consisten en agua y glicerol.

20 4. Uso según la reivindicación 3, caracterizado por que dichas formulaciones contienen de 25% a 95%, preferentemente de 45% a 90%, muy preferentemente de 75% a 85% en peso de glicerol con respecto a su peso total, estando constituido el resto por agua.

5. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que dichas formulaciones consisten en glicerol con uno o varios de dichos agentes, en forma acuosa o pura.

6. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho ácido inorgánico es un ácido fosfórico.

25 7. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha sal de ácido inorgánico es una sal mono-, di- o tri-alcalina, y preferentemente es una sal de un catión del Grupo I o II de la Tabla Periódica de los Elementos.

8. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha sal de ácido fórmico o cítrico es una sal mono-, di- o tri-alcalina, y preferentemente es una sal de un catión del Grupo I o II de la Tabla Periódica de los Elementos.

30 9. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho poliácido orgánico es de fórmula $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, donde n es un número entero de valor entre 0 y 7, inclusive, o es una sal mono- o di-alcalina del poliácido orgánico de fórmula $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, donde n es igual a un número entero de valor entre 0 y 7 inclusive, o es un poliácido orgánico polimérico de uno o varios de los monómeros siguientes, en forma ácida o parcial o totalmente neutralizada con uno o varios cationes del Grupo I o II de la Tabla Periódica de los Elementos: acrílico, metacrílico, maleico o itacónico, y preferentemente es un ácido oxálico, un ácido pimélico o un ácido adípico.

35 10. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha alcanolamina se elige entre 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, trietanolamina, N-butildietanolamina y tri-iso-propanolamina, neutralizadas o no, y se elige preferentemente entre sus formas neutralizadas por medio de una sal de ácido fórmico o cítrico o una sal de poliácido orgánico.

40 11. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho polímero polialquilenglicol es un polietilenglicol, un polipropilenglicol o un copolímero de etileno-propilenglicol, aleatorio o de bloques.

12. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho carbohidrato, que tiene una raíz media al cuadrado del radio de giro de dicho carbohidrato igual o inferior al radio modal de la materia mineral, es glucosa, fructosa, sacarosa, almidón o celulosa, y preferentemente es sacarosa.

45 13. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que el o los poli-gliceroles se eligen entre di-glicerol, tri-glicerol, tetra-glicerol, penta-glicerol, hexa-glicerol, hepta-glicerol, octa-glicerol, nona-glicerol y deca-glicerol, y sus mezclas, y preferentemente entre di- y tri-glicerol.

50 14. Uso según una de las reivindicaciones 5 a 13, caracterizado por que dichas formulaciones contienen de 20% a 95% en peso de glicerol, de 1% a 50% en peso de dicho agente y de 0% a 65% en peso de agua, preferentemente de 30% a 90% en peso de glicerol, de 10% a 45% en peso de dicho agente y de 0% a 60% en peso de agua, muy preferentemente de 35% a 75% en peso de glicerol, de 30% a 40% en peso de dicho agente y de 5% a 50% en peso

de agua con respecto a su peso total, siendo en cada caso la suma de los porcentajes en peso de glicerol, de dicho agente y de agua igual a 100 %.

15. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que dichas formulaciones comprenden uno o varios poli-gliceroles en ausencia de glicerol.
- 5 16. Uso según la reivindicación 15, caracterizado porque el o los poli-gliceroles se eligen entre di-glicerol, tri-glicerol, tetra-glicerol, penta-glicerol, hexa-glicerol, hepta-glicerol, octa-glicerol, nona-glicerol y deca-glicerol y sus mezclas, y preferentemente entre di- y tri-glicerol.
17. Uso según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que dichas formulaciones consisten en uno o varios poli-gliceroles en forma pura.
- 10 18. Uso según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que dichas formulaciones consisten en agua y uno o varios poli-gliceroles.
19. Uso según la reivindicación 18, caracterizado por que dichas formulaciones contienen de 25% a 95%, preferiblemente de 45% a 90%, muy preferentemente de 75% a 85% en peso de poli-gliceroles con respecto a su peso total, estando constituido el resto por agua.
- 15 20. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por que se emplean de 500 a 3000 ppm de glicerol o poli-glicerol, en relación con el peso seco de dicha materia mineral.
21. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que se emplean entre 0,1 y 1 mg, y preferentemente entre 0,2 y 0,6 mg, equivalente seco total de dicho glicerol o poli-glicerol y cualquier eventual agente por m² de materia mineral.
- 20 22. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por que dicha materia mineral está molida hasta un diámetro medio, medido por un Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,5 y 10 µm, preferentemente entre 1 µm y 5 µm.
23. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado por que dicha materia mineral está molida hasta obtener un porcentaje en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm, medido por un Sedigraph™ 5100, comprendido entre 20% y 90%, preferentemente entre 30% y 60%.
- 25 24. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado por que dicha materia mineral es un carbonato de calcio natural.

