



Nº. 10-002276- -00000-0000

Fecha: 2010-01-12 15:09:33 Dep: 2020 DIR NULVASCH
Lra: 11 PATENTILLII Lve: 378 FASLNACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 62

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1 SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)

Nombre: KEMIRA OYJ

Dirección: Porkkalankatu 3, FI-00180, Finlandia.

Nacionalidad o domicilio: Finlandia.

Lugar de Constitución: Finlandia

Teléfono: **Fax:**

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ **NIT** ☐

C.E. ☐ **Otro** ☐

Número

3 REPRESENTANTE O APODERADO (74)

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 **Fax:** 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ **NIT** ☐

C.E. ☐ **Otro** ☐

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4 INVENTOR (ES) (72)

Nombre: LYNCH, Thomas, J.

Dirección: 4760 Freeport Bay, Roswell, Georgia 30075, Estados Unidos de América.

Nacionalidad o domicilio: Estadounidense

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2008/069937 **Fecha** 14 de julio de 2008

Publicación Internacional No. WO 2009/012202 A1 **Fecha** 22 de enero de 2009

6 TITULO (54) CAMBIO TITULO (Ver Folio 75)
DISPERSANTES MINERALES Y MÉTODOS PARA LA PREPARACIÓN DE MEZCLAS MINERALES USANDO LOS MISMOS.

DISPERSANTES DE ACRILATO MINERAL Y MÉTODOS PARA PREPARAR LECHADAS MINERALES ENTREANDOLAS.

7 Clasificación Internacional (51) C04B 33/00

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

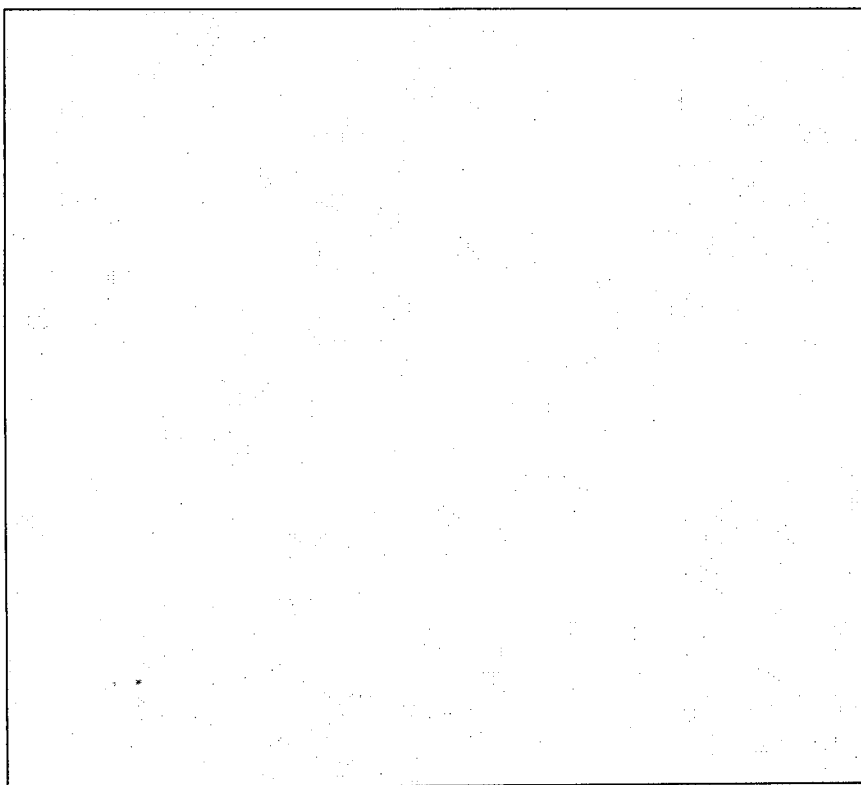
(33) País de Origen
Estados Unidos de América

(32) Fecha
13 de julio de 2007

(31) Número de Solicitud
60/949.569

9 Comprobante de pago No. 10-1.376 // 10-1.036 // 09-97.977 **Fecha** 08/01/10 // 06/01/10 // 29/12/09

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente****NOMBRE :** DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN**FIRMA:****C.C. 41.654.882****T.P. 20824**



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

10-2276

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO DISPERSANTES MINERALES Y MÉTODOS PARA LA
PREPARACIÓN DE MEZCLAS MINERALES USANDO LOS MISMOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C04B 33/00

71. SOLICITANTE KEMIRA OYJ

DOMICILIO Finlandia.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.

Título, Peticiones, C...
Fr. 13-02-2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 1.376
FECHA : ENERO 6 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-002276-00000-0000

Fecha: 2010-01-12 15:09:33 Dep: 2020 DIR NUL VASCR
Tra: 11 PATENTILYII Lve: 378 PASLNACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 62

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175684121	06/01/2010	100,325,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-02	PRORROGAS Y RENOVACIONES	819,000.00
30		PRORROGAS Y RENOVACIONES	819,000.00
TOTAL :			\$ 819,000.00

SON: OCHOCIENTOS DIEZ Y NUEVE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P-2429
2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174009-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 1,034
FECHA : 07/01/2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-002276-00000-0000

Fecha: 2010-01-12 15:09:33 Dep: 2020 DIR NUI VASCR
Ita: 11 PATENTILYII Lve: 378 FASE NACIONAL
Art: 411 PRESENTACION Folios: 82

***** DESIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	AM. PAGO	FECHA PAGO	VAL. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMBIA	DESIGNACION	BANCO DE BOGOTA	002754307	175604110	07/01/2010	1.000.000,00

***** DETALLE *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005 01 01 SOLICITUDES	993 VALOR COMPLEMENTO TARIFA ABO ANTA	20.000,00
		TOTAL :	20.000,00

SON: VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE:

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 500176089 2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 07 77,777
TECMA : DICIEMBRE 29 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-002276- -00000-0000

Fecha: 2010-01-12 15:09:33 Dep: 2020 DIR NDI VASCR
Tra: 11 PATENTILYH Lve: 378 FASLNACIONALJ
Act: 411 PRESENTACION Folios: 62

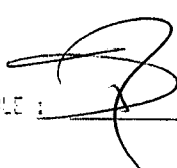
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODEY Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	17596110	29/12/2009	5.500.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1,000.00
		TOTAL :	1,000.00

SON: MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

RESUMEN

Una mezcla de minerales que comprende partículas minerales en una cantidad igual o superior a 60 por ciento del peso total de la mezcla, en donde el 85 por ciento de las partículas minerales tienen un tamaño medio de partícula igual o inferior a 2 micrómetros; un dispersante polielectrolito derivado de un polímero formado por una polimerización de transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación, donde el dispersante polielectrolito comprende grupos finales que comprenden residuos comprendidos de tio derivados de un agente de transferencias de cadena de tritiocarbonato, donde el dispersante polielectrolito se encuentra en una cantidad menor de aproximadamente 35 libras del dispersante por tonelada de partículas minerales en seco, y en donde el dispersante polielectrolito tiene un peso molecular de 3000 a 10.000 Daltons y una polidispersidad de al menos 1.0 y menos de 1,5; y el agua restante.

DISPERSANTES MINERALES Y MÉTODOS PARA LA PREPARACIÓN DE MEZCLAS MINERALES USANDO LOS MISMOS

ANTECEDENTES

[0001] La presente divulgación generalmente se refiere a mezclas que contengan agua, partículas minerales, y un dispersante, así como a los métodos para la preparación de los mismos.

[0002] Los minerales de relleno son sustancias que son relativamente baratas, por ejemplo, añadido a los materiales, pinturas, papel, plásticos y similares, para aumentar el volumen y/o peso, pero a menudo también para mejorar las posibilidades técnicas de los mismos. Por ejemplo, el carbonato de calcio se compone de materiales naturales y se utiliza a menudo en la industria de pulpa y papel. Estos minerales naturales incluyen, por ejemplo, piedra caliza, mármol, yeso, así como conchas de organismos marinos o costeros, tales como conchas de ostras.

[0003] Por lo general, los minerales de relleno tienen que ser molidos en partículas para que sean útiles para las distintas aplicaciones posibles. Por ejemplo, el carbonato de calcio es generalmente preparado primero por la obtención de carbonato que contenga materias primas de cielo abierto o canteras subterráneas. El carbonato de cantera que contenga materias primas, junto con las contaminaciones orgánicas o inorgánicas, que dependen del área de la minería, se purifican y se someten luego a un proceso de secado y/o

humedecimiento. La trituración previa se realiza por la molienda y, en caso necesario, la flotación subsiguiente. Estas materias primas se someten luego a una molienda húmeda con un contenido de sólidos de 30 - 75% en peso utilizando molinos de bolas agitadoras.

[0004] La molienda se puede hacer con o sin medios. En los medios de molienda, bolas, piedras u otros medios, como la arena se utilizan para moler el mineral a partículas de un tamaño de partícula deseado. Los métodos más comunes de los medios de molienda son de molienda por bolas, de la molienda de desgaste, de la molienda de arena, molienda vertical y horizontal. En cada caso, los medios que suelen ser más grandes que el tamaño de las partículas que se desea moler se colocan en una cámara, que posteriormente se agita, mueve, o de otra manera agita. Al elegir el material correcto de medio, las partículas pueden ser trituradas hasta obtener un tamaño de partícula promedio de menos de 1 micrómetro.

[0005] Los molinos horizontales y verticales consisten en recipientes circulares orientados como son etiquetados, en la que los discos o paletas, que giran a alta velocidad imparten impactos intenso y cortantes para moler las partículas minerales. Los molinos horizontales incurren en mayores costos de instalación y son más complejos que los molinos verticales aunque los molinos horizontales son más eficientes energéticamente. Ambos tipos de molino son grandes consumidoras de energía, sin embargo, y por lo tanto existe una necesidad de molienda de minerales que mejore la eficiencia.

[0006] Las características físicas más importantes los minerales relleno para las aplicaciones de pulpa y papel, por ejemplo, son de tamaño medio de partícula, la distribución de tamaño de partícula, el brillo y reología en el agua a alto contenido de sólidos. Lamentablemente, el alto contenido de sólidos y el incremento de la finura de las partículas son propiedades que aumentan la viscosidad de los purines. Los dispersantes actuales no ofrecen mezclas estables con alto contenido de sólidos, finas bajas, y la viscosidad relativamente baja.

[0007] En consecuencia, existen necesidades para las ayudas de mejora de molienda y las eficiencias de molienda para aumentar y mejorar los dispersantes para las mezclas minerales.

BREVE RESUMEN

[0008] Divulgados en este documento, hay polielectrolitos que llevan a cabo las ayudas de molienda mejoradas y los dispersantes mejorados para la molienda de minerales y la estabilidad de la viscosidad purines. "Dispersante" se utiliza aquí para incluir polielectrolitos tanto con la dispersión como con las propiedades de ayudas de molienda.

[0009] En una configuración, una mezcla de minerales consta de partículas minerales en una cantidad igual o superior a 60 por ciento del peso total de la mezcla, en donde el 85 por ciento de las partículas minerales tienen un tamaño medio de partícula igual o inferior a 2 micrómetros; un dispersante de polielectrolito derivado de un polímero de acrilato de forma reversible por la adición de la cadena de polimerización fragmentación de transferencia, en el que

el dispersante polielectrolito comprende grupos finales que comprenden residuos que contienen tio derivados de un agente de transferencia de cadena tritiocarbonato, en el que el dispersante polielectrolito se encuentra en una cantidad inferior a unas 35 libras de dispersantes por tonelada de partículas de mineral seco, y en donde el dispersante polielectrolito tiene un peso molecular de 3000 a 10,000 Daltons y un polidispersidad de al menos 1.0 y menos de 1,5; y el agua restante.

[0010] En una configuración se divulga un proceso para preparar una mezcla de minerales, que comprende el proceso de molienda de una mezcla con un medio de molienda para formar la mezcla de minerales, que comprende la mezcla de partículas que contienen carbonato en una cantidad de aproximadamente 68 a un 80 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla, un dispersante polielectrolito derivado de un polímero de acrilato formado por polimerización de cadena de transferencia de adición-fragmentación reversible, en el que el dispersante polielectrolito comprende grupos finales que comprenden residuos que contienen tio derivados de un agente tritiocarbonato de la cadena de transferencia, el dispersante polielectrolito que tiene un peso molecular de 3000 a 10.000 Daltons y un polidispersidad de menos de 1,5 en una cantidad de menos de aproximadamente 35 libras de dispersante polielectrolito por tonelada de peso seco de partículas que contiene carbonato, y un resto que es el agua; y filtrado de los medios de la mezcla mineral, donde el 90 por ciento de las

partículas que contienen carbonato en la mezcla de minerales tienen un tamaño medio de partículas de menos de 2 micrómetros.

[0011] La divulgación puede ser entendida más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de las diversas características de la divulgación y los ejemplos incluidos en esta misma.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0012] Haciendo ahora referencia a las figuras donde los elementos se numeran por igual:

[0013] La figura 1 ilustra gráficamente el porcentaje de masa en función del diámetro de las partículas de carbonato de calcio molido (CCG), mezclas preparadas con dispersantes de polidispersidades diferentes después de 10 minutos de molienda en un molino vertical;

[0014] Figura 2 ilustra gráficamente el porcentaje de masa en función del diámetro de las partículas para la mezcla de carbonato de calcio molido preparado con dispersantes de polidispersidades diferentes en un molino vertical que indica el tiempo requerido para cada uno de los dispersantes para llegar a aproximadamente al 90% en masa de las partículas de un diámetro inferior a 2,0 micrómetros y diferencia en sus distribuciones de diámetro de la partícula;

[0015] Figura 3 ilustra gráficamente el porcentaje de masa en función del diámetro para las partículas de carbonato de calcio molidas preparadas con dispersantes de polidispersidades diferente después de 35 minutos de molienda en un molino vertical;

[0016] Figura 4 ilustra gráficamente el porcentaje de la masa acumulada del carbonato de calcio molido con un diámetro de partícula que es inferior a 2 micrómetros en función del tiempo para mezclas de carbonato de calcio molido preparado en un molino vertical, con dispersantes de polidispersidades diferentes;

[0017] Figura 5 ilustra gráficamente la viscosidad estática como una función del tiempo para las mezclas de carbonato de calcio molido preparado en un molino vertical, con dispersantes de polidispersidades diferentes y dosificando en libras secas por tonelada seca (lbs/t);

[0018] La figura 6 ilustra el porcentaje de masa en función del diámetro de las partículas para las mezclas de carbonato de calcio molido preparado con dispersantes de polidispersidades diferentes después de 60 y 90 minutos de molienda en un molino horizontal;

[0019] Figura 7 ilustra gráficamente la viscosidad estática como una función del tiempo para las mezclas de carbonato de calcio molido preparado con dispersantes de polidispersidades diferentes en un molino horizontal.

[0020] La figura 8 ilustra gráficamente la viscosidad estática medida con una barra T Brookfield husillo de mezclas de carbonato de calcio molido inicial y envejecido preparadas en un molino vertical.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0021] La presente divulgación se dirige a los dispersantes minerales y su uso en la preparación de mezclas minerales. Se ha descubierto que los dispersantes minerales y los procesos de fabricación de mezclas descritos en este

documento ofrecen las mezclas con materias sólidas y una viscosidad estable de mezcla durante un período prolongado de tiempo sin ninguna de las pruebas de sedimentación. Una ventaja particular se ha encontrado con su aplicabilidad a las mezclas de carbonato de calcio molido, donde los sólidos contienen de aproximadamente el 75% y una viscosidad de menos de 1000 centipoise (cP) en agua que se ha obtenido. El dispersante mineral proporciona un rendimiento de producción rápida, medido por la cantidad de tiempo requerido para alcanzar el tamaño de partícula objetivo, por ejemplo, el 90 por ciento de las partículas inferiores o igual a 2 micrómetros, así proporcionando costos de fabricación reducidos. Por otra parte, se necesita menos agua de reemplazo, ya que hay menos evaporación de agua debido a un calentamiento menor de la mezcla, proporcionando mejor control del proceso. De esta manera, las mezclas resultantes son estables para el transporte automotor, que generalmente requiere que la mezcla tenga estabilidad durante un número de días durante el transporte, durante el traslado de los vagones, y hasta su uso final. Los sólidos minerales de alta resultan particularmente ventajosos, ya que se traduce directamente al incremento del producto en el sitio del cliente por cada vagón.

[0022] Los minerales ejemplares para su uso en las mezclas incluyen, pero no se limitan a, el caolín, el caolín calcinado, carbonato de calcio en diferentes formas (molido, precipitado, mármol, piedra caliza, tiza), fosfato de calcio, dolomita, sulfato de calcio, sulfato de bario, los óxidos de titanio, talco, óxido de zinc, alúmina, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, sílice, carbono blanco,

atapulgita, barita, volastinita, feldespato, yeso, bentonita, zeolita, sericita, esmectita, mica y otros pigmentos minerales.

[0023] El dispersante mineral es un polielectrolito preparado de una manera controlada, es decir, con un peso molecular determinado, la composición, la funcionalidad final de la cadena y polidispersidad baja. Como se usa aquí, el término polielectrolito que refiere a una sustancia macromolecular, que, al disolverse en agua u otro disolvente ionizante, se disocia para dar poliones (policationes o polianiones). Por ejemplo, polielectrolitos aniónicamente cargados tienen un exceso de electrones o la densidad de electrones y tienen una carga neta negativa. El polielectrolito puede ser un poliácido, un polibase, una polisalina o un polianfólito. En una configuración, el dispersante mineral es un ácido poliacrílico y/o sal con un polidispersidad inferior a 1,5, con una polidispersidad inferior a 1,3 en otras configuraciones, y una polidispersidad inferior a 1,1 en todavía otras formas de configuración. Como se usa aquí, el término polidispersidad se refiere al radio de peso promedio a peso molecular promedio (M_w/M_n).

[0024] El dispersante mineral puede ser preparado por un proceso de polimerización de un radical libre conocido como polimerización de adición-fragmentación reversible de transferencia de cadena (RAFT). Además de un monómero y un iniciador de radicales libres, las polimerizaciones utilizan agentes de transferencia de cadena seleccionados a partir de compuestos tiocarboníltio que se derivan de ditioésteres, ditiocarbamatos, xantatos, ditiofosfinatos, o

tritiocarbonatos. Como se usa aquí, el término "polímero" se refiere a las macromoléculas formadas por la unión química de la combinación de cinco o más unidades llamadas monómeros. Además, como aquí se utiliza, el término "copolímero" se refiere a un polímero formado por dos o más monómeros diferentes, y el término "homopolímero" se refiere a los polímeros sintéticos o naturales que se forman a partir de un monómero. Los homopolímeros o copolímeros utilizados como dispersantes minerales normalmente tienen un peso molecular en el rango de entre aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000, con un peso molecular preferido siendo de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 8.000.

[0025] Para la formación de minerales dispersantes de polielectrolito, el monómero (s) no está diseñado para ser limitado a un monómero en particular e incluye, sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, acrilamida, acrilato de ciclohexilo, 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxipropil, 4-acrilato de hidroxibutil, isobornilacrilato, isobutilacrilato, acrilato de Isostearil, el metacrilato correspondiente como el metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de dietilaminoetil, metacrilato de dimetilaminoetil, etilenglicol dimetacrilato, metacrilato de glicidilo, 2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxipropil metacrilato, metacrilato de isobornilo, metacrilato de isobutilo, metacrilamida, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de lauril, t-metacrilato de butilo, y similares. Otros monómeros serán evidentes para aquellos expertos en la materia en vista de esta información. Los dispersantes minerales de polielectrolito también

incluyen copolímeros que comprenden una combinación de los monómeros anteriormente, y parecidos.

[0026] La fuente de radicales libres pueden ser un método adecuado para la generación de radicales libres como escisión homolítica inducida térmicamente de un compuesto (s) adecuado (iniciadores térmicos, tales como peróxidos, peroxiesteres, o compuestos azo), la generación espontánea de un monómero (por ejemplo, estireno), sistemas de apertura redox, sistemas de iniciar o de radiación de alta energía fotoquímica, tales como haces de electrones, rayos X o radiación gamma. El sistema de iniciación se elige de forma que en virtud de las condiciones de reacción, no hay ninguna interacción negativa sustancial de los iniciadores, las condiciones de apertura, o los radicales de apertura, con el agente de transferencia en las condiciones del procedimiento. El iniciador también debe tener la solubilidad necesaria en el medio de reacción o de la mezcla de monómeros.

[0027] Los iniciadores térmicos son elegidos para tener una vida adecuada a la temperatura de polimerización. Estos iniciadores pueden incluir uno o más de 2,2'-azobis (isobutironitrilo), 2,2'-azobis (2-ciano-2-butano), dimetil 2,2'-azobisdimetilisobutirato, 4,4'-azobis (4-ácido cianopentanoico), 1,1'-azobis (ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2-amidinopropane)diclorhidrato, 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1)-bis(hidroxietil)] propionamida, 2,2'-azobis (N,N'-dimetileneisobutiramidina) diclorhidrato, 2,2'-azobis (N,N'-dimetileneisobutiramina) , 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil]

propionamida, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida], 2,2'-azobis (isobutiramida) dihidrato, 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), 2, 2'-azobis(2-metilpropano), t-butil-peroxioctoato, t-butil peroxibenzoato, t--butil peroxineodecanoato, t-butilperoxi isobutirato, t-amil peroxipivalato, t-butil peroxipivalato, di-isopropil peroxidicarbonato, dicitclohexil peroxidicarbonato, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de dilauroílo, peroxidisulfato de potasio, peroxidisulfato de amonio, di-t-butil hiponitrito, e hiponitrito dicumilo.

[0028] Los sistemas de iniciador fotoquímicos son elegidos para tener la solubilidad necesaria en el medio de reacción o mezcla de monómeros y tener un rendimiento cuántico apropiado para la producción de radicales en las condiciones de polimerización. Los ejemplos incluyen compuestos azoicos, derivados de benzoina, benzofenona, óxidos de fosfina acilo, y los sistemas foto-redox.

[0029] Los sistemas de iniciador redox son elegidos para tener la solubilidad necesaria en la reacción media o mezcla de monómeros y tienen una tasa adecuada de producción de radicales bajo las condiciones de la polimerización; estos sistemas de iniciación pueden incluir combinaciones de oxidantes como peroxidisulfato de potasio, peróxido de hidrógeno, t-butil hidroperóxido y reductores como el hierro (II), titanio (III), potasio tiosulfita y bisulfito de potasio.

[0030] Otros sistemas de iniciación adecuados se describen en los textos recientes. Véase, por ejemplo, Moad y Salomón, "La Química de los radicales libres de polimerización," Pergamon, Londres, 1995, pp. 53-95.

[0031] Como se señaló anteriormente, la transferencia de los agentes de cadena son compuestos tiocarboníltio y son de la fórmula general $R-X-C(S)-S-R'$, donde X es C, N, O, P o S; R representa un grupo de estabilización de la función R-X por un enlace covalente del tipo C-X, y R' representa un grupo tal como el enlace R'-S. A modo de ejemplo, R puede ser sustituir o no sustituir el arilo, o un alquilo sustituido o no sustituido. El agente de transferencia de cadena es preferiblemente soluble en disolventes polares, por ejemplo, agua, alcohol, etc. En una configuración, el agente de transferencia de cadena es un tritioarbonato. En otras configuraciones aún, el agente de transferencia de cadena es 2-(2-carboxietilsulfaniltiocarbonilsulfanil) de ácido propiónico o 2,2'-bis(ácido propiónico) tritioarbonato.

[0032] Las polimerizaciones de la divulgación actual pueden ocurrir en cualquier disolvente adecuado o mezcla de ellos. Los disolventes adecuados incluyen agua, alcohol (por ejemplo: metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol), tetrahidrofurano (THF) dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetona, acetonitrilo, hexametilfosforamida, ácido acético, ácido fórmico, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, cloruro de metileno, éter (por ejemplo, éter dietílico), cloroformo y acetato de etilo. Los disolventes recomendados incluyen el agua, y las mezclas de agua y miscible con solventes orgánicos, tales como DMF. El agua es un disolvente especialmente preferido.

[0033] Como una guía general en la elección de las condiciones para la síntesis de polímeros de polidispersidad estrechos, la concentración de iniciador

(s), monómeros y otras condiciones de reacción (disolvente(s), temperatura, presión y tiempo) deben ser elegidos de manera que el peso molecular del polímero formado en la ausencia del agente de transferencia de la cadena es de al menos dos veces que el que se formó en su presencia. En polimerizaciones en donde la terminación es exclusivamente por desdoblamiento, esto equivale a la elección de una concentración de iniciador de tal manera que las moles totales de los radicales iniciadores formados durante la polimerización es inferior a 0,5 veces la del total de moles del agente de transferencia de cadena. Más preferentemente, las condiciones deben ser elegidas de manera que el peso molecular del polímero formado en la ausencia del agente de transferencia de cadena es de al menos 5 veces, que se formó en su presencia.

[0034] La polidispersidad de polímeros y copolímeros sintetizados por el método de la comunicación actual se puede controlar mediante la variación de la relación entre el número de moléculas de agentes de cadena de transferencia de iniciador. Una menor polidispersidad se obtiene cuando se aumenta la proporción de agente de transferencia de cadena de iniciador. Por el contrario, se obtiene una mayor polidispersidad cuando se disminuye la proporción de agente de transferencia de cadena de iniciador. Preferentemente, las condiciones son seleccionadas de tal manera que los polímeros y copolímeros tienen una polidispersidad menos de alrededor de 1,5, más preferiblemente menos de aproximadamente de 1,3, aún más preferiblemente menos de aproximadamente de 1,2, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente de 1,1. En

polimerizaciones de radicales libres convencionales, las polidispersidades de los polímeros que se forman típicamente en el rango de 1.6-2.0 para las conversiones bajas (menos del 10%) y son considerablemente mayores que ésta para más conversiones. Una polidispersidad superior a 1,6 no es preferida.

[0035] Con estas salvedades, el proceso de polimerización se lleva a cabo bajo las condiciones típicas de polimerización convencionales de radicales libres. Las polimerizaciones que emplean los ditiocarbonatos y triocarbonatos descritos anteriormente se realiza a temperaturas en el rango de 20 a 200°C, preferentemente 20 a 150°C, más preferentemente 50 a 120°C, o incluso más preferiblemente 60 a 90°C. El pH de una polimerización a cabo en solución acuosa también puede ser variada. El pH es seleccionado, en parte, de manera que el agente de transferencia de cadena seleccionada es estable y la propagación del polímero se produce. Típicamente, el pH es de aproximadamente 1 a aproximadamente 8. El pH puede ser ajustado después de la polimerización, sobre todo cuando el polímero es un copolímero, tanto que un monómero del copolímero está cargado y otro monómero está descargado o de una carga eléctrica opuesta.

[0036] En vista de lo anterior, el proceso general para la síntesis de dispersantes minerales de polielectrolito, en particular, un mineral dispersante de poliacrilato, con un peso molecular de menos de 10.000 y menos de 1,5 de polidispersidad incluye la combinación de los monómeros de ácido acrílico, el iniciador de la polimerización, y el agente de transferencia de cadena de

tritiocarbonato en el agua durante un período de tiempo a una temperatura elevada. La solución es entonces neutralizada total o parcialmente con una base como hidróxido de sodio. El polímero de acrilato resultante, también referido en este documento como primer polímero, tiene un peso molecular de menos de 10.000 Daltons y una polidispersidad inferior a 1,5, medida en contra de las normas de poliacrilato de sodio (American Polymer Standards Corporation, cat.No. PSS4K, PAA8K), cuando se usan las proporciones adecuadas de ácido acrílico, iniciador y agente de transferencia de cadena. El polímero de acrilato puede ser utilizado para dispersar los minerales molidos, por ejemplo, carbonato de calcio, de manera que se obtienen sólidos relativamente altos en el objetivo de distribución de tamaño de partícula. Ventajosamente, la mezcla mantiene una viscosidad baja, mientras que se muele y se ha encontrado ser estable durante un período de tiempo de aproximadamente 15 días. Aún más, el Solicitante ha descubierto inesperadamente que el inhibidor que se proporciona generalmente con el monómero de ácido acrílico no necesita ser eliminado.

[0037] El polímero de acrilato comprende residuos derivados del tritiocarbonato en el centro de cada cadena. Este residuo puede ser cortado por oxidación o térmicamente para formar un polímero por partes, también conocido como un poliacrilato derivado. El poliacrilato derivado tiene un peso molecular de aproximadamente la mitad del peso molecular del polímero de acrilato (primer polímero), y una polidispersidad aproximadamente igual a la del polímero de acrilato. El poliacrilato derivado es también un útil dispersante mineral

polielectrolito. A diferencia del polímero de acrilato, el poliacrilato derivado comprende cadenas que tienen grupos finales derivados de un residuo de tritiocarbonato del polímero de acrilato. Los grupos finales son residuos que contienen tio.

[0038] Dependiendo de la magnitud del corte por oxidación, el poliacrilato derivado puede tener una distribución de peso molecular mono-modal o bi-modal, determinado por cromatografía de permeación en gel, en donde cada modo tiene una polidispersidad de menos de 1,5. Una distribución mono-modal indica la conversión completa del polímero de acrilato al poliacrilato derivado, y una distribución de peso molecular bi-modal indica la conversión incompleta del polímero de acrilato al poliacrilato derivado. El componente de alto peso molecular en la distribución bi-modal puede estar presente en una cantidad mayor que 0 y menos que 25 por ciento en peso, y más concretamente de menos de 20 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes de peso molecular alto y bajo determinado por deconvolución simple de áreas de los picos cromatográficos. Los componentes de peso molecular bajo y alto tienen una polidispersidad de 1,0 a 1,5.

[0039] En otra configuración, un método para producir un dispersante mineral de poliacrilato de polidispersidad estrecha comprende dividir térmicamente y/o oxidación un primer poliacrilato producido por el proceso de polimerización descrito anteriormente para formar un poliacrilato derivado que tiene la mitad del peso molecular y aproximadamente polidispersidad igual comparado con el

poliacrilato primero. Las condiciones de reacción, las cantidades de iniciador, y el agente de transferencia de cadena son seleccionados para producir un poliacrilato primero con un peso molecular de 6000 a 20000 Daltons, más concretamente desde 8000 hasta 16000 Daltons y más particularmente 10000 a 12000 Daltons, que comprende un residuo de una tritocarbonato. El calentamiento del poliacrilato primero a una temperatura de unos 95 a unos 100°C, y un pH de alrededor de 2 a 3, durante unas 3 a 5 horas aproximadamente, a una concentración de poliacrilato primero de 1 a 90 por ciento de sólidos, y en otras configuraciones, 40 a 50 por ciento de sólidos, en el agua produce el poliacrilato derivado. El poliacrilato derivado tiene un peso molecular de 3000 a 10000 Daltons, más concretamente desde 4000 hasta 8000 Daltons, y más particularmente desde 5000 hasta 6000 Daltons. La adición de un agente oxidante, en particular, el peróxido de hidrógeno, acelera la reacción, y permite las bajas temperaturas de calefacción. Otros agentes oxidantes ejemplares incluyen perácidos, tal como el ácido peracético o perbenzoico.

[0040] Para algunas aplicaciones, los dispersantes polielectrolitos revelados en este documento pueden incluir los polímeros y copolímeros que no se forman por la polimerización de adición-fragmentación de transferencia de cadena, y no se han obtenido a partir de polímeros formados por polimerización.

[0041] Las mezclas minerales preparadas con una división dispersante poliacrilato (es decir, el poliacrilato segundo) son inesperadamente favorecidos en su estabilidad a largo plazo de almacenamiento. La viscosidad de 28 días

Brookfield de barra T de una mezcla preparada con una división de poliacrilato de Mw de 3000 a 8500 Daltons es inferior a 7000 cP. En contraste, un peso molecular bajo "sin dividir" poliacrilato (primer polímero) con una polidispersidad similar exhibió una menor estabilidad en el almacenamiento a largo plazo como se demostrará en los siguientes ejemplos.

[0042] La utilización de carbonato de calcio seco molido como un ejemplo, el proceso de formar una mezcla generalmente incluye primero someter el carbonato de calcio molido a un proceso de molienda vertical. El carbonato de calcio molido tiene un tamaño medio de partícula superior a 10 micrómetros y está sometida a la molienda con el fin de obtener, por ejemplo, el 90% de las partículas de tamaño medio inferior a 2 micrómetros con finas mínimas. El proceso de molienda vertical incluye la mezcla de agua y el carbonato de calcio molido con bordes molidos aproximadamente medidos. A esta mezcla, el dispersante de polímeros, por ejemplo, poliacrilato con un peso molecular inferior a 10.000 Daltons y una polidispersidad de menos de 1,5 es añadido secuencialmente. El tamaño medio de partícula es medido periódicamente y, una vez se obtenga el tamaño medio deseado de partícula, la molienda se interrumpe y los medios se filtran de las mezclas.

[0043] Los siguientes ejemplos se presentan sólo para fines ilustrativos, y no están destinadas a limitar el alcance de la invención. En estos ejemplos, las concentraciones de polímero en sus soluciones acuosas se determinan midiendo la tasa de la muestra de masa tras la evaporación de compuestos volátiles de

alrededor de 0,5 g de solución de polímero a 130°C durante 30 minutos a la masa original y se presentan como porcentaje de sólidos.

[0044] El peso molecular medio (M_w) y polidispersidades ($PDI = M_w / M_n$) de polímeros se determinó por cromatografía de exclusión molecular (SEC) en un instrumento Waters Alliance LC 2690 suministrado con un horno de columna y un detector de índice de refracción Waters 2410. El instrumento fue operado con un caudal de eluyente de 0,65 ml/min a 30°C a través de una columna de seguridad seguida de tres columnas consecutivas Water Ultrahydrogel (120/250/500 angstroms). Las presiones típicas de la columna fueron de 800 a 1000 psi. El eluyente fue de 45 micrómetros de solución de filtrado de agua desionizada, de 0,85 % en peso $NaNO_3$, 0,05% en peso NaN_3 , y el 4% en peso de un buffer concentrado de pH 7 (Fisher SB109-1). Todas las muestras de polímeros se prepararon por dilución de la solución de polímero o polímeros con el eluyente a 0,25% en peso seco equivalente y que pasa por un filtro de 45 micrómetros. Todas las muestras de polímeros inventivas se prepararon directamente de sus soluciones de síntesis, sin aislamiento. Las soluciones de polímeros (100 microlitros) fueron inyectadas en las columnas SEC y los cromatogramas se registraron después de aproximadamente 60 minutos. Las curvas de calibración de peso molecular se generaron utilizando el software Water Millennium versión 3.2, desde los tiempos de retención máximo y pero promedio reportado y el número promedio de pesos moleculares de los seis estándares de poliácrito de

sodio. Dos polímeros estándar (American Polymer Standards Corporation, PSS4K, PAA8K) fueron analizados inmediatamente antes de cada muestra de polímero inventiva para la confirmación de la calibración.

[0045] Los tamaños medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula del carbonato de calcio molido (GCC) de mezclas minerales se midieron mediante la dilución de 5 gramos de un 75% en peso de una mezcla de mineral de 100g con agua del grifo y se analizó en un instrumento Micromeritics Sedigraph 5100. WIN5100 software V2.03 se utilizó para la recopilación de datos y análisis con una muestra de la densidad de 2,750 g/ml para GCC.

Ejemplo comparativo 1.

[0046] En este ejemplo, se preparó el polímero poliacrilato (PA). Ácido acrilato (340 g) y una solución acuosa 0,185 M persulfato de amonio (79 g) se han añadido más de cuatro horas a 680 g de una relación 6: 1 de peso 2-propanol: solución de agua a 80°C con calefacción continua durante una hora adicional. La solución de poliacrilato fue neutralizada a un pH de alrededor de 8,3 con hidróxido de sodio. La agitación se detuvo de forma que una capa 2-propanol superior separada de una capa inferior de agua. La mayoría de todo el poliacrilato fue dividido en la capa de agua. El 2-propanol residual fue retirado de la capa aislada de poliacrilato-agua por destilación, que luego se diluye con agua adicional (290 g). $M_w = 5470$; $PDI = 2.3$.

Ejemplo comparativo 2.

[0047] En este ejemplo, el poliacrilato fraccionamiento (PA-frac) ha sido preparado siguiendo el método establecido en el Ejemplo 1, excepto que el polímero se neutraliza a sólo el 25% con hidróxido de sodio (47 g) antes que las capas de 2-propanol y el polímero de agua estén separadas. Esta neutralización parcial deja bajo peso molecular significativo de poliacrilato en la capa superior 2-propanol y se desecha junto con la capa, con lo que el fraccionamiento del poliacrilato y la disminución de la polidispersidad del poliacrilato restantes. La capa de poliacrilato-agua es totalmente neutralizada después de la destilación de los residuos de 2-propanol. Mw = 5840; PDI = 2,01.

Ejemplo 3.

[0048] En este ejemplo, un poliacrilato de polimerización controlada (PA-control-1), fue preparado en agua con 4,4'-azobis (4-ácido cianopentanoico) como el iniciador de radicales libres y 2-(2-carboxietilsulfaniltiocarbonilsulfanil) ácido propionico como agente de transferencia de cadena (CTA-1). El ácido acrílico, iniciador azo, y CTA-1 se combinaron en una relación de moles de 765: 1: 17, respectivamente, con 155 mL de una solución acuosa de 3,5 M de ácido acrílico en un matraz de 0,5 L, con un condensador. El inhibidor de ácido acrílico no se ha eliminado. La solución fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos luego calentada a 90°C durante cuatro horas. La solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente, y luego fue neutralizada a pH de aproximadamente 8,3 con

un 50% en peso/peso de solución acuosa de hidróxido de sodio. $M_w = 5637$; $PDI = 1,29$.

Ejemplo 4.

[0049] En este ejemplo, un poliacrilato de polimerización controlada (PA-controlada-2) se sintetizó en conformidad con el procedimiento establecido en el Ejemplo 3, excepto que el ácido de una solución del iniciador, ácido acrílico, y la mitad del agua se añadió más de 30 minutos a CTA-1 disuelto en el equilibrio del agua que se calienta a 90°C. La calefacción continuó durante cuatro horas, momento en el que la solución se enfría, y entonces se neutraliza el pH a aproximadamente 8,3 con hidróxido de sodio. $M_w = 4956$; $PDI = 1,23$. El M_w bajo y el PDI demostraron que los polímeros útiles para esta divulgación pueden ser sintetizados por los semi-procesos por lotes, además de los procesos por lotes como se describe en el Ejemplo 3. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 5.

[0050] En este ejemplo, una polimerización controlada de poliacrilato (PA-control-3) fue preparada como en el ejemplo 3, excepto que el 2,2'-bis(ácido propiónico) tritioarbonato (CTA-2) se utiliza como agente de transferencia de cadena y el ácido acrílico: iniciador azo: CTA-2 tasa de mol fue 1691: 1: 16,7, respectivamente, utilizando 80 mL de una solución acuosa de 6,94 M de ácido acrílico en un matraz de 0,25 L, provisto con un condensador y un agitador mecánico. El inhibidor de ácido acrílico no se removió. La solución fue purgada

con nitrógeno durante 30 minutos y luego calentada a 90°C durante cuatro horas. La solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente, y luego se neutralizó a un pH de aproximadamente 8,3 con un 50% en peso/peso de solución acuosa de hidróxido de sodio. Mw = 10.208; PDI = 1,15.

Ejemplo 6.

[0051] En este ejemplo, una polimerización controlada de poliacrilato (PA-control 4) se preparó como en el ejemplo 5, excepto que el ácido acrílico: iniciador azoico: CTA-2 relación de mol fue 993: 1: 16,7, respectivamente, utilizando 90 mL de una solución acuosa de 6,94 M de ácido acrílico. Mw = 5.762; PDI = 1,16

Tabla 1.

Polimero	Mw	PDI
Comp. Ej. 1	5,470	2.30
Comp. Ej. 2	5,840	2.01
Ej. 3	5,637	1.29
Ej. 4	4,956	1.23
Ej. 5	10,208	1.15
Ej. 6	5,762	1.16

Ejemplo 7.

[0052] En este ejemplo, el carbonato de calcio molido se molió en un molino vertical con el PA-frac o PA-control-1 poliacrilatos obtenidos en el Ejemplo comparativo 2 y el Ejemplo 3, respectivamente. El agua (933 g) y, o bien PA-frac o

PA-control-1 (2,40 g de seca, de polímero neutralizado en solución acuosa) se combinan y mezclan en un molino vertical de medios (Szegvari Attritor Tipo P; 8,5 pulg. W x 10 pulg. tazón H; Agitador=4 brazos; 7/8 pulgadas x 7 pulgadas) durante cinco minutos aproximadamente a 200 revoluciones por minuto (rpm) de velocidad del eje. El carbonato de calcio molido (CCG), 2400 g, alrededor de 10-13 micrómetros de tamaño de partícula media, se añadió a la solución de polímero y se mezcló durante unos cinco minutos para empapar el CCG. Los medios (3,6 L, 0.8-1.0 mm, de cerámica) se añadieron a la mezcla y la velocidad del eje del molino se incrementó a 594 rpm. Una solución de polímero adicional (2,40 g de seca, de polímero neutralizado en solución acuosa) se añadió a los 5, 10, 15, 20 y 25 minutos para un total de 14,4 g de seca, de polímeros neutralizados en solución acuosa, sumado a la mezcla de CCG (equivalente a 12 libras en seco, dispersante neutral a 1 tonelada CCG). Mezclas alícuotas (alrededor de 5 mL) fueron tomadas en intervalos de 5 minutos de la molienda y sus distribuciones de tamaño de las partículas fueron medidas. El agua (15 mL a 10 minutos; 20 ml a 20 minutos; 30 ml a 30 minutos) fue añadida a la mezcla durante la molienda para contrarrestar la evaporación del agua y mantener la viscosidad visual constante durante los 35 minutos de molienda al tiempo que permite la evaporación de agua suficiente para aumentar los sólidos iniciales CCG de 72% a aproximadamente 75%. Las distribuciones de tamaño de partícula de las siete alícuotas para cada polímero se presentan en la Tabla 2 y se muestran en las Figuras 1-3.

Tabla 2.

Comp. Ej. 2 PA-frac	10 Micrometro	5 Micrometro	2 Micrometro	1 Micrometro	0.5 Micrometro	0.4 Micrometro
5 min	75.9%	55.2%	31.7%	17.5%	8.4%	6.1%
10 min	95.5	80.4	49.4	29.2	14.6	10.8
15 min	98.6	93.1	63.2	38.9	20.3	16.1
20 min	99.2	97.8	74.7	48.3	26.3	20
25 min	99.5	98.9	84.3	56.3	32.2	25.8
30 min	99.9	99.5	90.2	63.8	37.8	30.6
35 min	99.8	99.5	94.1	69.5	40.9	32.2
Ejemplo 3 PA-control-1	10 Micrometro	5 Micrometro	2 Micrometro	1 Micrometro	0.5 Micrometro	0.4 Micrometro
5 min	92.2%	73.2%	41.1%	22.4%	10.1%	8.5%
10 min	98.6	94.1	59.5	32.9	17.2	13.9
15 min	99.2	98.8	82.8	52.6	28.7	23
20 min	99.6	99.4	88.5	50.1	26.4	21.8
25 min	99.8	99.6	95.3	69.4	40.6	33.5
30 min	99.9	99.8	97.3	76.8	47	38.1
35 min	99.4	99.8	98.4	81.5	51.6	43.2

[0053] Dentro de los primeros 10 minutos de molienda (fig. 1) y en la misma dosis de polímero, PA-control-1 moliendo inesperadamente el CCG a un tamaño de partícula inferior a PA-frac. Además se observó que de forma inesperada PA-control-1 molió la fracción de partículas más grande de CCG preferentemente sobre la fracción más pequeña de tamaño de partículas lo que se obtiene una partícula más estrecha de distribución de tamaño de partículas de PA-frac. Es decir, después de 10 minutos de la molienda, la mezcla PA-frac tratada sólo tenía 80,4% del CCG a menos de 5 micrómetros, mientras que la mezcla PA-control-1 tratada había molido el 94,1% del CCG a menos de 5 micrómetros. En contraste, el PA-frac y el PA-control-1 molió el CCG a aproximadamente la misma medida

que mide el porcentaje de partículas GCC de menos de 0,5 micrómetros (14,6% y 17,2% respectivamente) después de 10 minutos.

[0054] Un tamaño de partícula común objetivo para molienda-húmeda GCC utilizada en la producción de papel es que el 90% de las partículas CCG de menos de 2,0 micrómetros. Hay beneficios sustanciales de costos para alcanzar esta meta de tamaño de las partículas en el menor tiempo de producción para maximizar el rendimiento de producción. Los datos de este ejemplo, se presentan en las figuras 2 y 4 que muestran que los polímeros de esta divulgación, por ejemplo, PA-control-1, inesperadamente alcanzan este objetivo de tamaño de partícula más rápido (aproximadamente 21 minutos) que el polímero en representación de la tecnología actual, por ejemplo, PA-frac, (unos 30 minutos), lo que representa una ventaja comercial significativa. También de una manera ventajosa e inesperada, menos PA-control-1 (9,77 g) es necesario para alcanzar este objetivo que el PA-frac (14,66 g) así aportando menores costes de fabricación.

[0055] FIG. 3 presenta la distribución de tamaño de las partículas a la conclusión de molienda vertical después de lo cual aún más la reducción de tamaño de las partículas es despreciable. Sorprendentemente, el polímero de esta divulgación, PA-control-1, es capaz de lograr una distribución de tamaño de partícula más pequeña que la de la tecnología actual, PA-frac, dentro de los tiempos prácticos de molienda industrial. Llegar a la distribución de partículas de

menor tamaño puede beneficiar las propiedades ópticas de revestimiento de papel y pintura si se puede mantener las viscosidades bajas.

Ejemplo 8.

[0056] En este ejemplo, se prepararon las mezclas de CCG y se molieron en un molino vertical usando PA, PA-frac, y PA-control-1 como se preparo en los ejemplos comparativos 1, 2 y ejemplo 3, respectivamente. Una gama de concentraciones de polímero total se utilizaron: 7,63 g, 7,92 g, 8,21 g, 8,57 g, 8,86 g. Estos corresponden a 10.6, 11.0, 11.4, 11.9, y 12.3 [lbs seca de polímero neutralizado/tonelada seca CCG] (Tabla 3). Agua (560 g) y el PA, o el PA-frac o el PA-control-1 (equivalente a una sexta parte de la neutralización total del polímero seco, en solución acuosa) se combinan y se mezclan en un molino vertical de medios (Szegvari Attritor Tipo 1; 7,5 pulg W x 8 pulg. Tazón H ; Agitador=5 brazos, 5 / 8 pulgadas x 6,5 pulgadas) durante cinco minutos a aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm), velocidad de eje. El carbonato de calcio molido (GCC, 1440 g, alrededor de 10-13 micrómetros de tamaño de partícula media) fue añadido a la solución de polímero y se mezcla durante unos cinco minutos para empapar el CCG. Los medios (4 Kg, 0.8-1.0 mm, de cerámica) se añadieron a la mezcla y la velocidad del eje del molino se incrementó a 850 rpm. Una solución de polímero adicional, equivalente a una sexta parte del total de polímero neutralizado seco, se añadió a los 5, 10, 15, 20 y 25 minutos. El agua se agrego a la mezcla como sea necesario para contrarrestar la evaporación del agua durante la molienda y para mantener la viscosidad visual constante durante la molienda,

mientras que permite la evaporación de agua suficiente para elevar los sólidos iniciales de CCG de 72% a aproximadamente 75%. No se tomaron alícuotas y la molienda se detuvo cuando el 90% de masa de las partículas acumuladas del CCG fue inferior a 2,0 micrómetros. Estas mezclas se vertieron a través de una pantalla de malla clasificadora 100 para separar la mezcla de los medios y luego se enfría a temperatura ambiente. Los sólidos de mezcla se midieron utilizando un Labwave CEM 9000 analizador de humedad con el objetivo de ser el 75,0% en peso y ajustar si es necesario. La viscosidad inicial (0 día) se midió con un viscosímetro Brookfield RVT a 20 rpm con el husillo # 3 a 25°C. Las mezclas se almacenan en reposo durante tres días en el cual las viscosidades 'estáticas' se vuelven a medir con la mínima molestia o cizallamiento. Las viscosidades finales 'estáticas' se midieron en las mezclas sin perturbar en el final de siete días. Los resultados se presentan en la Tabla 3 y FIG. 5.

Tabla 3. Viscosidades estáticas de las mezclas GCC iniciales y viejas de las molienda vertical usando un rango de dosis de polímero.

Dosis ^a	Sólidos (%)	0 días (cP)	3 días (cP)	7 días (cP)
Comp. Ej. 1 (PA)				
11.9	74.97	293	2620	--
Comp. Ej. 2 (PA-frac)				
10.6	75.01	-- ^b	--	--

11.0	74.99	398	3340	4872
11.4	75.06	212	1006	1117
11.9	75.03	181	722	738
12.3	75.14	179	701	845
Ejemplo 3 PA-control-1				
10.6	75.06	440	1920	2340
11.0	74.99	320	1020	1370
11.4	75.04	227	420	500
11.9	75.02	210	395	480
12.3	74.96	185	300	330

^aUnidades de Dosis = [libras secas de polímero neutralizado / tonelada seca de GCC]

^bLa mezcla preparada con PA-frac a 10.6 libras secas de polímero / tonelada seca de GCC era muy viscosa para procesar.

[0057] Todos los polímeros en todas las dosis tienen viscosidades relativamente bajas inmediatamente después de la molienda, la eliminación de medios, y la refrigeración a 25°C (0 días de viscosidad). Sin embargo, los grandes aumentos indeseables en la viscosidad se miden en tres y siete días en las mezclas sin perturbaciones en muchas de las muestras, principalmente en las mezclas PA y PA-frac tratadas. La mezcla PA-frac tratada a 10,6 [libras secas de polímero / tonelada seca CCG] dosis fue demasiado viscosa para procesar. El polímero con mejores resultados, PA-control-1, exhibió la viscosidad más constante durante los siete días durante toda la evaluación a $\geq 11,4$ [libras secas de polímero / tonelada seca CCG]. El PA-frac dio su viscosidad de mezcla mas

baja a 11,9 [libras secas de polímero / tonelada seca GCC], aunque todavía no es tan bajo como la viscosidad proporcionada por PA-control-1. Las dosis más elevadas de PA-frac solo degradaron el rendimiento (aumento de la viscosidad).

[0058] La observación que menos PA-control-1 puede ser utilizado para lograr el rendimiento que se puede conseguir mediante altas dosis de PA-frac es más ventajosa ya que con menos polímero puede proporcionar ahorros de costos y, además, puede evitar interacciones nocivas con otras sustancias químicas utilizadas en los procesos de fabricación de papel y revestimientos de las formulaciones. Los problemas de aglomeración de las partículas resultantes de la atomización de mezclas minerales que secas contienen polímeros también se pueden minimizar.

Ejemplo 9.

[0059] En este ejemplo, se prepararon mezclas de CCG y se molieron en un molino horizontal utilizando PA-frac-2 (poliacrilato de sodio fraccionado, Dispex ® 2695, Mw sobre 5900, PDI sobre 2,00; un equivalente comercial de PA-frac) y PA control-4 (funcionalmente equivalente a PA-control-1), como se preparo en el ejemplo 6. Agua (200 g) y, o bien PA-frac-2 o PA-control-4 (7,20 g de seca, de polímero neutralizado en solución acuosa) se combinan y mezclan en un recipiente de acero inoxidable. Carbonato de calcio molido (300 g, a unos 10-13 micrómetros de tamaño de partícula media), se añadió a la solución de polímero y el contenido se mezcla con una espátula hasta que el CCG fue completamente

mojado. Unos segundos 300g de GCC se añadieron y otra vez fueron mezclados hasta que el CCG fue completamente mojado. La mezcla se mezcla en la batidora Hamilton Beach (Modelo 950) a velocidad media durante 10 minutos. Un segundo lote de mezcla idéntica se ha preparado y ambas mezclas se combinaron en el molino horizontal (Eiger Machinery, Inc. "Mini" Mill, 250 ml cámara cargada de 0,8 a 1,0 mm de medios de cerámica a 60% en volumen). El molino horizontal fue operado a 4000 rpm durante 90 minutos, mientras la mezcla se recirculaba a través de la reserva y refrigerado por agua del grifo a través de la cámara de enfriamiento. Alícuotas de la mezcla (alrededor de 5 mL) fueron tomadas en intervalos de 15 minutos de la molienda de la reserva del molino y sus distribuciones de tamaño de las partículas fueron medidas. Las distribuciones de tamaño de partícula de las seis alícuotas para cada polímero se presentan en la Tabla 4 y en la FIG. 6.

Tabla 4.

PA-frac-2	10 Micrómetros (%)	5 Micrómetros (%)	2 Micrómetro (%)	1 Micrómetro (%)	0.5 Micrómetros (%)	0.3 Micrómetros (%)
15 min	96.2	72.6	39.2	22.4	11.1	4.2
30 min	99.7	95.4	60.4	38	20.4	10.6
45 min	99.6	93.1	73.8	49.2	28.9	19.5
60 min	99.8	99	82	56.6	34.7	21.3
75 min	99.6	99.9	88	62.7	40.1	25
90 min	99.7	99.7	91.8	68.4	45.6	31.4
Ejemplo 6 PA-control-4	10 Micrómetros (%)	5 Micrómetros (%)	2 Micrómetros (%)	1 Micrómetros (%)	0.5 Micrómetros (%)	0.3 Micrómetros (%)
15 min	96.8	73.5	38.9	22.1	10.5	5.5

30 min	99.3	93.8	59.9	37.1	21.1	10.8
45 min	99.2	98	72.9	47.5	28.3	17.4
60 min	99.4	99.4	81.4	55.2	34.1	20.8
75 min	99.2	99.2	87.1	61.5	38	25
90 min	99.5	99.7	90.9	66.6	42	27.6

[0060] Al final de los 90 minutos de molienda de la mezcla de sólidos se midieron con el objetivo de ser el 75,0% en peso y ajustar si es necesario. Las viscosidades iniciales (0 día) se midieron con un viscosímetro Brookfield RVT a 20 rpm con el husillo # 3 a 25 ° C. Las mezclas se almacenaron en reposo durante tres días en el cual la viscosidad se mide de nuevo con la mínima molestia o cizallamiento. Las viscosidades finales se midieron en las mezclas sin perturbaciones en el final de los siete días. Los resultados se presentan en la Tabla 5 y FIG. 7.

Tabla 5. Viscosidades estáticas de las mezclas de GCC iniciales y viejas de la molienda horizontal.

Dosis ^a	Solidos (%)	0 días (cP)	3 días (cP)	7 días (cP)
PA-frac-2				
24.0	75.15	290	1390	2150
Ejemplo 6 PA-control-4				
24.0	74.89	470	4435	-- ^b

^aUnidades de dosis = [libras secas de polímero neutralizado / tonelada seca de GCC]

^bLa viscosidad estaba por encima de la escala de la configuración del instrumento.

[0061] A los 60 minutos de la molienda horizontal, las eficiencias de molido de los dos polímeros, PA-frac-2 y PA-control-4, fueron equivalentes, al haber generado la distribución del mismo tamaño de partículas aunque ninguna alcanzo el objetivo del 90% de GCC inferior a 2 micrómetros (Fig. 6). Sólo después de 90 minutos de molienda, se alcanzo el tamaño de partícula objetivo por ambas mezclas GCC al momento que el PA-frac-2 fue capaz, sorprendentemente, de moler el GCC en una medida más allá de la PDI de polímero inferior, PA-control-4.

[0062] Además, se observó de forma inesperada que las viscosidades de las dos mezclas de molido horizontal se revierten a partir de las viscosidades de las mezclas de molido vertical. Es decir, la actual tecnología de polímeros fraccionados obtuvo la mejor, más baja, y más estable viscosidad que el polímero de baja PDI de esta divulgación (Fig. 7).

[0063] En conjunto, es demostrado que los polímeros de bajo PDI no tienen ninguna ventaja en el procesamiento de molino horizontal y que se habría esperado por los expertos en la materia que cualquier diferencia en la molienda prestados por diferentes polímeros añadidos para ayudar a la molienda o la dispersión, hayan sido traducidos a otras configuraciones de medios de molienda (por ejemplo, molienda vertical). Sorprendentemente, los polímeros de bajo PDI proporcionan beneficios significativos de la más rápida molienda de partículas de fracción gruesa, más rápida molienda a un objetivo de tamaño de partícula

promedio, distribución de último tamaño de partícula más fina, y menores viscosidades de mezclas viejas a niveles de dosis más bajas cuando estos polímeros son utilizados en un molino vertical de medios aunque no en un molino horizontal de medios. Los resultados anteriores utilizando polímeros de bajo PDI de esta divulgación para la molienda de minerales en molinos horizontales no podrían predecir los resultados del molino vertical.

Ejemplo 10.

[0064] En este ejemplo, una polimerización controlada de poliacrilato (PA-control-5) fue preparada con 2,2'-azobis (2) amidinopropano diclorhidrato como el iniciador de radicales libres en un proceso semicontinuo. Ácido acrílico (77 g), CTA-2 (104 g, 0,70 M solución acuosa), agua (246 g), e iniciador (1,21 g) se combinaron en un matraz de 1 L, y 3 cuellos provisto de un condensador, agitador mecánico, y la tapa tabique. La solución fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos y luego se calentó a unos 90°C. Ácido acrílico adicional (232 g) y el iniciador (1,21 g) se agregaron después de más de 1 hora. Después de 3 horas de calefacción adicional, la solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente, y entonces se neutralizó a pH de aproximadamente 8,2 con hidróxido de sodio (50% en peso). $M_w = 5707$; $PDI = 1,41$.

Ejemplo 11. Poliacrilato dividido, PA-control-6.

[0065] En este ejemplo, una polimerización controlada de poliacrilato (PA-control-6) fue preparada de acuerdo con el procedimiento establecido en el

ejemplo 10, salvo que un polímero de alto peso molecular fue producido primero, luego sometidos a un tratamiento para obtener un poliacrilato con la mitad del peso molecular original. Ácido acrílico (48 g), CTA-2 (55 g, 0,70 M solución acuosa), agua (266 g), e iniciador (0,146 g) se combinaron en un matraz de 1 L y 3 cuellos provisto de un condensador, agitador mecánico, y la tapa tabique. La solución fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos y luego se calentó a aproximadamente 90°C. Acido acrílico adicional (274 g) e iniciador (0.830g) se agregaron después de aproximadamente 1 hora. Después de 3 horas de calefacción adicional, la solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente, y entonces se neutralizo a pH de aproximadamente 8,2 con hidróxido de sodio (50% en peso). La solución de polímero se calienta a 60°C y se le añadió peróxido de hidrógeno (75 g, 30% en peso de solución acuosa) después de aproximadamente 1 hora. Mw = 8032; PDI = 1,47.

Tabla 6.

Muestra	% Sólidos	pH	Mw	PDI
PA-frac-2	44.00	8.3	5965	2.01
PA-control-5	43.90	8.2	5707	1.41
PA-control-6	44.10	8.2	8032	1.47

[0066] En este ejemplo, se prepararon mezclas de CCG y fueron molidas en un molino vertical, de acuerdo con el procedimiento establecido en el ejemplo 8,

con las siguientes excepciones. Las soluciones de polímeros, PA-frac-2 (poliacrilato fraccionado comercial), PA-control-5 del ejemplo 10 o PA-control-6 del ejemplo 11, cada uno se usa a una concentración de polímero total de 12,0 libras secas de polímero neutralizado / tonelada seca de CCG. Agua (604 g) y 48% en peso de una de las soluciones de polímeros anteriormente mencionados, se combinan y mezclan en el molino vertical, durante cinco minutos a baja velocidad de eje. GCC (1553g, alrededor de 10-13 micrómetros de tamaño de partícula media) se añadió a la solución de polímero, se mezcló durante cinco minutos, seguido por la adición de 3861g de medio de cerámica de 0,8 a 1,0 mm de diámetro esférico, y el aumento de la velocidad del eje de molino a 850 rpm. La solución de polímero restante fue añadida en tres partes iguales a intervalos de diez minutos. El agua fue añadida a la mezcla como sea necesario para contrarrestar parcialmente la evaporación de agua durante la molienda. La molienda fue detenida cuando el 90% de masa de las partículas acumuladas del CCG fue inferior a 2 micrómetros de diámetro de partícula. La mezcla se separó de los medios, se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a 75% de sólidos, según sea necesario (Tabla 7). Las lecturas de la viscosidad iniciales (0 día) se midieron en el centro de las muestras de la mezcla con un Brookfield DV-II + viscosímetro equipado con un stand y un husillo-t T-B bar a 25 ° C. Las lecturas de la viscosidad de las mezclas posteriores inalteradas fueron tomadas a los 3, 7, 14 y 28 días con un corte mínimo. Las lecturas se presentan en la Tabla 8 y FIG. 8.

Tabla 7. Porcentaje de solido de la mezcla GCC y Distribución de tamaño de partícula.

Muestra	Mezcla % Sólidos	Tamaño de partícula de 2 Micrómetros (%)	Tamaño de partícula de 1 Micrómetro (%)
PA-frac-2	75.11	90.6	64.1
PA-control-5	75.08	92.5	64.0
PA-control-6	75.19	92.3	64.1

Tabla 8. Viscosidad Husillo-T

Identificación de la muestra	Inicial (cP)	3-Días Estático (cP)	7-Días Estático (cP)	14-Días Estático (cP)	28-Días Estático (cP)
PA-frac-2	640	2320	3360	4800	7440
PA-control-5	240	480	1040	3040	10160
PA-control-6	480	1760	2240	3360	5840

[0067] Un eje Brookfield T-bar se utilizó en estas medidas de viscosidad debido a las viscosidades T-bar pueden ser significativamente diferentes de las obtenidas utilizando el disco de Brookfield, en forma de husos. Todas las viscosidades de las mezclas eran inicialmente bajas, medidas con el eje T-bar. Estas viscosidades aumentaron de manera uniforme durante aproximadamente 14 días con la mezcla preparada de PA-control-5 exhibiendo la menor, ventajosamente, la viscosidad mientras se preparaba la mezcla con el polímero PA-frac-2, fue la más alta y poco estable viscosidad. Sorprendentemente, sin embargo, la viscosidad de la mezcla con menor viscosidad aumentó rápidamente

más allá de unos 14 días de tal manera que tiene la mayor viscosidad más allá de unos 20 días. Más inesperado es el comportamiento de la viscosidad exhibida por la mezcla preparada con el PA-control-6 más allá de unos 15 días, que entonces tenía la más baja, más deseable viscosidad T-bar de las tres mezclas. Este polímero PA-control-6 fue sintetizado en la misma forma que el PA-control-5, utilizando el agente de transferencia de cadena CTA-2, pero fue químicamente divididas por la mitad. Esto a largo plazo, el rendimiento de la baja viscosidad de PA-control-6 preparado es, además, inesperado, ya que su peso molecular está fuera del rango considerado por los expertos en el arte como óptimo para la molienda y dispersión de GCC. Los otros dos polímeros, PA-frac-2 y PA-control-5, están dentro de este rango óptimo de Mw de alrededor de 6.000 que se podía esperar para proporcionar viscosidad superior a las mezclas a PA-control-6.

[0068] Además, hay una ventaja de costos de fabricación de un polímero de peso molecular controlado con agentes de transferencia de cadena, como CTA-2 y luego dividir el polímero en la mitad para acercarse a un peso molecular óptimo, ya que sólo la mitad de la cantidad del costoso agente de transferencia de cadena es necesario.

[0069] Esta descripción escrita utiliza ejemplos para divulgar la invención, incluyendo la mejor manera, y también para que cualquier experto en la materia pueda realizar y utilizar la invención. El alcance de la invención patentable es definido por las reivindicaciones, y puede incluir otros ejemplos que se le puedan presentar a los expertos en la materia. Estos ejemplos están destinados a estar

en el ámbito de las reivindicaciones, si tienen los elementos estructurales que no difieren del lenguaje literal de las reivindicaciones, o si incluyen elementos estructurales equivalentes con diferencias insustanciales del lenguaje literal de las reivindicaciones.

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Una mezcla de minerales que comprende:

partículas minerales en una cantidad igual o superior a 60 por ciento del peso total de la mezcla, en donde el 85 por ciento de las partículas minerales tienen un tamaño medio de partícula igual o inferior a 2 micrómetros;

un dispersante polielectrolito derivado de un polímero de acrilato formado por polimerización de adición-fragmentación reversible de transferencia de cadena, en el que el dispersante polielectrolito comprende grupos finales que comprenden residuos de tio derivados de un agente de transferencia de cadena de tritiocarbonato, en el que el dispersante polielectrolito se encuentra en una cantidad inferior a aproximadamente 35 libras de los dispersantes por tonelada de partículas de mineral seco, y en donde el dispersante polielectrolito tiene un peso molecular de 3000 a 10.000 Daltons y una polidispersidad de al menos 1.0 y menos de 1,5, y

el agua restante.

2. La mezcla mineral de la reivindicación 1, donde el dispersante polielectrolito tiene un peso molecular de alrededor de la mitad del peso molecular del polímero de acrilato.

3. La mezcla mineral de la reivindicación 1, donde las partículas de minerales son carbonato de calcio.

4. La mezcla mineral de la reivindicación 1, donde el polímero de acrilato es un producto de la reacción de una reacción de un agente de transferencia de

cadena de tritiocarbonato, un iniciador de radicales libres, y un monómero de acrilato.

5. La mezcla mineral de la reivindicación 4, donde el monómero de acrilato comprende ácido acrílico.

6. La mezcla mineral de la reivindicación 4, donde el polímero de acrilato es un copolímero.

7. La mezcla mineral de la reivindicación 1, donde el dispersante polielectrolito comprende además una mezcla de polielectrolitos procedentes de diferentes polímeros de acrilato preparados por una transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible, donde cada uno de los polímeros de acrilato tiene una polidispersidad inferior a 1,5.

8. La mezcla mineral de la reivindicación 1, donde la polidispersidad es inferior a 1,3.

9. La mezcla mineral de la reivindicación 1, donde la mezcla mineral tiene una viscosidad de menos de 3.000 centipoise a temperatura y presión normales.

10. La mezcla mineral de la reivindicación 1, donde la mezcla mineral tiene una viscosidad Brookfield T-bar de 28 días o menos de 7000 cP.

11. La mezcla mineral de la reivindicación 1, donde el dispersante polielectrolito tiene una distribución bi-modal del peso molecular, determinada por la cromatografía de permeación en gel.

12. La mezcla mineral de la reivindicación 11, donde la distribución bimodal de peso molecular comprende un componente de peso molecular alto y un

componente de peso molecular bajo, en donde el componente de alto peso molecular, está presente en una cantidad mayor que 0 y menos del 25 por ciento en peso basado en el total de peso de los componentes de peso molecular alto y bajo, y los componentes de peso molecular alto y bajo, tienen cada uno una polidispersidad de 1,0 a 1,5.

13. Un proceso para preparar una mezcla mineral, el proceso comprende:

moler una mezcla con unos medios de molienda para formar la mezcla de minerales, la mezcla comprende partículas que contienen carbonato en una cantidad de aproximadamente 68 a 80 por ciento del peso basado en el peso total de la mezcla, un dispersante polielectrolito derivado de un polímero de acrilato formado por una polimerización reversible por adición-fragmentación de transferencia de cadena, en el que el dispersante polielectrolito comprende grupos finales que comprenden residuos que contienen tio derivados de un agente de transferencia de cadena de tritiocarbonato, el dispersante polielectrolito con un peso molecular de 3000 a 10.000 Daltons y una polidispersidad de menos de 1,5 en una cantidad menor que aproximadamente 35 libras de dispersante polielectrolito por tonelada de peso en seco de partículas que contienen carbonato, y un resto de agua; y

filtrar los medios de la mezcla de minerales, en donde el 90 por ciento de las partículas que contienen carbonato en la mezcla de minerales tienen un tamaño medio de partículas de menos de 2 micrómetros.

14. El proceso de la reivindicación 13, donde el dispersante polielectrolito tiene un peso molecular de aproximadamente la mitad del peso molecular del polímero de acrilato.

15. El proceso de la reivindicación 13, donde el polímero de acrilato está formado por la reacción de un agente de transferencia de cadena de tritiocarbonato, un iniciador de radicales libres, y un monómero de acrilato.

16. El proceso de la reivindicación 15, donde el monómero de acrilato es un ácido acrílico.

17. El proceso de la reivindicación 13, donde las partículas que contienen carbonato son carbonato de calcio.

18. El proceso de la reivindicación 13, donde el dispersante polielectrolito comprende además una mezcla de polielectrolitos procedentes de diferentes polímeros de acrilato preparados por una transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación, donde cada uno de los polímeros de acrilato tiene una polidispersidad inferior a 1,5.

19. El proceso de la reivindicación 13, donde el dispersante polielectrolito tiene una distribución bi-modal del peso molecular, determinado por cromatografía de permeación en gel.

20. El proceso de la reivindicación 13, donde la mezcla mineral tiene una viscosidad estática Brookfield T-bar de 28 días de menos de 7000 cP.

21. El proceso de la reivindicación 13, donde el dispersante polielectrolito comprende un componente de peso molecular alto y un componente de peso

molecular bajo, donde el componente de peso molecular alto, está presente en una cantidad mayor que 0 y menos del 25 por ciento del peso basado en el peso total de los componentes de peso molecular bajo y alto, y los componentes de peso molecular alto y bajo, tienen cada uno una polidispersidad de 1,0 a 1,5.

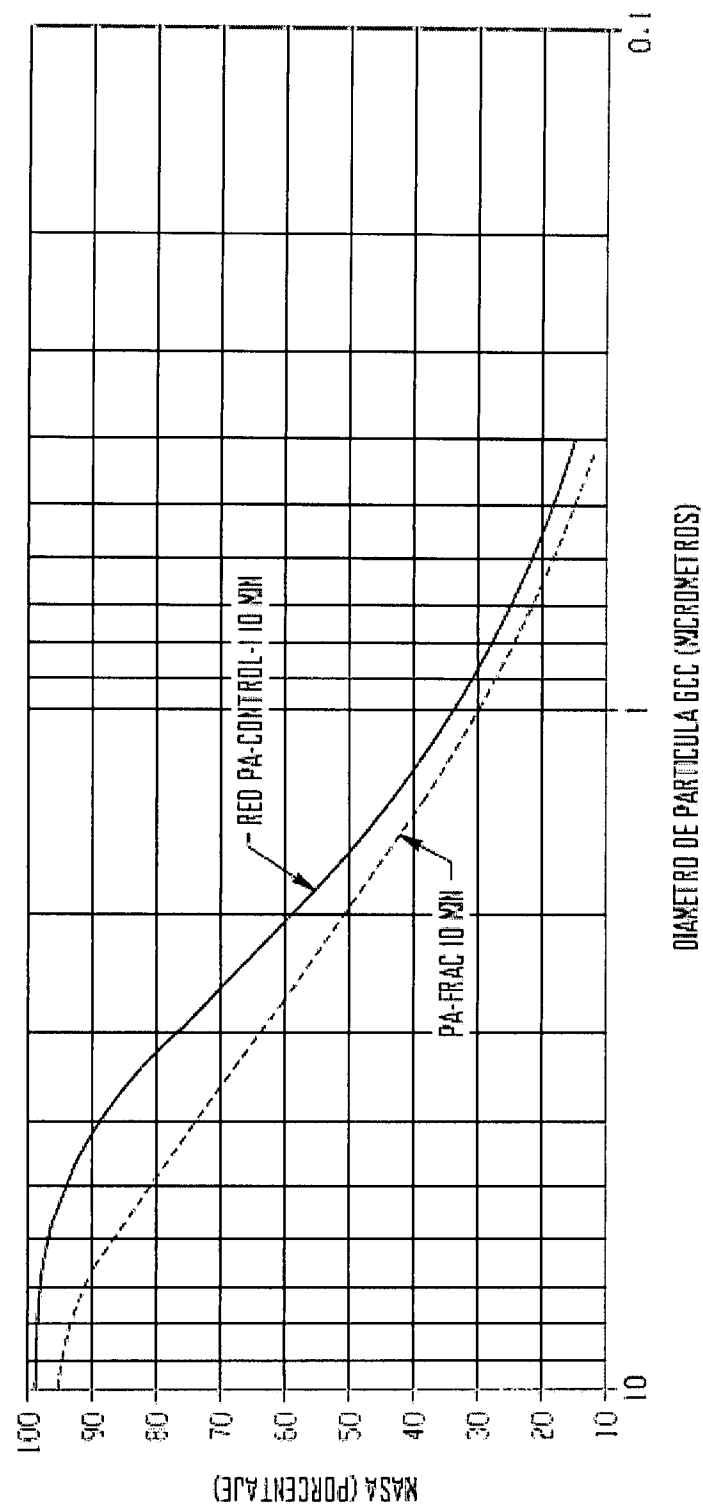


Fig. 1

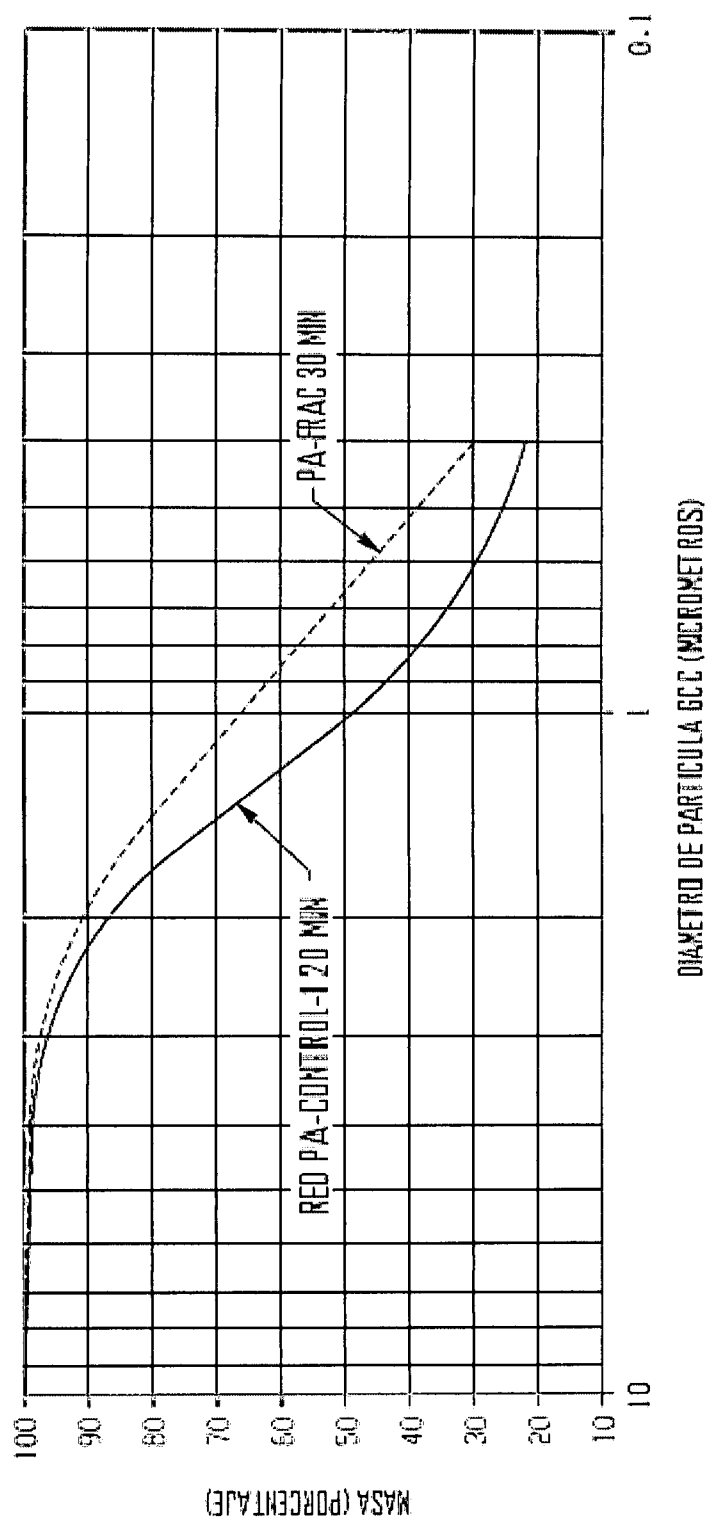


Fig. 2

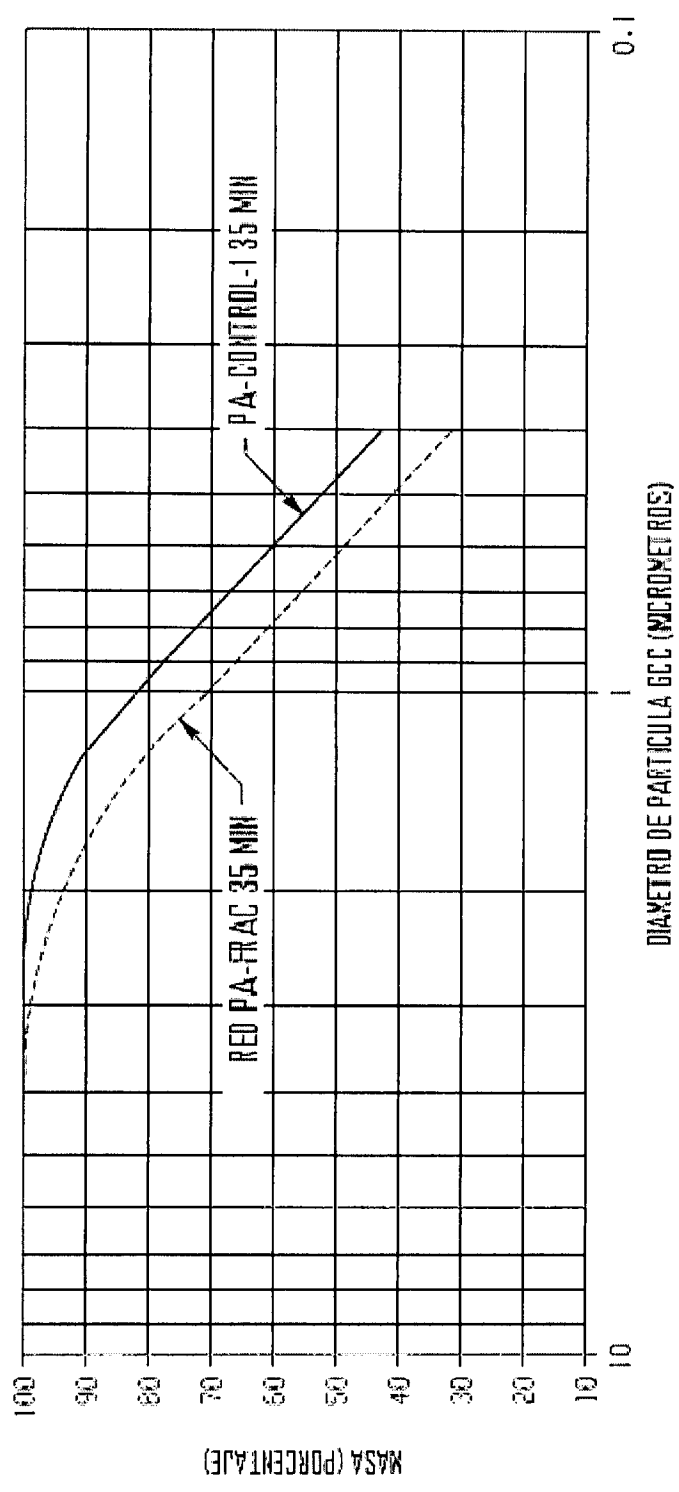


Fig. 3

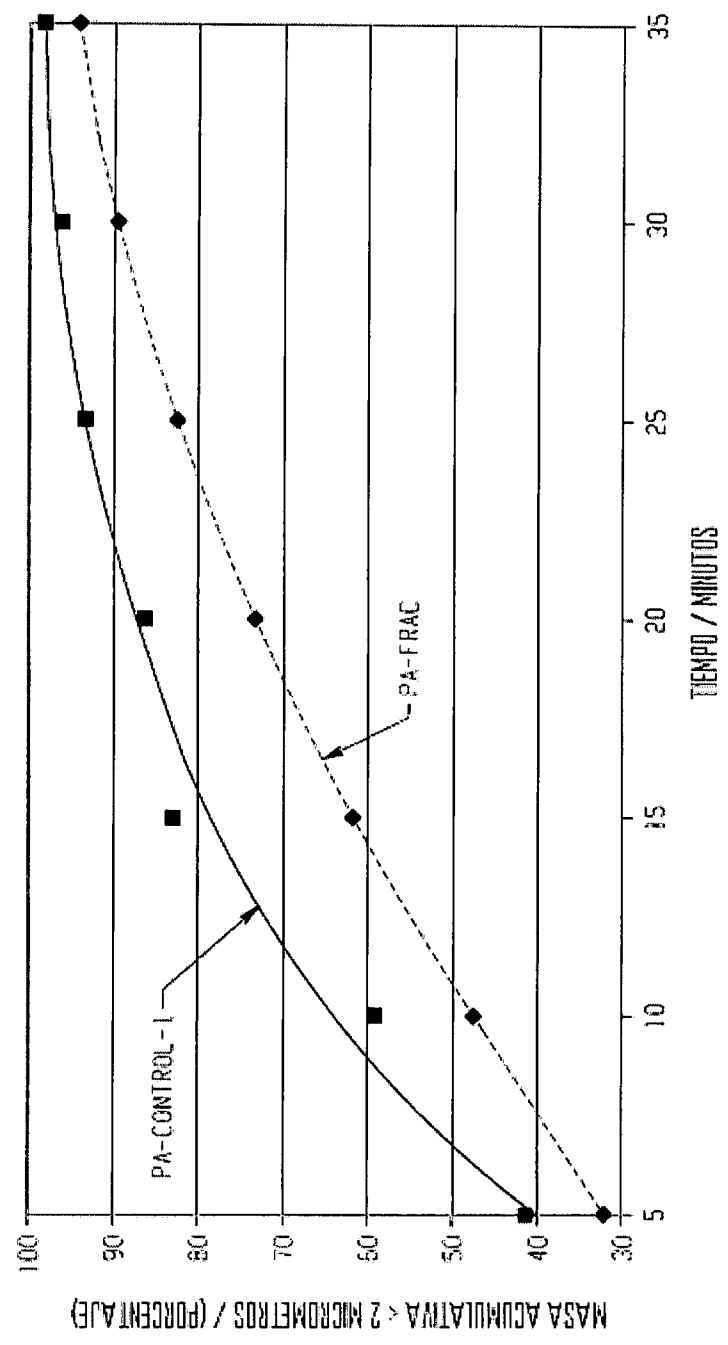


Fig. 4

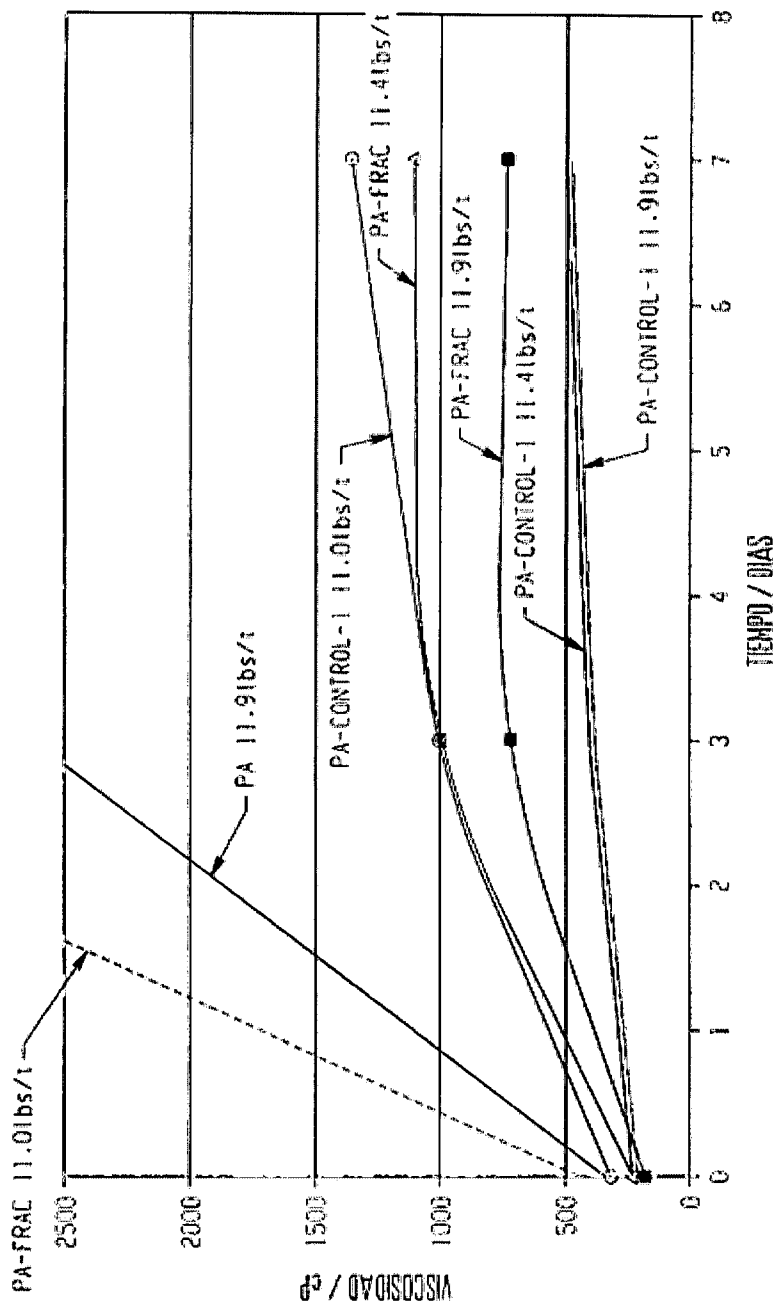


Fig. 5

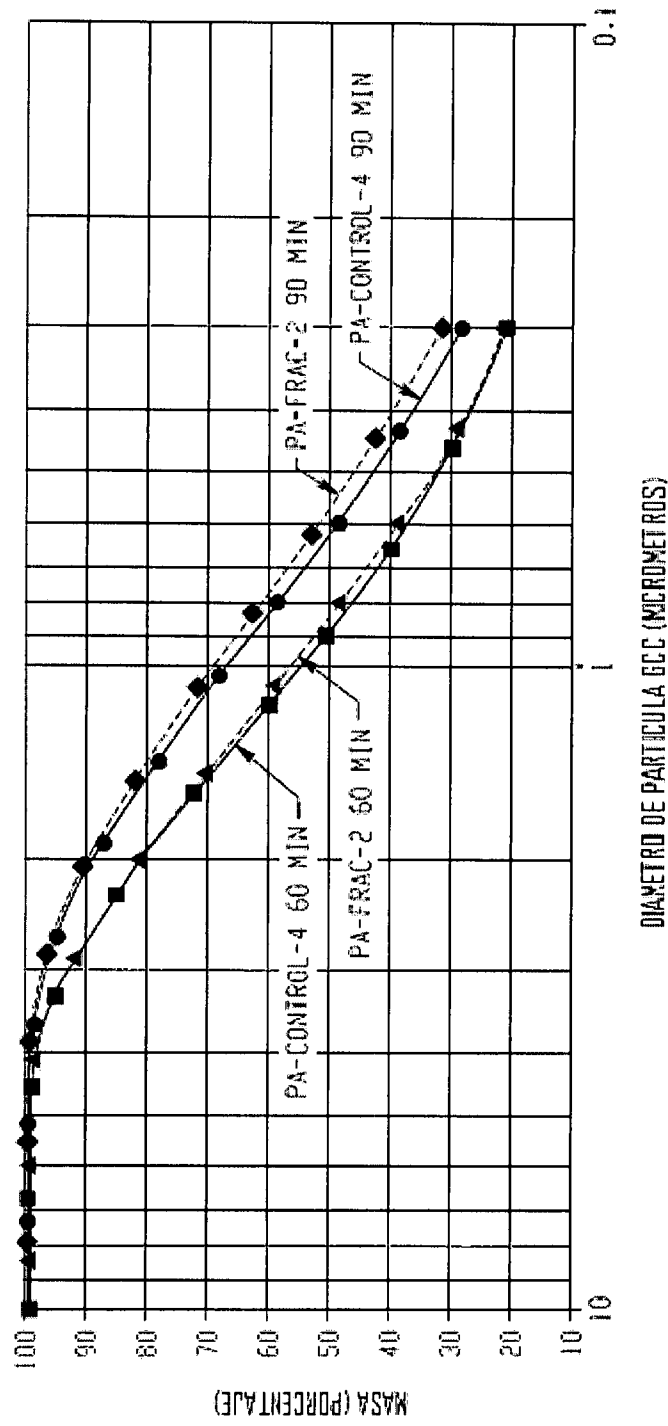


Fig. 6

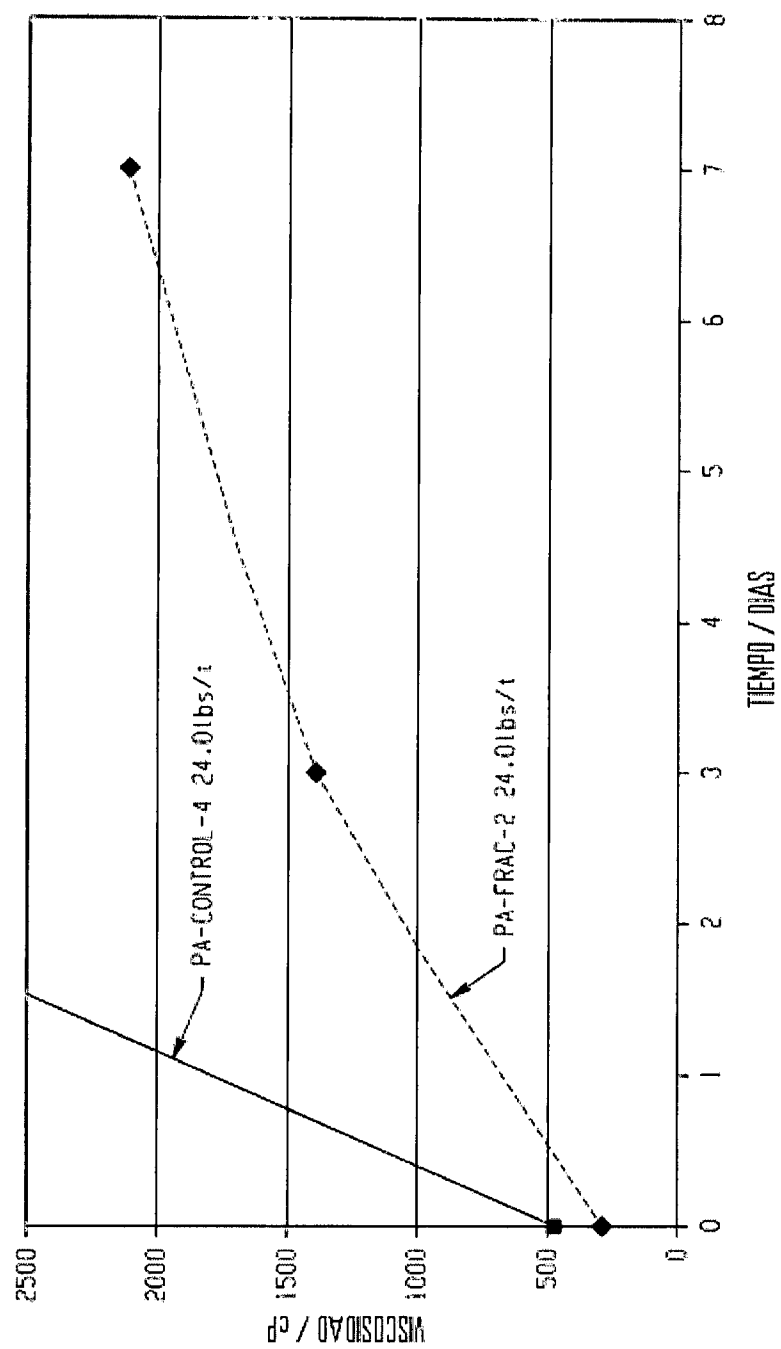


Fig. 7

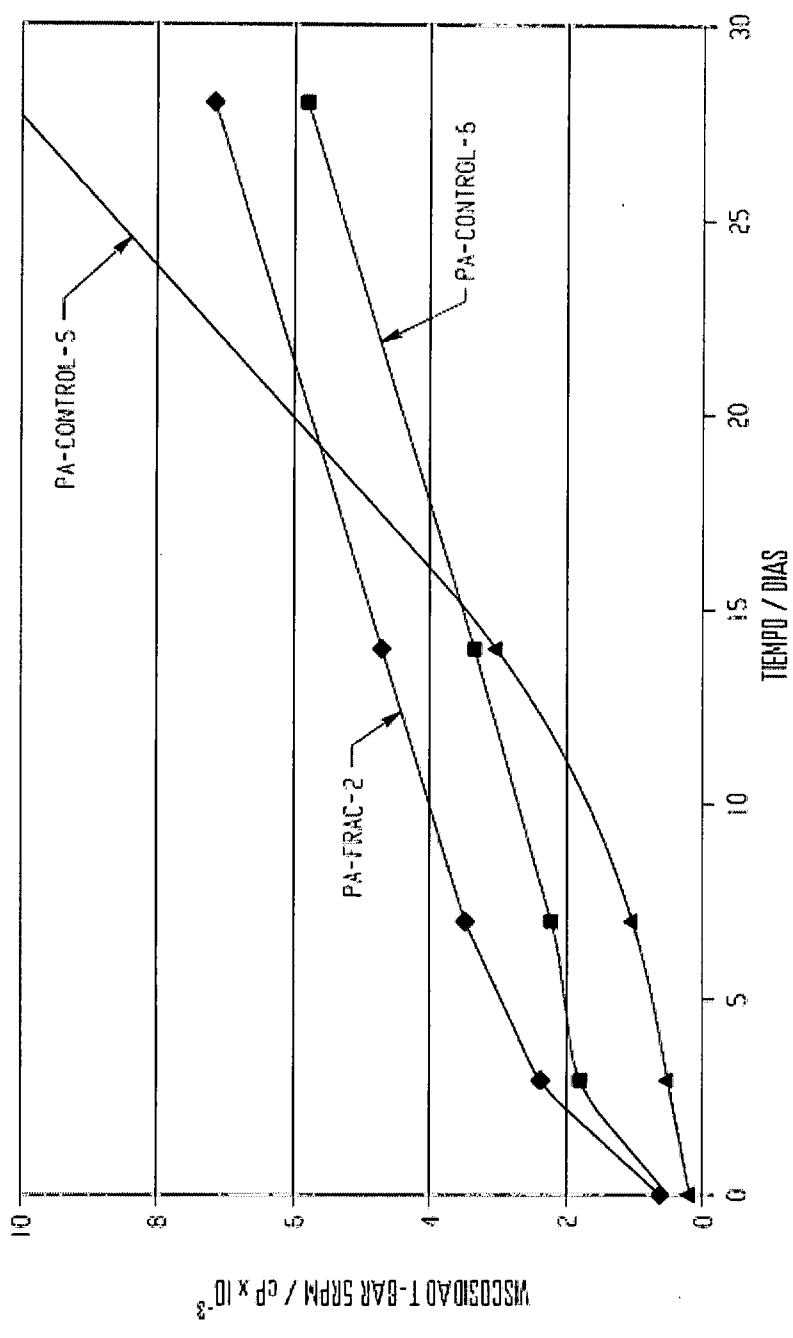


Fig. 8

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
22 January 2009 (22.01.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/012202 A1

(51) International Patent Classification:
C04B 33/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2008/069937

(22) International Filing Date: 14 July 2008 (14.07.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/949,569 13 July 2007 (13.07.2007) US

(71) Applicant (for all designated States except US): KEMIRA OYJ [FI/FI]; Porkkalankatu 3, FI-00130 Helsinki (FI).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): LYNCH, Thomas, J. [US/US]; 4760 Freeporn Bay, Roswell, Georgia 30075 (US).

(74) Agent: HAGERTY, Peter, J.; Cantor Colburn LLP, 20 Church Street, 22nd Floor, Hartford, Connecticut 06103-3207 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BP, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CP, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GE, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, HE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MP, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

(54) Title: MINERAL DISPERSANTS AND METHODS FOR PREPARING MINERAL SLURRIES USING THE SAME

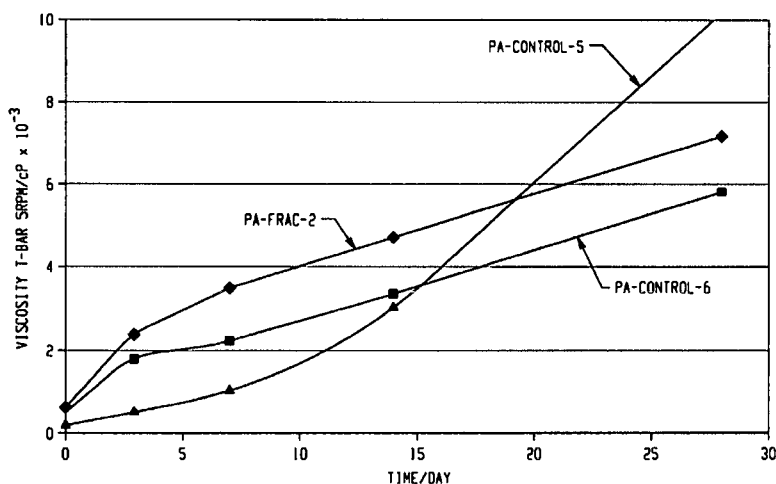


Fig. 8

(57) Abstract: A mineral slurry comprises mineral particles in an amount equal to or greater than about 60 percent by total weight of the slurry, wherein 85 percent of the mineral particles have an average particle size equal to or less than 2 micrometers; a polyelectrolyte dispersant derived from an acrylate polymer formed by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, wherein the polyelectrolyte dispersant comprises endgroups comprising thio-containing residues derived from a trithiocarbonate chain transfer agent, wherein the polyelectrolyte dispersant is in an amount less than about 35 pounds of the dispersant per ton of dry mineral particles, and wherein the polyelectrolyte dispersant has a molecular weight of 3000 to 10,000 Daltons and a polydispersity of at least 1.0 and less than 1.5; and the remainder water.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/69937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C04B 33/00 (2008.04)

USPC - 501/149

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC(8): C04B 33/00 (2008.04)

USPC: 501/149

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
USPC: 501/150; 106/481,467 (Keywords limited - See list for keywords)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); DialogPRO(Chemistry); Google Scholar

Search Terms: Mineral, slurry, acrylate, polyelectrolyte\$2, acrylic, trithiocarbonate, thiocarbonate, "calcium carbonate", "chain transfer", "free radical", initiator, polydispersity, dispersant\$2, viscosity, particle\$2, polymer\$2, copolymer\$2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/0010249 A1 (Bilmeria) 24 January 2002 (24.01.2002), especially, para [0003], [0011], [0022], [0034], [0041] and [0051].	1-21
Y	US 2004/0054063 A1 (Brown et al.) 18 March 2004 (18.03.2004), especially, para [0010], [0021], [0040], [0055], [0092] and [0107].	1-21
Y	US 2005/0267274 A1 (Lal) 1 December 2005 (01.12.2005), especially, para [0005], [0055], [0078], and [0131].	1-21
Y	US 2006/0196422 A1 (Chopra et al.) 7 September 2006 (07.09.2006), especially, para [0104], [0141], [0171] and [0224].	11, 12, 19, 21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2008 (30.09.2008)

Date of mailing of the international search report

03 OCT 2008

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Help desk: 571-272-4200
PCT USP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/ US

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:
The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty.

For International Preliminary Examining Authority use only			
Identification of IPEA		Date of receipt of DEMAND	
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION			Applicant's or agent's file reference
International application No. PCT/US2008/069937	International filing date (day/month/year) 14 July 2008 (14.07.2008)	(Earliest) Priority date (day/month/year) 13 July 2007 (13.07.2007)	
Title of invention MINERAL DISPERSANTS AND METHODS FOR PREPARING MINERAL SLURRIES USING THE SAME			
Box No. II APPLICANT(S)			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) KEMIRA OYJ Porkkalankatu 3 00180 Helsinki Finland		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Applicant's registration No. with the Office	
☐ E-mail authorization: Marking this check-box authorizes the International Preliminary Examining Authority to use the e-mail address indicated in this Box to send, if the Authority so wishes, advance copies of notifications in respect of this international application. (See also the Notes to Boxes Nos. II.)		E-mail address:	
State (that is, country) of nationality: FI		State (that is, country) of residence: FI	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) LYNCH, Thomas J. 4760 Freeport Bay Roswell, Georgia 30075			
State (that is, country) of nationality: US		State (that is, country) of residence: US	
☐ Further applicants are indicated on a continuation sheet.			

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The following person is ☒ agent ☐ common representative
 and ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.
☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.
☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

HAGERTY, Peter R.
 CANTOR COLBURN LLP
 20 Church Street, 22nd Floor
 Hartford, CT 06103
 US

Telephone No.

(860) 286-2929

Facsimile No.

(860) 288-0115

Agent's registration No. with the Office

42,618

☐ E-mail authorization: Marking this check-box authorizes the International Preliminary Examining Authority to use the e-mail address indicated in this Box to send, if the Authority so wishes, advance copies of notifications in respect of this international application. (See also the Notes to Boxes Nos. II.)

E-mail address

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION**Statement concerning amendments:***

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filed

the description ☒ as originally filed

☐ as amended under Article 34

the claims ☒ as originally filed

☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)

☐ as amended under Article 34

the drawings ☒ as originally filed

☐ as amended under Article 34

2. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.

3. ☐ Where the IPEA wishes to start the international preliminary examination at the same time as the international search in accordance with Rule 69.1(b), the applicant requests the IPEA to postpone the start of the international preliminary examination until the expiration of the applicable time limit under Rule 69.1(d).

4. ☐ The applicant expressly wishes the international preliminary examination to start earlier than at the expiration of the applicable time limit under Rule 54bis.1(a).

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: **English**

☒ which is the language in which the international application was filed.

☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.

☒ which is the language of publication of the international application.

☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.

Box No. V ELECTION OF STATES

The filing of this demand constitutes the election of all Contracting States which are designated and are bound by Chapter II of the PCT.

Sheet No. 3.

International application No.

PCT/US2008/069937

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|--|---|--------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (specify) | : | sheets |

For International Preliminary Examining Authority use only

received	not received
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|---|
| 1. ☒ fee calculation sheet | 5. ☐ statement explaining lack of signature |
| 2. ☐ original separate power of attorney | 6. ☐ sequence listing in electronic form |
| 3. ☐ original general power of attorney | 7. ☐ tables in electronic form related to a sequence listing |
| 4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any: | 8. ☐ other (specify): |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).


Peter G. Hagerty, Reg. No. 42,618
Applicant's Agent

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):

3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply.

☐ The applicant has been informed accordingly.

4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the time limit of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5.

5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

6. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of the time limit under Rule 54bis.1(a) and item 7 or 8, below, does not apply.

7. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the time limit under Rule 54bis.1(a) as extended by virtue of Rule 80.5.

8. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of the time limit under Rule 54bis.1(a), the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on:



No. 10-002276-00000-0000

Fecha: 2010-01-12 15:09:33 Dep: 2020 DIR NUI VASOR
Tra: 11 PATENTILYII Lve: 378 FASLNACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 62



LISTA DE CHEQUEO
ADMISIÓN A TRÁMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño Industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐



Bogotá,
2020

64

Doctor(a)
RODRIGUEZ D^a ALEMAN DILIA MARIA

REFERENCIA	Radicación No.	10 2276
	Solicitud internacional	PCT/US2008/069937
	Fecha inicio fase nacional	13/02/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	3010

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular Única 5.2.9)

3. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal

Continúa en la página siguiente...

Al contestar favor indique el número de radicación consignado en el rúculo

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CRM: Av. Carrera 50 No. 26 - 55 int.2. Tel 5830070
Call Center 6513240. Línea 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

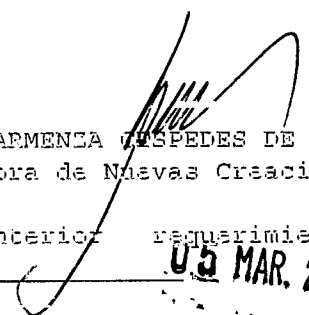


Radicación No.: 10 2276


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

85
65

e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA GISPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 03 MAR. 2010
adpall

Al contestar favor indique el número
de radicación consignado en el rótulo

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26 - 55 int.2. Tel 5880070
Call Center 6513240. Línea 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia