



11 Número de publicación: 2 372 954

(5) Int. Cl.: C08F 290/14 (2006.01) C09C 3/00 (2006.01) C11D 3/42 (2006.01) D06L 3/12 (2006.01) D21H 21/30 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)

| $\overline{}$ | | • |
|---------------|----|--------------------------------|
| (12 | o) | TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA |
| <u></u> | 7 | IRADUCCION DE PATEINTE EUROPEA |

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 03767912 .3
- 96 Fecha de presentación: 05.11.2003
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1565504
 97 Fecha de publicación de la solicitud: 24.08.2005
- (54) Título: USO DE UN COPOLÍMERO QUE TIENE AL MENOS UNA FUNCIÓN ALCOXI O HIDROXI POLIALQUILENGLICOL INJERTADA, COMO AGENTE PARA MEJORAR LA ACTIVACIÓN DEL BRILLO ÓPTICO Y LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.
- ③ Prioridad: 08.11.2002 FR 0214000

73 Titular/es:

COATEX S.A.S. 35, RUE AMPÈRE, Z.I. LYON NORD 69730 GENAY, FR

Fecha de publicación de la mención BOPI: 30.01.2012

72 Inventor/es:

DUPONT, François; JACQUEMET, Christian; SUAU, Jean-Marc y MONGOIN, Jacques

Fecha de la publicación del folleto de la patente: 30.01.2012

(74) Agente: Martín Santos, Victoria Sofia

ES 2 372 954 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Uso de un copolímero que tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada, como agente para mejorar la activación del brillo óptico y los productos obtenidos

La presente invención se refiere al sector técnico del papel, tejidos, detergentes, pinturas y, en particular, al campo de las cargas y recubrimientos de papel, con vistas a mejorar la activación del brillo óptico al nivel del producto final.

La invención se refiere, en primer lugar, al uso de un copolímero soluble en agua que tiene al menos una función 10 alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, como un agente para mejorar la activación del brillo óptico del producto final.

La invención se refiere también al agente que mejora la activación del brillo óptico del producto final.

La invención se refiere también al uso de un copolímero soluble en agua que tenga al menos una función alcoxi o 15 hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, como un agente diseñado para mejorar la activación del brillo óptico del producto final, e implementado en un método de dispersión de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa. Se refiere también al método de dispersión que implementa dicho copolímero y a las suspensiones acuosas obtenidas de esta manera.

Se refiere también al uso de dichas suspensiones acuosas para la fabricación de cargas y/o recubrimientos de papel. Se refiere también a recubrimientos de papel y cargas obtenidos de esta manera. Finalmente, se refiere al uso de dichas cargas y dichos recubrimientos de papel para la fabricación y/o recubrimiento de papeles. Se refiere también a los papeles obtenidos de esta manera.

La invención se refiere también al uso de un copolímero soluble en aqua que tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, como agente para mejorar la activación del brillo óptico del producto final, e implementado en un método de molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa. Se refiere también al método de molienda que implementa dicho copolímero y a las suspensiones acuosas obtenidas de esta manera.

Se refiere también al uso de dichas suspensiones acuosas para la fabricación de cargas y/o recubrimientos de papel. Se refiere también a los recubrimientos de papel y cargas obtenidos de esta manera.

35 Finalmente, se refiere al uso de dichas cargas y dichos recubrimientos de papel para fabricar y/o recubrir los papeles. Se refiere también a los papeles obtenidos de esta manera.

La invención se refiere también al uso de un copolímero soluble en agua que tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, como agente para mejorar la activación del brillo óptico del producto final, e implementado en un método de fabricación de cargas.

Se refiere también al método de fabricación de cargas que implementa dicho copolímero y a las cargas obtenidas de esta manera. Se refiere también al uso de dichas cargas para la fabricación de papeles. Finalmente, se refiere a los papeles obtenidos de esta manera.

La invención se refiere también al uso de un copolímero soluble en aqua que tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, como agente para mejorar la activación del brillo óptico del producto final, e implementado en un método de fabricación de recubrimiento de papel.

Se refiere también al método de fabricación de recubrimiento de papel que implementa dicho copolímero y a los recubrimientos de papel obtenidos de esta manera. Se refiere también al uso de recubrimientos de papel obtenidos de esta manera para recubrir los papeles. Finalmente, se refiere a los papeles obtenidos de esta manera.

Además, la invención se refiere al uso de copolímeros solubles en agua de acuerdo con la invención como aditivos en la fabricación de suspensiones de material mineral dispersado y/o molido previamente. Se refiere también al uso de las suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel.

Finalmente, la invención se refiere al uso de copolímeros solubles en agua de acuerdo con la invención como aditivos para mejorar la activación del brillo óptico en composiciones tejidos, detergentes o pinturas, y también se refiere a las composiciones de tejidos, detergentes o pinturas que los contienen.

El método de fabricación de papel comprende diversos pasos incluyendo: la suspensión de los pigmentos y/o cargas minerales; el uso de dichas suspensiones para fabricar cargas y/o recubrimientos de papel; el uso de dichos recubrimientos de papel y dichas cargas para fabricar y/o recubrir los papeles. A lo largo de este método, el experto en la materia tendrá en cuenta la necesidad de obtener un producto final que presente una fuerte activación del brillo

2

20

5

25

30

40

45

50

55

ES 2 372 954 T3

óptico y, en consecuencia, de obtener un color tan blanco como sea posible; el aumento en el grado de blancura del producto final es una cuestión de preocupación principal de los fabricantes de papel. Esta propiedad de activación del brillo óptico, junto con los medios conocidos para potenciar dicho brillo durante el transcurso del método descrito anteriormente, se ilustran posteriormente mediante documentos accesibles para el experto en la materia de la técnica anterior.

Durante el transcurso de dicho método, las cargas minerales y/o pigmentos, tales como carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, óxido de titanio, blanco de satén o trihidróxido de aluminio, se suspenden inicialmente, en solitario o en mezclas. Para hacer esto, se hace uso de agentes adyuvantes de la dispersión y/o molienda de estos pigmentos y/o cargas minerales aún denominados materiales minerales.

10

60

Debe observarse que, a lo largo de la descripción, se habla de materiales minerales, cargas y/o pigmentos, puesto que estos términos tienen el mismo significado para el solicitante.

- 15 Estos agentes adyuvantes de la dispersión y/o molienda se comportan como modificadores de la reología en tanto que fluidifican dichas suspensiones. La acción mecánica de la molienda, facilitada por el uso de agentes de molienda, contribuye también a la reducción del tamaño de las partículas. Puede hacerse uso de aditivos que hacen posible regular la viscosidad de dichas suspensiones de material mineral.
- 20 De esta manera, el experto en la materia conoce el documento EP 0 610 534 que describe cómo preparar polímeros obtenidos por la copolimerización de un monómero de isocianato y monómeros apróticos, y por funcionalización usando aminas o éteres de monoalquil polialquilenglicol. Dichos agentes son particularmente eficaces para moler pigmentos orgánicos.
- Conoce también el documento WO 00/77058, que describe copolímeros basados en un derivado insaturado de un ácido mono o dicarboxílico de un derivado insaturado de polialquilenglicol de un compuesto de polisiloxano insaturado o de un éster insaturado. Estos copolímeros se usan como agentes de dispersión en suspensiones de carga mineral, en concentro en la industria del cemento.
- 30 Conoce también el documento WO 01/96007 que describe un copolímero iónico, soluble en agua, que tiene una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada, cuyo papel es dispersar y/o facilitar la molienda de los pigmentos y/o cargas minerales.
- Análogamente, el experto en la materia conoce el documento FR 2 707 182 que explica cómo usar un compuesto polimérico basado en sales de ácido poliacrílico y fosfonatos para fluidificar suspensiones de pigmentos inorgánicos.
 - Sin embargo, ninguno de estos documentos, ni los otros que aparecen en la técnica anterior, enseñan que el injertado de un grupo alcoxi o hidroxi polialquilenglicol mejore la activación del brillo óptico.
- 40 Se conocen también otros documentos que describen compuestos químicos que tienen una función de tipo polialquilenglicol pero implementado en otras áreas y/o con funciones completamente diferentes.
- De esta manera, el documento US 5 491 209 se refiere a copolímeros que tienen una función polietilenglicol etilénicamente insaturada, como se indica en la columna 5, líneas 35 a 51. Y como se indica en la columna 5, líneas 51 a 58, este copolímero permite mejorar el brillo del papel por un mecanismo de interacción entre dicho polímero y los pigmentos minerales: esto es diferente de la propiedad de abrillantador óptico, en la que la base del abrillantador interactuará con abrillantadores ópticos que son sustancias fluorescentes, como en la presente solicitud.
- El documento US 6 413 306 se refiere a polímeros con una estructura ABC que actúan como dispersantes. El pasaje (columna 4, líneas 41-49) indica que el segmento C puede ser de naturaleza alcoxi polialquilenglicol. Sin embargo, este documento no hace referencia a la propiedad de abrillantador óptico.
- El documento JP 02 11951 se refiere a una resina, compuesto usado como aglutinante especialmente en el campo de las pinturas (reivindicado en este documento), que no es la función del presente copolímero. Por otro lado, este documento no se refiere en absoluto a la mejora de la activación del brillo óptico.
 - El documento JP 10 030010 se refiere a tensioactivos que no son parte del objetivo de la presente invención: dichos tensioactivos mejoran el estado de la dispersión de los pigmentos en pinturas, mientras mejoran la resistencia al agua de estas pinturas.
 - Finalmente, el documento JP 2002 29233 se refiere a dispersantes de materiales inorgánicos, teniendo dicho dispersante un grupo del tipo alil éter de alquilenglicol, permitiendo este dispersante particularmente mejorar la capacidad de dispersión de los polvos inorgánicos.
- Dichas suspensiones acuosas de pigmentos y/o de cargas minerales se introducen entonces en la composición de las cargas y/o recubrimientos de papel.

En el caso de cargas, dichas cargas se añaden a las fibras antes de la fabricación de la hoja de papel; se habla de cargas añadidas a la masa o cargas durante la fabricación de la suspensión fibrosa que alimenta la máquina de papel, como se indica en el documento WO 99/42657. Dichas cargas pueden añadirse a las fibras en forma de suspensiones de pigmentos y/o cargas minerales. Pueden añadirse también abrillantadores ópticos a las fibras. Estas son sustancias fluorescentes "añadidas a los detergentes o usadas para tratar tejidos o papeles, para aumentar su blancura" (A Dictionary of Science, Oxford University Press, Market House Books 1999), siendo esta blancura un asunto de importancia fundamental para el usuario final. Los abrillantadores ópticos generalmente son moléculas estilbénicas que tienen la propiedad de absorber parte de la radiación luminosa en las longitudes de onda UV, para re-emitir en el espectro visible, mejorando de esta manera la blancura del producto final. Esta blancura está caracterizada por los factores de reflectancia difusa de los papeles para una longitud de onda de 457 nm, medida con y sin UV, denominados respectivamente R $_{457 + UV}$ y R $_{457 - UV}$; después se calcula la diferencia Δ UV = R $_{457 + UV}$ - R $_{457 - UV}$. Estos factores se miden de acuerdo con la norma francesa NF Q 03-039 usando un espectrocolorímetro que satisface las especificaciones de la norma experimental NF Q 03-038. La blancura puede caracterizarse también por el factor W(CIE) medido de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

15

20

25

10

En el caso de recubrimientos de papel, dichos recubrimientos se fabrican añadiendo un cierto número de aditivos a las suspensiones acuosas de pigmentos y/o de cargas minerales. Se hace uso, en particular, de látex que actúan como aglutinantes, y de agentes de brillo óptico. Finalmente, es posible añadir a estas sustancias compuestos conocidos como "soportes" o "activadores" de abrillantadores ópticos, en el sentido de que desarrollen la actividad de dichos abrillantadores, mejorando de esta manera la blancura del producto final.

De esta manera, para activar el brillo óptico, un enfoque bien conocido es incorporar, en los recubrimientos de papel, un cierto número de compuestos tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico (PVA), carboximetilcelulosa (CMC), polivinilpirrolidona (PVP), caseína o almidón, que se describen en el documento "Optical Brightening of Coated Papers" (Allg. Papier-Rundschau, Nov. 5, 1982, No. 44, p. 1242.). Análogamente, el documento "Effect of Polyethylene Glycols on the Properties of Coating Colors and Coating Quality" (Wochbl. Papierfabr., Feb. 15, 1978, Vol. 106, No. 3, pp. 109-112.) que enseña al experto en la materia cómo usar polietilenglicol como soporte para el brillo óptico en recubrimientos de papel.

30

El experto en la materia conoce también el documento JP 60 134096, que describe cómo recubrir papeles usando un recubrimiento de papel que contiene un aglutinante de látex basado en acrílico o en copolímero de estireno-butadieno, cargas tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, creta, talco, caolín o un compuesto estilbénico o de polietilenglicol. Esto potencia la blancura de los papeles. Finalmente, el experto en la materia conoce el documento EP 1 001 083, que describe una composición polimérica que contiene al menos un alcohol polivinílico y al menos un polímero soluble en agua, a pH neutro o alcalino, usado en recubrimientos de papel para mejorar la retención de agua y activar el brillo óptico del producto final.

35

Siguiendo su investigación con vistas a aumentar la activación del brillo óptico de los papeles, el solicitante ha descubierto sorprendentemente que el uso en métodos de molienda de pigmentos y/o cargas minerales, en métodos de dispersión de pigmentos y/o cargas minerales, en métodos de fabricación de cargas, en métodos de fabricación de recubrimientos de papel de un copolímero soluble en agua que tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, hace posible mejorar la activación del brillo óptico de los papeles, mejorando de esta manera la blancura del producto final.

45 D

De esta manera, el uso de acuerdo con la invención de un copolímero soluble en agua como activador del brillo óptico está caracterizado por que el copolímero tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado.

Más específicamente, el solicitante descubrió que la presencia en dicho copolímero de al menos un monómero de fórmula (I):

donde

(I)

$$R = \begin{bmatrix} R_1 & R_2 \\ O & D \\ D & D \end{bmatrix} R'$$

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,

- n representa un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,

- q representa un número entero igual a al menos 1 y tal que 5 ≤ (m+n+p)q ≤ 150,

- R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,

hizo posible desarrollar copolímeros que tienen al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, mejorando de esta manera la activación del brillo óptico de los papeles.

- 15 De esta manera, de acuerdo con la invención, dicho copolímero soluble en agua comprende:
 - a) al menos un monómero aniónico con una función carboxílico o dicarboxílico o fosfórico o fosfórico o sulfónico o una mezcla de las mismas,

(I)

b) al menos un monómero no iónico, consistiendo el monómero no iónico en al menos un monómero de fórmula (I):

donde

$$\begin{bmatrix} R_1 & R_2 \\ \hline O_m & O_n \end{bmatrix}_{p} R$$

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
- n representa un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- q representa un número entero igual a al menos 1 y tal que $5 \le (m+n+p)q \le 150$, y preferentemente tal que $15 \le (m+n+p)q \le 120$,
 - R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y preferentemente representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y aún más preferentemente un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o una mezcla de varios monómeros de fórmula (I),
- c) posiblemente, al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados, tales como N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y mezclas de los mismos, o al menos un monómero no soluble en agua, tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados, tales como N-[2-(dimetilamino) etil] metacrilato, o N-[2-(dimetilamino) etil] acrilato, vinílicos, tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y sus derivados, o al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario, tal como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o al menos un monómero organofluorado u organosililado, o una mezcla de varios de estos monómeros.
- d) posiblemente al menos un monómero que tiene al menos dos insaturaciones etilénicas a las que se hace referencia como el monómero de reticulación en el resto de la solicitud,

siendo el total de las proporciones de componentes a), b), c) y d) igual al 100%.

45

5

10

20

25

30

35

40

Dicho copolímero ocasiona una mejora en la activación del brillo óptico de los papeles.

Este objetivo se consigue gracias al uso de un copolímero soluble en agua que comprende:

- a) al menos un monómero aniónico etilénicamente insaturado con una función monocarboxílico o dicarboxílico o sulfónico o fosfórico o fosfónico o una mezcla de las mismas,
 - b) al menos un monómero no iónico de fórmula (I),
- c) posiblemente, al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados, tales como N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y mezclas de los mismas, o al menos un monómero no soluble en agua, tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados, tales como N-[2-(dimetilamino) etil] metacrilato, o N-[2-(dimetilamino) etil] acrilato, vinílicos, tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y sus derivados, o al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario, tal como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o al menos un monómero organofluorado u organosililado, o una mezcla de varios de estos monómeros,
- d) posiblemente, al menos un monómero de reticulación,

siendo el total de las proporciones de componentes a), b), c) y d) igual al 100%.

- El uso, de acuerdo con la invención, de un copolímero soluble en agua, que tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado que conduce a una mejora en la activación del brillo óptico de los papeles, está caracterizado por que dicho copolímero soluble en agua consiste en:
 - al menos un monómero aniónico etilénicamente insaturado que tiene una función monocarboxílico seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función monocarboxílico, tales como ácido acrílico o metacrílico o hemiésteres de diácidos, tales como monoésteres C₁ a C₄ de ácido maleico o itacónico, o mezclas de los mismos, o seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función dicarboxílico, tales como ácido crotónico, isocrotónico, cinnámico, itacónico, maleico, o anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como anhídrido maleico o seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función sulfónico, tales como acrilamido-metil-propano-sulfónico, metalilsulfonato sódico, ácido vinilsulfónico estirenosulfónico, o seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función fosfórico, tales como ácido vinilfosfórico, metacrilato fosfato de etilenglicol, metacrilato fosfato de propilenglicol, acrilato fosfato de etilenglicol, acrilato fosfato de propilenglicol y sus etoxilados o seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función fosfónico, tales como ácido vinilfosfónico, o mezclas de los mismos,
 - b) al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico de fórmula (I):

$$R = \begin{bmatrix} R_1 & R_2 \\ O & D \\ D & D \end{bmatrix} R'$$

donde

5

10

15

20

30

35

40

45

50

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
- n representa un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- q representa un número entero igual a al menos 1 y tal que $5 \le (m+n+p)q \le 150$, y preferentemente tal que $15 \le (m+n+p)q \le 120$,
 - R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo.
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como por ejemplo

acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y preferentemente representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y aún más preferentemente un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

o una mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) posiblemente, al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados, tales como N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y mezclas de los mismos, o al menos un monómero no soluble en agua, tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados, tales como N-[2-(dimetilamino) etil] metacrilato, o N-[2-(dimetilamino) etil] acrilato, vinílicos, tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y sus derivados, o al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario, tal como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o al menos un monómero organofluorado o al menos uno organosililado, seleccionado preferentemente entre moléculas de fórmula (IIa) o (IIb), con fórmula (IIa)

$$R_{3} = \begin{bmatrix} R_{4} & R_{5} & R_{8} & R_{10} & R_{11} & R_{12} & R_{12} & R_{12} & R_{12} & R_{13} & R_{14} & R_{15} & R_{$$

20 donde

5

10

15

25

30

35

40

45

50

- m_1 , p_1 , m_2 y p_2 representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
 - n₁ y n₂ representan un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- q_1 y q_2 representan un número entero igual a al menos 1 y tal que $0 \le (m_1+n_1+p_1)q_1 \le 150$ y $0 \le (m_2+n_2+p_2)q_2 \le 150$,
 - r representa un número tal que $1 \le r \le 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo de los vinílicos y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
 - R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6 , R_7 , R_8 y R_9 representan grupos alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos,
 - R₁₂ representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son grupos que pueden estar presentes, en cuyo caso representan un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

 $R - A - Si (OB)_3$

donde

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas.
- A es un grupo que puede estar presente, en cuyo caso representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono
- B representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4

átomos de carbono o una mezcla de varios de dichos monómeros,

d) posiblemente, al menos un monómero de reticulación seleccionado, aunque no

exclusivamente, entre el grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, alil éteres preparados a partir de polioles, tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa u otros, o seleccionado entre las moléculas de fórmula (III):

donde

- m_3 , p_3 , m_4 y p_4 representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,

- n₃ y n₄ representan un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,

- q_3 y q_4 representan un número entero igual a al menos 1 y tal que $0 \le (m_3+n_3+_{p3})q_3 \le 150$ y $0 \le (m_4+n_4+p_4)q_4 \le 150$,
 - r' representa un número tal que $1 \le r' \le 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo de los vinílicos y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ y R₂₁ representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16} , R_{17} , R_{18} y R_{19} representan grupos alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos,
- D y E son grupos que pueden estar presentes, en cuyo caso representan un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o una mezcla de varios de dichos monómeros,

25

5

10

15

20

siendo el total de las proporciones de componentes a), b), c) y d) igual al 100%.

Más particularmente, el uso del copolímero mencionado anteriormente está caracterizado por que dicho copolímero soluble en agua consiste, en términos de peso, en:

35

40

30

a) del 2% al 95%, y más particularmente del 5% al 90% de al menos un monómero aniónico etilénicamente insaturado que tiene una función monocarboxílico seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función monocarboxílico, tales como ácido acrílico o metacrílico o hemiésteres de diácidos, tales como monoésteres C₁ a C₄ de ácido maleico o itacónico, o mezclas de los mismos, o seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función dicarboxílico, tales como ácido crotónico, isocrotónico, cinnámico, itacónico, maleico, o anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como anhídrido maleico o seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función sulfónico, tales como ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, metalilsulfonato sódico, ácido vinilsulfónico y ácido estirenosulfónico o seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función fosfórico, tales como ácido vinilfosfórico, metacrilato fosfato de propilenglicol, acrilato fosfato de etilenglicol, acrilato fosfato de propilenglicol y sus etoxilados o seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen una función fosfato de propilenglicol, acrilato fosfato de etilenglicol, acrilato fosfato de propilenglicol, tales como ácido vinilfosfónico, o mezclas de los mismos,

45

b) del 2 al 95% y, más particularmente, del 5% al 90%, de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico de fórmula (I):

$$\begin{bmatrix} R_1 & & & \\ & & &$$

donde

5

10

15

20

25

30

35

40

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
- n representa un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- q representa un número entero igual a al menos 1 y tal que $5 \le (m+n+p)q \le 150$, y preferentemente tal que $15 \le (m+n+p)q \le 120$,
 - R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y preferentemente representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y aún más preferentemente un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o una mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) del 0% al 50% de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados, tales como N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y mezclas de los mismos, o al menos un monómero no soluble en agua, tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados, tales como N-[2-(dimetilamino) etil] metacrilato, o N-[2-(dimetilamino) etil] acrilato, vinilos tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y sus derivados, o al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario, tal como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o un monómero organofluorado o un monómero organosililado, seleccionado preferentemente entre las moléculas de fórmula (IIa) o (IIb),

con fórmula (IIa)

$$R_{3} = \begin{bmatrix} R_{4} & R_{5} & R_{6} & R_{8} & R_{10} & R_{11} & R_{12} & R_{1$$

donde

- m_1 , p_1 , m_2 y p_2 representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
 - n₁ y n₂ representan un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- q_1 y q_2 representan un número entero igual a al menos 1 y tal que $0 \le (m_1+n_1+p_1)q_1 \le 150$ y $0 \le (m_2+n_2+p_2)q_2 \le 150$,
 - r representa un número tal que $1 \le r \le 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o

vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,

- R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁ representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6 , R_7 , R_8 y R_9 representan grupos alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos,
 - R₁₂ representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son grupos que pueden estar presentes, en cuyo caso representan un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

R − A − Si (OB)₃

donde

5

10

15

20

25

35

40

45

50

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,

- A es un grupo que puede estar presente, en cuyo caso representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

B representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4

átomos de carbono,

o una mezcla de varios de dichos monómeros,

d) del 0% al 3% de al menos un monómero de reticulación seleccionado, aunque no exclusivamente, entre el grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, alil éteres preparados a partir de polioles, tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa u otros entre las moléculas de fórmula (III):

(III)

30 donde

- m_3 , p_3 , m_4 y p_4 representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,

- n₃ y n₄ representan un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero igual a al menos 1 y tal que $0 \le (m_3+n_3+p_3)q_3 \le 150$

$$R_{13} = \begin{bmatrix} R_{14} & R_{15} & R_{15} \\ Q_{m3} & Q_{n3} & Q_{n3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{16} & R_{18} \\ S_{i} - Q_{i} & S_{i} - E_{i} \\ R_{17} & R_{19} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{20} & R_{21} \\ Q_{m4} & Q_{n4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{21} & R_{21} \\ R_{13} & R_{13} \\ R_{14} & Q_{n4} \end{bmatrix}$$

 $y \ 0 \le (m_4 + n_4 + p_4)_{q4} \le 150,$

- r' representa un número tal que $1 \le r' \le 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico y al grupo de uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano y aliluretano, y al grupo de alil o vinil éteres, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ y R₂₁ representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉ representan grupos alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos,

- D y E son grupos que pueden estar presentes, en cuyo caso representan un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o una mezcla de varios de dichos monómeros,

siendo el total de las proporciones de componentes a), b), c) y d) igual al 100%.

El copolímero usado de acuerdo con la invención se obtiene por métodos de copolimerización por radicales en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en los disolventes apropiados, en presencia

ES 2 372 954 T3

en sistemas catalíticos y agentes de transferencia conocidos, o mediante métodos de polimerización por radicales controlados tales como el método conocido como Transferencia por Fragmentación por Adición Reversible (RAFT), el método conocido como Polimerización por Radicales por Transferencia de Átomos (ATRP), el método conocido como Polimerización Mediada por Nitróxido (NMP) o el método conocido como Polimerización por Radicales Libres Mediada por Cobaloxima.

Este copolímero obtenido en forma de ácido, y posiblemente destilado, puede estar también total o parcialmente neutralizado por uno o más agentes de neutralización que tienen una función de neutralización monovalente o una función de neutralización polivalente, tal como por ejemplo para la función monovalente aquellos seleccionados entre el grupo que consiste en cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, litio, amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como, por ejemplo, estearilamina, las etanolaminas (mono-, di- o trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, morfolina o, para la función polivalente aquellos seleccionados entre el grupo que consiste en cationes divalentes alcalinotérreos, en particular magnesio y calcio o cinc y de los cationes trivalentes, incluyendo en particular aluminio o ciertos cationes de mayor valencia. Cada agente de neutralización funciona entonces de acuerdo con las tasas de neutralización apropiadas para cada función de valencia.

De acuerdo con otra variante, el copolímero obtenido de la reacción de copolimerización, antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, puede tratarse y separarse en varias fases de acuerdo con métodos estadísticos o dinámicos conocidos por los expertos en la materia, mediante uno o más disolventes polares que pertenecen al grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, isobutanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos.

Una de las fases corresponde entonces al copolímero usado de acuerdo con la invención como agente cuyo papel es mejorar la activación del brillo óptico de los papeles.

La invención se refiere también a dicho copolímero que tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, mediante la cual es posible mejorar la activación del brillo óptico de los papeles, detergentes, telas y pinturas.

De esta manera, de acuerdo con la invención, el agente cuyo papel es mejorar la activación del brillo óptico está caracterizado porque es el copolímero soluble en agua mencionado anteriormente.

La viscosidad específica del copolímero está simbolizada por el símbolo η espe y se determina de la siguiente 35 manera.

Se toma una solución de polimerizado para obtener una solución correspondiente a 2,5 g de polímero seco neutralizado con sosa y 50 ml de agua desmineralizada. Después, usando un viscosímetro capilar con constante de Baune igual a 0,000105 colocado en un baño controlado por termostato a 25° C, se midió el tiempo de escurrido de un volumen dado de la solución mencionada anteriormente que contiene el copolímero, y el tiempo de escurrido del mismo volumen de agua desmineralizada sin dicho copolímero. Es posible entonces definir la viscosidad específica η espe gracias a la siguiente relación:

(tiempo de escurrido de la solución de polímero) - (tiempo de escurrido de agua desmineralizada)

η espe =

10

15

20

30

45

tiempo de escurrido de agua desmineralizada

El tubo capilar generalmente se selecciona de tal manera que el tiempo de escurrido del agua desmineralizada pura 50 es de aproximadamente 60 a 100 segundos, dando de esta manera unas mediciones de la viscosidad específica altamente precisas.

La invención se refiere también al método de dispersión que implementa dicho copolímero.

Este método de dispersión de acuerdo con la invención está caracterizado por que se hace uso de dicho copolímero y en particular que se hace uso del 0,5% al 5% en peso en seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos y más particularmente que se hace uso del 0,1% al 3% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

Este método de dispersión en suspensión acuosa de materiales minerales de acuerdo con la invención está caracterizado porque el material mineral se selecciona entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, óxido de titanio, blanco de satén o trihidróxido de aluminio, mica y la mezcla de estas cargas entre ellas, tal como mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio o mezclas con fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales, tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y consiste más particularmente en carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio natural seleccionado entre mármol, calcita, creta o mezclas de los mismos.

ES 2 372 954 T3

La invención se refiere también al método de molienda que implementa dicho copolímero. Este método de molienda en suspensión acuosa de materiales minerales de acuerdo con la invención está caracterizado por que se hace uso de dicho copolímero y en particular porque se hace uso del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos y, más particularmente, porque se hace uso del 0,1 al 3% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

Este método de molienda en suspensión acuosa de materiales minerales de acuerdo con la invención está caracterizado por que el material mineral se selecciona entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, óxido de titanio, blanco de satén o trihidróxido de aluminio, mica y las mezclas de estas cargas entre ellas, tales como mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín o mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio o mezclas con fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales, tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y consiste más particularmente en carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio natural seleccionado entre mármol, calcita, creta o mezclas de los mismos.

15 La invención se refiere también al método de fabricación de cargas que implementa dicho copolímero.

Este método de fabricación de cargas de acuerdo con la invención está caracterizado por que se hace uso de dicho copolímero y, en particular por que se hace uso del 0,05% al 5% en peso de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos y, más particularmente por que se hace uso del 0,1% al 1% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

La invención se refiere también al método de fabricación de recubrimientos de papel que implementa dicho copolímero

Este método de fabricación de recubrimientos de papel de acuerdo con la invención está caracterizado por que se hace uso de dicho copolímero y, en particular se hace uso del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos y, más particularmente porque se hace uso del 0,1% al 3% en peso de peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos. Las suspensiones acuosas de cargas y/o pigmentos, aún denominadas material mineral, dispersados y/o molidos y/o con aditivos del copolímero de acuerdo con la invención, se han caracterizado porque contienen dicho copolímero y más particularmente porque contienen del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, y aún más particularmente del 0,01% al 3,0% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

Están caracterizados también por que la carga y/o pigmento se selecciona entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, óxido de titanio, blanco de satén o trihidróxido de aluminio, mica y mezclas de estas cargas entre ellas, tales como mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio o mezclas con fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio o cualquier otra carga y/o pigmento normalmente implementado en la industria del papel y mezclas de los mismos.

Preferentemente, las suspensiones acuosas de materiales minerales de acuerdo con la invención están caracterizadas por que el material mineral es carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio natural seleccionado entre mármol, calcita, creta o mezclas de los mismos.

Las cargas de acuerdo con la invención están caracterizadas por que contienen dicho copolímero y más particularmente, porque contienen del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos y más particularmente aún del 0,1% al 1% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

Los recubrimientos de papel de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen dicho copolímero y más particularmente por que contienen del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente aún del 0,1% al 2% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

Los papeles fabricados y/o recubiertos de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen dicho copolímero.

Las composiciones textiles de acuerdo con la invención están caracterizadas por que contienen dicho copolímero.

Las composiciones detergentes de acuerdo con la invención están caracterizadas por que contienen dicho copolímero.

Las composiciones de pintura de acuerdo con la invención están caracterizadas por que contienen dicho copolímero.

El alcance e interés de la invención se percibirá mejor gracias a los siguientes ejemplos, que no son restrictivos.

65

45

50

10

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de dispersión de cargas minerales. Se refiere también al uso de suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos de papel para recubrir papeles. Este ejemplo se refiere también a las mediciones del brillo óptico y blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Más precisamente, el objetivo de este ejemplo es demostrar la eficacia de un copolímero soluble en agua de acuerdo con la invención, que contiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado, en comparación con los polímeros de la técnica anterior que carecen de esta función injertada.

10

15

En los ensayos correspondientes a este ejemplo, un primer paso es dispersar una suspensión de material mineral, de acuerdo con uno de los métodos conocidos por el experto en la materia.

La viscosidad BrookfieldTM de dichas suspensiones se determina de la siguiente manera.

La viscosidad BrookfieldTM de la suspensión se mide usando un viscosímetro BrookfieldTM modelo RVT, en el vaso de precipitados sin agitar, a una temperatura de 23 °C y dos velocidades de rotación de 10 y 100 rpm, con el huso apropiado. La lectura se toma después de 1 minuto de rotación. Esto da 2 mediciones de viscosidad BrookfieldTM

denominadas respectivamente μ₁₀ y μ₁₀₀.
 Habiendo dejado reposar esta muestra en el vaso de precipitados durante 8 días, la viscosidad BrookfieldTM de la suspensión se mide introduciendo el huso apropiado del viscosímetro BrookfieldTM modelo RVT en el vaso de precipitados sin agitar, a una temperatura de 23°C y a 2 velocidades de rotación de 10 y 100 rpm (μ₁₀ y μ₁₀₀). La lectura se toma después de 1 minuto de rotación (viscosidad BrookfieldTM antes de la agitación). Las mismas

mediciones de viscosidad BrookfieldTM (μ₁₀ y μ₁₀₀) se hacen también después de que el vaso de precipitados se haya agitado durante 5 minutos (viscosidad BrookfieldTM después de la agitación).

Dichas suspensiones se introducen después en la composición de los recubrimientos de papel.

En este ejemplo, cada uno de los recubrimientos de papel se prepara incorporando, para 100 partes en peso de pigmento seco de dicha suspensión molida de carbonato de calcio, 15 partes en peso seco de látex de estireno-butadieno, comercializado por DOW CHEMICAL con el nombre DL920TM y 1 parte en peso tal cual de abrillantador óptico comercializado por BAYER con el nombre Blancophor PTM.

La viscosidad inicial de dichos recubrimientos de papel puede determinarse usando el mismo método que el aplicado a suspensiones acuosas de material mineral.

Dichos recubrimientos de papel se usan para recubrir hojas de cartón de soporte fabricadas por CASCADES LA ROCHETTE, cuya blancura está caracterizada por los parámetros R _{457 + UV}, R _{457 - UV}, ΔUV y W(CIE), respectivamente, iguales a 70,3 – 70,0 – 0,3 y 49,4. Cada ensayo de recubrimiento usa una hoja de 21 x 29,7 cm de cartón, con un peso específico de 223 g/m², que está recubierta con el recubrimiento de papel a ensayar. Dicho recubrimiento se realiza usando un recubridor de laboratorio con rodillos intercambiables comercializados por ERICHSEN con el nombre Mod. KCC 202[™]. Cada hoja de cartón se recubre entonces con 21 g/m² y después se seca en un horno no ventilado durante 5 minutos a 50 °C.

45 Ensayo Nº 1

40

50

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0,75% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral de un copolímero de acuerdo con la técnica anterior para dispersar una suspensión de carbonato de calcio, de la cual el 75% en peso de las partículas tienen un diámetro de menos de 1 μ m, determinado usando un analizador de tamaño de grano SedigraphTM 5100, que tiene un contenido de materia seca del 72%.

Dicho copolímero consiste (en peso) en 70% de ácido acrílico y 30% de anhídrido maleico. Tiene una viscosidad específica de 1,4 y se neutraliza mediante sosa.

55 Ensayo Nº 2

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,75% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral de un copolímero de acuerdo con la invención para dispersar una suspensión de carbonato de calcio, de la cual el 75% en peso de las partículas tienen un diámetro de menos de 1 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph™ 5100, que tiene un contenido de materia seca del 72%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,2, se neutraliza mediante potasa y consiste en:

- a) 13,5% de ácido acrílico y 3,5% de ácido metacrílico
- b) 83% de un monómero de fórmula (I) en la que: R₁ representa hidrógeno

 R_2 representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q=45

5

10

Para los ensayos N° 1 y 2, el contenido de materia seca de los recubrimientos de papel, su pH y las viscosidades BrookfieldTM se determinan a 10 y 100 rpm (μ_{10} y μ_{100}).

Finalmente, los parámetros R $_{457+UV}$ y R $_{457-UV}$ se miden para cartones recubiertos usando las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia $\Delta UV = R$ $_{457+UV} - R$ $_{457-UV}$, y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Los resultados correspondientes a los ensayos Nº 1 y 2 se resumen en la Tabla I.

15

| | | | T | ABLA I | | | | | |
|------------------------------------|----|--------------------------------|-------------|----------|--------|-------------------------|-----------------------|-------------|----------|
| Ensayos | 3 | Característic | as de los r | ecubrimi | ientos | Blancu | ra de los ca | artones rec | ubiertos |
| | | | de papel | | | | | | |
| Técnica anterior / Invención | N° | Contenido de Sólidos (%) | pН | μ10 | μ100 | R ₄₅₇ +UV | R ₄₅₇ - UV | ΔUV | W (CIE) |
| Técnica anterior | 1 | 64,8 | 8,1 | 1780 | 325 | 88,9 | 83,7 | 5,2 | 92,4 |
| Invención | 2 | 65,1 | 8,1 | 5360 | 860 | 91,6 | 82,9 | 8,7 | 103,9 |

La Tabla I muestra que el uso del copolímero de acuerdo con la invención que contiene una función metacrilato de metoxipolietilenglicol injertada, de peso molecular 2000, como se indica en el ensayo Nº 2 a través de la descripción del monómero b), supone una mejora significativa a la activación del brillo óptico y la blancura de los cartones recubiertos.

Adicionalmente, se observa que las viscosidades BrookfieldTM de los recubrimientos de papel obtenidos de acuerdo con la invención son compatibles con la aplicación industrial normal.

Ejemplo 2

25

20

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de molienda de carga mineral. Se refiere también al uso de suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos de papel para recubrir papeles. Este ejemplo se refiere también a las mediciones del brillo óptico y blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, el objetivo de este ejemplo es ilustrar la influencia de la tasa de monómero b) sobre la blancura de los papeles recubiertos.

En los ensayos correspondientes a este ejemplo, el primer paso es moler una suspensión de material mineral, de acuerdo con el siguiente método.

35

30

- Se hace uso de una amoladora de cilindro fijo de tipo Dyno-Mill™ con impulsor rotatorio, consistiendo el cuerpo de la amoladora en perlas basadas en zirconio con un diámetro entre 0,6 y 1 milímetro
- El volumen total ocupado por el cuerpo de la amoladora es de 1000 centímetros cúbicos, mientras que su masa es de 2700 g.

40

- La cámara de molienda tiene un volumen de 1400 centímetros cúbicos.
- La velocidad circunferencial de la amoladora es de 10 metros por segundo.
- La suspensión de pigmento se recicla a una velocidad de 40 litros por hora.
- La salida del Dyno-Mill™ está equipada con un separador con una finura de 200 μm, mediante el cual es posible separar la suspensión resultante de la molienda y el cuerpo de la amoladora.

45

La temperatura durante el ensayo de molienda se mantiene a aproximadamente 60 °C.

La granulometría de dichas suspensiones se determina de la siguiente manera.

50 U

Una hora después de completarse la molienda, una muestra de suspensión pigmentada, cuya granulometría (expresada en % en peso de partículas menores de 2 micrómetros) se mide usando una analizador del tamaño de partículas Sedigraph™ 5100, se recupera en un vaso de precipitados.

La viscosidad BrookfieldTM de dichas suspensiones se determina de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1. Dichas suspensiones se introducen entonces en la composición de los recubrimientos de papel.

En este ejemplo, cada uno de los recubrimientos de papel se preparara incorporando, para 100 partes en peso de pigmento seco de dicha suspensión molida de carbonato de calcio, 10 partes en peso seco de látex de estireno-butadieno, comercializado por DOW CHEMICAL con el nombre DL950TM, y 1 parte en peso tal cual del abrillantador óptico comercializado por BAYER con el nombre Blancophor PTM.

Dichos recubrimientos de papel se usan para recubrir láminas de papel pre-recubiertas. Su blancura está caracterizada por los parámetros R _{457 + UV}, R _{457 - UV}, ΔUV y W(CIE), respectivamente iguales a 88,4 – 85,8 – 2,6 y 89,5.

Cada ensayo de recubrimiento usa una hoja de 21 x 29,7 cm, con un peso específico de 96 g/m², que está recubierta con el recubrimiento de papel a ensayar. Dicho recubrimiento se realiza usando un recubridor de laboratorio con rodillos intercambiables, comercializado por ERICHSEN con el nombre Mod. KCC 202™. Cada hoja de papel se recubre de esta manera a 15 g/m² y después se seca en un horno no aireado durante 5 minutos a 50°C. Ensayo N° 3

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Este homopolímero de ácido acrílico tiene una viscosidad específica de 0,64 y se neutraliza mediante hidróxidos de calcio y sodio.

Ensayo Nº 4

15

35

40

50

55

30 Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 89,8% de ácido acrílico y 0,2% de ácido metacrílico
- b) 10% de un monómero de fórmula (I), en la que:

 R_1 representa hidrógeno R_2 representa hidrógeno R_3 representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 113

45 Ensayo Nº 5

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,01, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 79,6% de ácido acrílico y 0,4% de ácido metacrílico
- b) 20% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 113

Ensayo Nº 6

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08, se neutraliza con sosa y consiste en:

10

15

- a) 69,5% de ácido acrílico y 0,5% de ácido metacrílico
- b) 30% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

Ensayo Nº 7

20 Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

25

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,56, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 8,5% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico
- b) 90% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R1 representa hidrógeno R2 representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

35

40

60

30

Ensayo Nº 8

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 1% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho homopolímero de ácido acrílico tiene una viscosidad específica de 0,64 y se neutraliza mediante hidróxidos de calcio y sodio.

Ensayo Nº 9

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 1% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

- 55 Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 0,64, se neutraliza con sosa y consiste en:
 - a) 94,5% de ácido acrílico y 0,5% de ácido metacrílico
 - b) 5% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

Para todos los ensayos 3 a 9, el contenido de materia seca de las suspensiones de material mineral, su pH, su granulometría caracterizada por el porcentaje en peso de partículas menores de 1 y 2 μ m, sus viscosidades BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ ₁₀₀ y μ ₁₀₀) determinadas a t = 0 y después a t = 8 días, se determinan antes y después

ES 2 372 954 T3

de la agitación.

Finalmente los parámetros R $_{457+UV}$ y R $_{457-UV}$ se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia $\Delta UV = R$ $_{457+UV} - R$ $_{457-UV}$ y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes a los ensayos N° 3 a 9 se resumen en la tabla II.

| ا | | 2,101,000 | | 2000 | - | | TABLA II | | 7 | | 000 | 1000 | 000 | | 200 | | |
|---|------------------------------------|---|--------|--------------------------------|------------|---------------------|-----------|--|---------------------------|--|---|---|---|---------------------|--------------|------|------------|
| • | Ensayos | Composicion de polímero | η espe | Contenido de sólidos (%) | L Q | i amano de grano | 00 de | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=0 | dades ield™) a t=0 | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días antes de l agitación | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días antes de la agitación | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días después de la agitación | dades ield™) a t=8 spués itación | | Biancura | on a | |
| Š | Técnica anterior / Invención | | | | | %<2 µm | %<1 µm | µ 10 | µ 100 | µ10 | µ100 | µ 10 | µ 100 | R 457 +UV | R 457 | ∆U ∆ | W (CIE) |
| 3 | Técnica anterior | 100% AA | 0,64 | 2,57 | 9,5 | 86,8 | 60,5 | 510 | 200 | 3000 | 800 | 470 | 190 | 91,4 | 85,2 | 6,2 | 95,5 |
| 4 | Invención | 89,8% AA 0,2% AMA 10% M MePEG5000 | 1,08 | 6'52 | 6,6 | 82,9 | 53,3 | 350 | 170 | 2510 | 640 | 450 | 200 | 92,8 | 85,2 | 9,2 | 97,4 |
| 5 | Invención | 79,6% AA 0,4% AMA 20% M MePEG5000 | 1,01 | 76,2 | 8,6 | 90,1 | 60,5 | 1710 | 610 | 20400 | 2720 | 2110 | 700 | 93,1 | 85,1 | 8 | 98,4 |
| 9 | Invención | 69,5% AA 0,5% AMA 30% M MePEG5000 | 1,08 | 75,3 | 6,6 | 85,7 | 55,5 | 1080 | 410 | 9560 | 1760 | 1170 | 430 | 93,4 | 84,9 | 8,5 | 100,2 |
| 7 | Invención | 8,5% AA 1,5% AMA 90% M MePEG5000 | 1,56 | 75,4 | 8,4 | 76,1 | 44,8 | 1880 | 740 | 2000 | 2020 | 1660 | 069 | 92,8 | 85,5 | 7,3 | 101,2 |
| 8 | Técnica anterior | 100% AA | 0,64 | 8'92 | 9,6 | 90,4 | 61,3 | 320 | 110 | 1210 | 510 | 400 | 130 | 91,2 | 85,4 | 5,8 | 95,4 |
| 6 | Invención | 94,5% AA 0,5% AMA 5% M MePEG5000 | 96'0 | 6'52 | 9,4 | 89,3 | 58,8 | 540 | 220 | 4440 | 1110 | 062 | 340 | 93,2 | 85,3 | 6,7 | 086 |

AA designa: AMA designa: M MePEG5000 designa:

ácido acrílico ácido metacrílico metacrilato de metoxipoletilenglicol con un peso molecular de 5000

ES 2 372 954 T3

La Tabla II muestra que los copolímeros de acuerdo con la invención, usados en un método de molienda de carga mineral, hacen posible mejorar significativamente la activación del brillo óptico de los papeles recubiertos, y supone una mejora significativa para su blancura, independientemente de la tasa de monómero b) como se describe en los ensayos Nº 4, 5, 6, 7 y 9.

Además, estos resultados demuestran también que los copolímeros de acuerdo con la invención hacen posible obtener suspensiones de cargas minerales que pueden manipularse después del almacenamiento sin agitación.

Ejemplo 3

5

10

15

30

35

45

50

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de molienda de cargas minerales. Se refiere también al uso de suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos para recubrir papeles. Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y de la blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, el obietivo de este ejemplo es ilustrar la influencia de la longitud de la cadena de alcoxi polialquilenglicol injertado (es decir, el valor de (m+n+p) en la fórmula (I) que entra en la descripción del monómero b), y la influencia de la naturaleza química de la molécula que injerta dicho grupo alcoxi polialquilenglicol a la cadena principal del polímero.

En este ejemplo, el primer paso es moler las suspensiones de material mineral como para el método descrito para el ejemplo 2. Su granulometría y su viscosidad BrookfieldTM se determinan como para los métodos descritos para el 20 ejemplo 2. Dichas suspensiones se introducen después en la composición de los recubrimientos de papel formulados como para el método descrito para el ejemplo 2. Finalmente, dichos recubrimientos de papel se usan para recubrir hojas de papel como para el método descrito para el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pre-recubiertas de 21 x 29,7 cm, con un peso específico de 96 g/m². Su blancura está caracterizada por los parámetros R _{457 + UV}, R _{457 - UV}, ΔUV y W(CIE), respectivamente, iguales a 88,4 – 25 85,8 - 2,6 y 89y5.

Ensayo Nº 10

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0.65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Este homopolímero de ácido acrílico tiene una viscosidad específica de 0.64 y se neutraliza mediante hidróxidos de calcio y sodio.

40 Ensayo Nº 11

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph[™] 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 0,84, se neutraliza con sosa y consiste en:

18% de ácido metacrílico

82% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con(m+n+p)q = 8

Ensayo Nº 12

60 Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph[™] 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%. 65

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 0,78, se neutraliza con sosa y consiste en:

19

- a) 8,3% de ácido acrílico y 8,7% de ácido metacrílico
- b) 83% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 17

Ensayo Nº 13

10

5

15

20

25

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,47, se neutraliza con sosa y consiste en:

a) 17% de ácido acrílico

b) 77,6% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacriluretano, un producto de la reacción de metacrilato de etilenglicol y tolueno diisocianato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

c) 5,4% de acrilato de etilo

Ensayo Nº 14

30

35

40

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 3,66, se neutraliza con sosa y consiste en:

a) 10% de ácido acrílico

h) 00% do un manámar

90% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo 3 isopropenil α , α dimetilbencil uretano

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

45

50

Para todos los ensayos 10 a 14, el contenido de materia seca de las suspensiones de material mineral, su pH, su granulometría identificada por el porcentaje en peso de partículas menores de 1 y 2 μ m, sus viscosidades BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ_{10} y μ_{100}) determinadas a t = 0 y después a t = 8 días, se determinaron antes y después de la agitación. Finalmente los parámetros R $_{457 + UV}$ and R $_{457 - UV}$ se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia $\Delta UV = R$ $_{457 + UV} - R$ $_{457 - UV}$, y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes a los ensayos Nº 10 a 14 se resumen en la Tabla III.

| | | | | | | | | _ | | | _ | | | | | | | |
|-----------|---|----------------------------|--------------|-------------------------|---------|----------|-----------|----------------|-----------|----------|----------------|-----------|-----------------|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|
| | | | Μ | (CIE) | 2'96 | | 110,9 | | 109,5 | | | 112,6 | | | | 109,0 | | |
| | cura | | ∆U ∇ | | 6,5 | | 7 | | 10,6 | | | 11,1 | | | | 2,6 | | |
| | Blancura | | R 457 A UV | -UV | 84,9 | | 85,5 | | 85,0 | | | 85,0 | | | | 85,3 | | |
| | | | R 457 | +UV | 91,4 | | 96,5 | | 9'56 | | | 1,96 | | | | 0'26 | | |
| | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=8 | s antes de la agitación | JU100 | | 130 | | 890 | | 160 | | | 280 | | | | 740 | | |
| | Viscosidades Viscosidades Brookfield™ Brookfield™ (mPa.s) a t=8 (mPa.s) a t=8 | alas alli agita | 01 /l | | 330 | | 7540 | | 220 | | | 069 | | | | 2960 | | |
| | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=8 | s antes de la agitación | JH100 | | 320 | | 2030 | | 460 | | | 820 | | | | 1500 | | |
| | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=8 | ulas allı agita | µ 10 | | 029 | | 18750 | | 1440 | | | 3800 | | | | 12300 | | |
| | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=0 | | µ 100 | | 140 | | 290 | | 150 | | | 190 | | | | 460 | | |
| | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=0 | | JH10 | | 400 | | 390 | | 190 | | | 300 | | | | 1630 | | |
| ⊩ A | Tamaño de grano | | %<2 %<1 | шп | 37 | | 35,4 | | 32,7 | | | 36,9 | | | | 33,5 | | |
| TABLA III | Tan de g | | %<2 | µт | 60,2 | | 60,4 | | 60,5 | | | 63,4 | | | | 9'09 | | |
| | Нф | | | | 9,4 | | 80, | | 9,0 | | | 6,3 | | | | 9,8 | | |
| | Contenido de Sólidos (%) | | | | 0'92 | | 75,3 | | 75,9 | | | 75,7 | | | | 75,3 | | |
| | edse L | | | | 0,64 | | 0,84 | | 0,78 | | | 1,47 | | | | 3,66 | | |
| | Composición De | | polímero | | 100% AA | | 18% AMA | 82% M MePEG350 | 8,3% AA | 8,7% AMA | 83% M MePEG750 | 17% AA | 77,6% MAEG-TDI- | MePEG5000 | 5,4% AE | 10% AA | 90% IDMBI | MePEG5000 |
| | Ensayos | | Técnica | anterior / Invención | Técnica | anterior | Invención | | Invención | | | Invención | | | | Invención | | |
| | ш | | ۰N | | 10 | | 7 | | 12 | | | 13 | | | | 14 | | |
| | | | | | | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | _ | _ |

ácido acrílico

AMA designa: AE designa:

ácido metacrílico

acrilato de etilo

metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de 350 metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de 750 metacrilato de metoxipolietilenglicol con un producto de reacción de metacrilato de etilenglicol y diisocianato tolueno y de metoxi polietilenglicol con un peso molecular de 5000 el producto de metoxipolietilenglicol de peso molecular 5000 con 3 isopropenil α , α dimetilbencil isocianato M MePEG350 designa: M MePEG750 designa: MAEG-TDI-MePEG5000 designa:

IDMBI MePEG5000 designa:

La Tabla III muestra que los copolímeros de acuerdo con la invención, usados en un método de molienda de carga mineral, suponen una mejora significativa para la activación del brillo óptico de los papeles recubiertos y para su blancura, por las diferentes naturalezas del monómero b) que contiene el grupo alcoxi polialquilenglicol, por un lado, y por otro lado, por un valor de (m+n+p)q entre 5 y 150, en la definición del monómero b) como se describe mediante la fórmula (I).

Además, estos resultados demuestran también que los copolímeros de acuerdo con la invención hacen posible obtener suspensiones de cargas minerales que pueden manipularse después del almacenamiento sin agitación.

10 Ejemplo 4

15

30

35

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de molienda de carga mineral. Se refiere también al uso de las suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos de papel para recubrir papeles.

Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y la blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, el obietivo de este ejemplo es ilustrar la influencia de la naturaleza del monómero seleccionado ente los componentes c) y d) del copolímero de acuerdo con la invención.

En este ejemplo, el primer paso es moler suspensiones de material mineral como para el método descrito para el ejemplo 2. Su granulometría y su viscosidad BrookfieldTM están determinadas como para los métodos descritos para 20 el ejemplo 2. Dichas suspensiones se introducen después en la composición de recubrimientos de papel formuladas como para el método descrito para el ejemplo 2. Finalmente, dichos recubrimientos de papel se usan para recubrir hojas de papel como para el método descrito para el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pre-recubiertas de 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m². Su blancura 25 está caracterizada por los parámetros R 457 + UV, R 457 - UV, Δ UV y W(CIE), respectivamente, iguales a 88,4 - 85,8 -2,6 y 89,5.

Ensayo Nº 15

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Este homopolímero de ácido acrílico tiene una viscosidad específica de 0.64 y se neutraliza mediante hidróxidos de calcio y sodio.

40 Ensayo Nº 16

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph[™] 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 2,74, se neutraliza con sosa y consiste en:

- 11,8% de ácido acrílico y 16% de ácido metacrílico
- 69,2% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 113

3% de un monómero de fórmula (IIb) en la que R representa el grupo vinilo

B representa el radical etilo

Ensayo Nº 17

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de

22

50

45

55

60

materia seca del 76%.

5

10

15

30

35

40

45

50

55

60

65

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 2,88, se neutraliza con sosa y consiste en:

- 11,8% de ácido acrílico y 16% de ácido metacrílico
- 69,2% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113 3% de un monómero de fórmula (IIb) en la que

R representa el grupo metacrilato

A representa la cadena de propilo

B representa el radical metilo

Ensayo Nº 18

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La 20 suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

- 25 Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 3,52, se neutraliza con sosa y consiste en:
 - 11,8% de ácido acrílico y 16% de ácido metacrílico
 - 69,2% de un monómero de fórmula (I), en la que:

representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

3% de un monómero de fórmula (IIb) en la que

R representa el grupo metacrilato

A representa la cadena de propilo

B representa el radical metilo

Ensayo Nº 19

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph[™] 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,99, se neutraliza con sosa y consiste en:

- 11,8% de ácido acrílico y 16% de ácido metacrílico
- 69,2% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

3% de un monómero de fórmula (IIb) en la que

R representa el grupo metacrilato

A representa la cadena de propilo

B representa el radical metilo

Ensayo Nº 20

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph[™] 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 2,74, se neutraliza con sosa y consiste en:

a) 11,8% de ácido acrílico y 16% de ácido metacrílico

b) 69,2% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

 3% de 2 perfluoro alquil etil acrilato que consiste en una unidad que contiene 21 átomos de fluor y 10 átomos de carbono

15 Ensayo Nº 21

5

10

20

25

30

35

45

50

55

60

65

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 2,78, se neutraliza con sosa y consiste en:

a) 11,8% de ácido acrílico y 16% de ácido metacrílico

b) 68,9% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

y 3% de un monómero de fórmula (I), en la que

R₁ representa el radical metilo

R₂ representa hidrógeno

con (m+n+p)q = 32

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical butilo

d) 0,3% de dimetacrilato de etilenglicol.

40 Ensayo Nº 22

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,70% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 2,80, se neutraliza con sosa y consiste en:

a) 11,8% de ácido acrílico y 16% de ácido metacrílico

b) 68,9% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

y 3% de un monómero de fórmula (I), en la que

R₁ representa el radical metilo

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilamido

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 22

d) 0,3% de un monómero de fórmula (III) en la que:

R₁₃ representa el radical metacrilato de propilo

 R_{16} , R_{17} , R_{18} y R_{19} representan el grupo metilo

D y E no están presentes

ES 2 372 954 T3

$$m3 = n3 = p3 = m4 = n4 = p4 = 0$$
 r' = 14

10

Para todos los ensayos 15 a 22, el contenido de materia seca de las suspensiones de material mineral, su pH, su granulometría caracterizada por el porcentaje en peso de partículas menores de 1 y 2 μ m, sus viscosidades BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ_{10} y μ_{100}) determinadas a t = 0 y después a t = 8 días se determinaron antes y después de la agitación. Finalmente los parámetros R $_{457 + UV}$ y R $_{457 - UV}$ se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia Δ UV = R $_{457 + UV}$ - R $_{457 - UV}$, y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes a los ensayos Nº 15 a 22 se resumen en la tabla IV.

107,6 107,3 107,1 107,1 S ≤ 107 63 V ∆ 9,6 9,6 9,4 9,4 9,4 Blancura ဖ **R** 457 85,4 85,4 85,2 85,6 85,4 85,0 ⋛ 94,8 **R** 457 94,8 95,0 94,8 91,1 ≩ 92 de la agitación días después Viscosidades (mPa.s) a t=8 **H**100 570 380 420 430 610 Brookfield™ 40 1670 1120 1340 1960 310 卢 940 días antes de la Viscosidades 2030 1340 1850 1430 1900 (mPa.s) a t=8 Brookfield™ **µ**100 360 agitación 14880 16000 13980 8480 8080 1000 Ή Brookfield™ (mPa.s) a t=0 Viscosidades 260 320 290 089 **J**100 260 150 TABLA IV 2390 1930 810 1890 750 护 390 47,8 pH Tamaño de 59,6 45,3 48,3 46,1 44,1 % ₽ 80,5 %<2 µm 79,1 78,3 75,8 81,1 90,1 9,1 و 3,3 9,3 9,0 0,0 9,7 Contenido de sólidos 76,0 76,5 75,3 76,2 75,4 76,1 8 η espe 2,74 2,74 2,88 3,52 1,99 0,64 3% of 2-etil perfluoro alquil 69,2% M MePEG 5000 69,2% M MePEG 5000 3% 3-metacriloxi propil 72,2% M MePEG 5000 3% 3-metacriloxipropil 69,2% M MePEG 5000 69,2% M MePEG 5000 3% 3-metacriloxipropil 3% viniltrietoxi silano 11,8% AA 16% AMA Composición trimetil silano trimetilsilano trimetilsilano polímero 100% AA acrilato qe Invención Invención Invención Invención anterior/ Ténica Invención Invención Técnica anterior Ensayos 20 9 1 8 9 5

AA designa: ácido acrílico AMA designa: ácido metacrílico

M MePEG5000 designa: metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de 5000

| ı | | | 4 | Ω | 1 |
|------------------|---|------------------------------------|---|---|----------------|
| | | (CIE) | 104,4 | 106,5 | |
| | Blancura | R 457 A UV | 8, 4 | 9,1 | |
| | Blan | | 85,4 | 85,4 | |
| | | R 457 +UV | 93,8 | 94,5 | |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días después de la agitación | µ 100 | 1020 | 580 | |
| | Visco Brook (mPa.s días de | L 10 | 4160 | 1760 | |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días antes de la agitación | µ 100 | 2210 | 1840 | |
| | Visco Brook (mPa.s días ant agita | L 10 | 15560 | 11520 | |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=0 | µ 100 | 820 | 570 | |
| (cont.) | Visco Brook (mPa.s | L 10 | 3460 | 1980 | ácido acrílico |
| TABLA IV (cont.) | ño de ino | %<2 %<1 µm µm | 49,9 | 46,5 | ácido |
| TAE | Tamaño de grano | %<2 µm | 82,6 | 78,6 | |
| | Н | | 9,2 | 9,4 | |
| | Contenido de sólidos (%) | | 76,3 | 76,4 | |
| | n esbe | | 2,78 | 2,80 | 1 |
| | Composición De | polímero | 11,8% AA 16% AMA 68,9% M MePEG 5000 3% de butoxi metraclitato 16 OE 16 OP 1700 0,3% dimetacrilato de etilenglicol | 11,8% AA 16% AMA 68,9% M MePEG 5000 3% de metoxi metacrilamido OE 19 OP3 0,3% dimetacrilato de siloxano con un peso molecular de 1100 | na: |
| | Ensayos | Técnica anterior / Invención | Invención | Invención | AA designa: |
| | Ш | ŝ | 21 | 22 | |

ensayo 2 el monómero d) del copolímero de acuerdo con la invención como se describe en el ensayo 2. ácido metacrílico metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de 5000 el monómero b) del copolímero de acuerdo con la invención como se describe en el ensayo 2 el monómero b) del copolímero de acuerdo con la invención como se describe en el ácido acrílico AMA designa: M MePEG5000 designa: butoxi metacrilato 16 OE 16 OP 1700 designa: metoxi metacrilamido OE 19 OP3 designa:

dimetacrilato de siloxano con un peso molecular de 1100 designa:

La Tabla IV muestra que los copolímeros de acuerdo con la invención, usados en un método de molienda de carga mineral, suponen una mejora significativa para el brillo óptico de los papeles recubiertos y para su blancura, para los diferentes monómeros c) o d) del copolímero de acuerdo con la invención.

5 Además, estos resultados demuestran también que los copolímeros de acuerdo con la invención hacen posible obtener suspensiones de cargas minerales que pueden manipularse después del almacenamiento sin agitación.

Eiemplo 5

20

25

30

35

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de molienda de cargas minerales. Se refiere también al uso de las suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos de papel para recubrir papeles. Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y de la blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, el objetivo de este ejemplo es ilustrar la influencia de la viscosidad específica del copolímero de acuerdo con la invención, a una composición monomérica constante.

En este ejemplo, el primer paso es moler suspensiones del material mineral, para el método descrito para el ejemplo 2. Su granulometría y su viscosidad BrookfieldTM se determinan como para los métodos descritos para el ejemplo 2. Dichas suspensiones se introducen después en la composición de los recubrimientos de papel formulados como para el método descrito para el ejemplo 2. Finalmente, dichos recubrimientos de papel se usan para recubrir hojas de papel como para el método descrito para el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pre-recubiertas de 21 x 29,7 cm, con un peso específico de 96 g/m². Su blancura está caracterizada por los parámetros R _{457 + UV}, R _{457 - UV}, ΔUV y W(CIE), respectivamente, iguales a 88,4 - 85,8 - 2,6 y 89,5.

Para los ensayos 23 a 28, la composición en peso del copolímero de acuerdo con la invención es constante e igual a:

- a) 18,6% de ácido acrílico y 1,4% de ácido metacrílico
- b) 80% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno
R₂ representa hidrógeno
R representa el grupo metacrilato
R' representa el radical metilo
con (m+n+p)q = 113

Ensavo Nº 23

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

45 Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 0,77 se neutraliza con sosa.

Ensayo Nº 24

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

55 Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,00 se neutraliza con sosa.

Ensavo Nº 25

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

65 Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,40 se neutraliza con sosa.

Ensayo Nº 26

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 2,72 se neutraliza con sosa.

10

Ensavo Nº 27

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 4,79 se neutraliza con sosa.

20

Ensayo Nº 28

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 7,85 se neutraliza con sosa.

30

Los copolímeros de acuerdo con la invención, como se describe en los ensayos 23 a 28, se compararon en este ejemplo con el polímero de la técnica anterior descrito en el ensayo Nº 10 del ejemplo 3.

Para todos los ensayos 23 a 28, el contenido de materia seca de las suspensiones de material mineral, su pH, su granulometría caracterizada por el porcentaje en peso de las partículas menores de 1 y 2 μ m, sus viscosidades BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ_{10} y μ_{100}) determinadas a t = 0 y después a t = 8 días se determinaron antes y después de la agitación. Finalmente los parámetros R $_{457 + UV}$ y R $_{457 - UV}$ se midieron para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia $\Delta UV = R$ $_{457 + UV} - R$ $_{457 - UV}$ y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

40

Todos los resultados correspondientes a los ensayos Nº 23 a 28 se resumen en la tabla V.

| de Polímero | edse | | _ | | | 10000 | | A 1900 | Viscosidades | Viscosidades | ממממ | | Diancura | cura | |
|----------------------------|---|---|---|---|---|---|--|--|--|--|---|---|--|--|--|
| Polímero | | de Sólidos | | grano | 2 | Brookfield™ (mDa c) a t=0 | ield™ \at=0 | Brookfield TM | field TM | Brookfield™ | field ^m | | | | |
| Polímero | | 8 | | | | (III) | | días antes de la aditación | es de la ción | días después de la aditación | spués itación | | | | |
| | | | | %<2 | %<1 | J110 | JH100 | JU10 | JH100 | h10 | µ 100 | R 457 | R 457 R 457 | ⊃ | 8 |
| | | | | Ĕ. | Ĕ | ı | | ı | | | | ۸n+ | Ą | > | (CIE) |
| 100% AA | 0,64 | 0,97 | 9,4 | 60,2 | 37 | 400 | 140 | 029 | 320 | 330 | 130 | 91,4 | 84,9 | 6,5 | 95,7 |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0,77 | 75,5 | 8,8 | 47,5 | 25,5 | 6380 | 1220 | 10800 | 2090 | 0899 | 1320 | 2'96 | 84,9 | | 113,8 |
| 18,6% AA | 1,00 | 75,0 | 9,1 | 59,4 | 34,4 | 160 | 140 | 1880 | 009 | 250 | 190 | 86,2 | 84,8 | 11,4 | 112,7 |
| | 1,40 | 75,2 | 9,2 | 65,3 | 37,9 | 270 | 160 | 1880 | 280 | 320 | 180 | 6'96 | 84,9 | 12 | 114,9 |
| 1,4% AMA | 2,72 | 75,4 | 9,4 | 57,2 | 30,4 | 810 | 310 | 5200 | 1150 | 066 | 350 | 6'96 | 84,8 | 12,1 | 115,1 |
| | 4,79 | 54,7 | 9,2 | 54,7 | 28,9 | 1270 | 360 | 8600 | 1220 | 066 | 330 | 8,76 | 6'28 | 11,4 | 114,7 |
| Invención 80% M Merecsouou | 7,85 | 75,5 | 2,6 | 52,6 | 27,4 | 380 | 190 | 4660 | 026 | 230 | 240 | 8,76 | 82'8 | 12 | 114,9 |
| | 18,6% AA 1,4% AMA 80% M MePEG5000 | 18,6% AA 1,4% AMA 80% M MePEG5000 | 18,6% AA 1,00 75,5 1,4% AMA 2,72 75,4 80% M MePEG5000 7,85 75,5 | 18,6% AA 1,00 75,5 1,4% AMA 2,72 75,4 80% M MePEG5000 7,85 75,5 | 18,6% AA 1,00 75,5 8,8 47,5 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 1,78 80% M MePEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 | 18,6% AA 1,00 75,5 8,8 47,5 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 1,78 80% M MePEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 | 18,6% AA 1,00 75,0 9,1 59,4 34,4 1,4% AMA 2,72 75,5 9,7 54,7 37,9 37,9 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 30,4 4,79 54,7 9,2 54,7 28,9 50,% M MePEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 27,4 | 18,6% AA 1,00 75,5 8,8 47,5 25,5 6380 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 30,4 810 4,79 54,7 9,2 54,7 28,9 1270 4,79 54,7 9,2 54,7 28,9 1270 1,85 75,5 9,7 52,6 27,4 380 | 18,6% AA 1,00 75,5 8,8 47,5 25,5 6380 1220 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 30,4 810 310 4,79 54,7 9,2 54,7 28,9 1270 360 80% M MePEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 27,4 380 190 | 18,6% AA 1,00 75,5 8,8 47,5 25,5 6380 1220 10800 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 30,4 810 310 5200 1,80 80% M MePEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 27,4 380 190 4660 | 18,6% AA 1,00 75,5 8,8 47,5 25,5 6380 1220 10800 2090 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 30,4 810 310 5200 1,150 1,20 1,150 80% M MePEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 27,4 380 190 4660 970 | 18,6% AA 1,00 75,0 9,1 59,4 34,4 160 140 1880 6680 250 1,4% AMA 2,72 75,5 9,2 65,3 37,9 270 160 1880 580 120 1,50 990 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 30,4 810 310 5200 1150 990 80% M MePEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 27,4 380 190 4660 970 530 | 18,6% AA 1,00 75,5 8,8 47,5 25,5 6380 1220 10800 2090 6680 1320 96,7 1,4% AMA 2,72 75,4 9,4 57,2 30,4 810 310 5200 1150 990 350 96,9 1,78 54,7 9,2 54,7 28,9 1270 360 8600 1220 990 330 97,3 80% M MePEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 27,4 380 190 4660 970 530 240 97,8 | 18,6% AA 1,00 75,0 9,1 59,4 34,4 160 140 1880 6680 1320 96,7 84,9 1,4% AMA 2,72 75,5 9,2 54,7 28,9 1270 360 8600 1720 990 330 97,8 85,8 85,8 80,8 MePEG5000 7,85 9,7 52,6 9,7 52,6 27,4 380 190 4660 970 530 240 97,8 85,8 | 18,6% AA 1,00 75,0 9,1 59,4 34,4 160 140 1880 600 250 190 96,2 84,8 11,4 14% AMA 2,72 75,4 9,7 52,6 30,4 810 310 8600 1220 990 350 96,9 84,9 12,1 80% MMPPEG5000 7,85 75,5 9,7 52,6 27,4 380 190 4660 970 530 240 97,8 85,8 12 |

AA designa: AMA designa: M MePEG5000 designa:

ácido acrílico ácido metacrílico metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de 5000

La Tabla V muestra que los copolímeros de acuerdo con la invención, usados en un método de molienda de cargas minerales, suponen una mejora significativa para la activación del brillo óptico de los papeles recubiertos y para su blancura, para un amplio intervalo de viscosidades específicas que varían de 0,5 a 8.

5 Además, estos resultados demuestran también que los copolímeros de acuerdo con la invención hacen posible obtener suspensiones de cargas minerales que pueden manipularse después del almacenamiento sin agitación.

Ejemplo 6

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de molienda de cargas minerales. Se refiere también al uso de las suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos de papel para recubrir papeles. Ese ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y de la blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, este ejemplo se ha designado para ilustrar la influencia de la composición monomérica de un copolímero de acuerdo con la invención, para una tasa constante de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular 5000.

En este ejemplo, el primer paso es moler suspensiones de material mineral como para el método descrito para el ejemplo 2. Su granulometría y su viscosidad BrookfieldTM se determinan como para los métodos descritos para el ejemplo 2. Dichas suspensiones se introducen después en la composición de los recubrimientos de papel formulados como para el método descrito para el ejemplo 2. Finalmente dichos recubrimientos de papel se usan para recubrir hojas de papel como para el método descrito para el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pre-recubiertas de 21 x 29,7 cm, con un peso específico de 96 g/m². Su blancura está caracterizada por los parámetros R 457 + UV, R 457 – UV, ΔUV y W(CIE), respectivamente, iguales a 88,4 – 85,8 – 2,6 y 89,5.

Ensayo Nº 29

20

25

30

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Este homopolímero de ácido acrílico tiene una viscosidad específica de 0,64 y se neutraliza mediante hidróxidos de calcio y sodio.

Ensavo Nº 30

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

- 45 Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,34, se neutraliza con sosa y consiste en:
 - a) 8,6% de ácido acrílico y 1,4% de ácido metacrílico
 - b) 80% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno
R₂ representa hidrógeno
R representa el grupo metacrilato
R' representa el radical metilo
con (m+n+p)q = 113

c) 10% de acrilamida

Ensayo Nº 31

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,24 se neutraliza con sosa y consiste en:

a) 8,6% de ácido acrílico, 1,4% de ácido metacrílico y 10% de ácido itacónico

31

50

55

60

b) 80% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 113

Ensayo Nº 32

10 Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,38, se neutraliza con sosa y consiste en:

- 8,6% de ácido acrílico, 1,4% de ácido metacrílico y 10% de metacrilato fosfato de etilenglicol
- 80% de un monómero de fórmula (I), en la que: b)

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 113

Ensayo Nº 33

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph[™] 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,24, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 8.6% de ácido acrílico, 1.4% de ácido metacrílico y 10% de ácido acrilamidometilpropano sulfónico
- 80% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R1 representa hidrógeno R2 representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 113

Ensayo Nº 34

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0.65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph[™] 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,92, se neutraliza con sosa y consiste en:

- 20% de ácido metacrílico
- 80% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 113

Los copolímeros de acuerdo con la invención, como se describe en los ensayos 30 a 33, se comparan en este ejemplo con el polímero de la técnica anterior descrito en el ensayo Nº 10 del ejemplo 3. El copolímero de acuerdo con la invención, como se describe en el ensayo Nº 34, se compara en este ejemplo con el polímero de la técnica anterior descrito en el ensayo Nº 29 de este ejemplo. De hecho, como puede verse en la tabla de valores correspondiente, se comparan los polímeros que hacen posible obtener suspensiones de material mineral de

32

5

15

20

25

30

35

40

50

45

55

60

ES 2 372 954 T3

granulometría similar.

Para todos los ensayos 30 a 34, el contenido de materia seca de las suspensiones de material mineral, su pH, su granulometría caracterizada por el porcentaje en peso de partículas menores de 1 y 2 μ m, sus viscosidades BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ ₁₀ y μ ₁₀₀) determinadas a t = 0 y después a t = 8 días se determinaron antes y después de la agitación.

Finalmente, los parámetros R $_{457 + UV}$ y R $_{457 - UV}$ se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia $\Delta UV = R$ $_{457 + UV} - R$ $_{457 - UV}$, y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes en los ensayos Nº 30 a 34 se resumen en la tabla VI.

| | | W (CIE) | 95,7 | 114,9 | 115,6 | 115,0 | 111,5 | 95,2 | 113,8 |
|----------|---|------------------------------------|---------------------|---|--|---|---|---------------------|----------------------------|
| | Blancura | ∆U ∆ | 6,5 | 12 | 12,5 | 12,2 | 12 | 6,0 | 11,3 |
| | Blan | R 457 -UV | 84,9 | 85,1 | 84,7 | 84,8 | 85,1 | 85,0 | 85,5 |
| | | R 457 +UV | 91,4 | 97,1 | 97,2 | 0,76 | 97,1 | 91,0 | 8,96 |
| | idades field™) a t=8 sspués jitación | µ 100 | 130 | 230 | 180 | 170 | 220 | 150 | 780 |
| | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días después de la agitación | JJ10 | 330 | 390 | 370 | 280 | 350 | 410 | 2920 |
| | idades ïeld™) a t=8 es de la ción | J100 | 320 | 720 | 570 | 420 | 610 | 009 | 2040 |
| | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días antes de la agitación | µ 10 | 029 | 2000 | 1320 | 1480 | 1380 | 2700 | 12900 |
| I | idades field™) a t=0 | JJ 100 | 140 | 170 | 150 | 170 | 180 | 180 | 450 |
| TABLA VI | Viscosidades Brookfield™ (mPa.s) a t=0 | µ 10 | 400 | 240 | 260 | 300 | 210 | 450 | 1220 |
| | ño de ino | %<1 µm | 37 | 35,9 | 34 | 31,8 | 31,6 | 20,0 | 48,7 |
| | Tamaño de grano | %<2 µm | 60,2 | 62,2 | 61,6 | 58,7 | 58,7 | 82,8 | 81,2 |
| | Нd | | 9,4 | 8,6 | 0'6 | 0,6 | 8,7 | 9,5 | 8,9 |
| | Contenido de Sólidos (%) | | 76,0 | 75,4 | 75,9 | 75,6 | 75,4 | 75,7 | 75,8 |
| | u u | | 0,64 | 1,34 | 1,24 | 1,38 | 1,24 | 0,64 | 1,92 |
| | Composición De | polímero | 100% AA | 8,6% AA 1,4% AMA 10% Acrilamida 80% M MePEG5000 | 8,6% AA 1,4% AMA 10% Ácido Itacónico 80% M MePEG5000 | 8,6% AA 1,4% AMA 10% MAEG Fosfato 80% M MePEG5000 | 8,6% AA 1,4% AMA 10% AMPS 80% M MePEG5000 | 100% AA | 20% AMA 80% M MePEG5000 |
| | Ensayos | Técnica anterior / Invención | Técnica anterior | Invención | Invención | Invención | Invención | Técnica anterior | Invención |
| | ш | Š | 10 | 30 | 31 | 32 | 33 | 29 | 34 |

AMA designa: MAEG fosfato designa: AMPS designa: M MePEG5000 designa: AA designa:

ácido acrílico ácido metacrílico metacrilato fosfato de etilenglicol ácido acrilamida metil sulfónico propano metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de 5000

La tabla VI muestra que los copolímeros de acuerdo con la invención, usados en un método de molienda de cargas minerales, suponen una mejora significativa a la activación del brillo óptico de los papeles recubiertos y a su blancura, para una tasa constante de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular de 5000, para una amplia variedad de composiciones monoméricas.

Además, estos resultados demuestran también que los copolímeros de acuerdo con la invención hacen posible obtener suspensiones de cargas minerales que puedan manipularse después del almacenamiento sin agitación.

Ejemplo 7

5

10

15

20

25

30

35

50

55

65

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de molienda de cargas minerales. Se refiere también al uso de las suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos de papel para recubrir papeles. Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico de la blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, el objetivo de este ejemplo es ilustrar la influencia de la tasa y la naturaleza de la neutralización del copolímero de acuerdo con la invención, a una composición monomérica constante.

En este ejemplo, el primer paso es moler suspensiones de material mineral como para el método descrito para el ejemplo 2. Su granulometría y su viscosidad BrookfieldTM se determinan como para los métodos descritos para el ejemplo 2. Dichas suspensiones se introducen después en la composición de recubrimientos de papel formulada como para el método descrito para el ejemplo 2. Finalmente, dichos recubrimientos de papel se usan para recubrir hojas de papel como para el método descrito para el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pigmentadas de 21 x 29,7 cm, con un peso específico de 96 g/m². Su blancura está caracterizada por los parámetros R 457 + UV, R 457 – UV, ΔUV y W(CIE), respectivamente, iguales a 90,9 - 83,8 -7,1 y 103 6

Para los ensayos 36 a 39 y 41 a 44, la composición del copolímero de acuerdo con la invención se fija, en términos de peso, a:

a) 11,8% de ácido acrílico y 16% de ácido metacrílico

b) 72,2% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 8

Ensayo Nº 35

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho homopolímero, que tiene una viscosidad específica de 0,64 cuando se neutraliza con sosa, se neutraliza mediante un sistema que consiste en moles de 70% de iones sodio y 30% de iones calcio para este ensayo.

Ensayo Nº 36

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Este copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08 cuando se neutraliza con sosa, está totalmente neutralizado mediante el ión potasio para este ensayo.

60 Ensayo Nº 37

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08 cuando se neutraliza con sosa, se neutraliza mediante un sistema que consiste en moles de 70% de iones sodio y 30% de iones calcio para este ensayo.

Ensayo Nº 38

5

10

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08 cuando se neutraliza con sosa, se neutraliza mediante un sistema que consiste en 50% en moles de iones sodio y 50% de iones magnesio para este ensayo.

15 Ensayo Nº 39

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Este copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08 cuando se neutraliza con sosa, está totalmente neutralizado mediante aminometilpropanol para este ensayo.

25

30

35

40

20

Ensayo Nº 40

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano Sedigraph 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Dicho homopolímero, que tiene una viscosidad específica de 0,64 cuando se neutraliza con sosa, se neutraliza mediante un sistema que consiste en 70% en moles de iones sodio y 30% de iones calcio para este ensayo.

Ensayo Nº 41

Este ensavo

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Este copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08 cuando se neutraliza con sosa, no está neutralizado para este ensayo (todas sus funciones carboxílico permanecen como ácido).

Ensayo Nº 42

55

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76%.

Este copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08 cuando se neutraliza con sosa, está totalmente neutralizado mediante trietanolamina para este ensayo.

Ensayo Nº 43

60

65

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76% en peso.

Este copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08 cuando se neutraliza con sosa, está totalmente

neutralizado mediante el ión amonio para este ensayo.

Ensayo Nº 44

20

5 Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,65% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 76% en peso.

Este copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,08 cuando se neutraliza con sosa, está neutralizado totalmente al 50% mediante el ión potasio, permaneciendo el 50% de sus funciones como ácido.

Para todos los ensayos 35 a 44, el contenido de materia seca de las suspensiones de material mineral, su pH, su granulometría caracterizada por el porcentaje en el peso de partículas menores de 1 y 2 μ m, sus viscosidades BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ ₁₀ y μ ₁₀₀) determinadas a t = 0 y después a t = 8 días, se determinaron antes y después de la agitación. Finalmente los parámetros R _{457 + UV} y R _{457 - UV} se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia Δ UV = R _{457 + UV} - R _{457 - UV}, y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes a los ensayos Nº 35 a 44 se resumen en la Tabla VII.

| 1 | | | | ī. — | | r | | r | T | | | | 1 |
|-----------|---|------------------------------------|---------------------|-----------|------------------|---------------------|-----------|---------------------|--------------------|-----------|---------------------|-----------|-------------------|
| | | (CIE) | 107,7 | 110,7 | 111,2 | 111,9 | 114,5 | 111,2 | 113,8 | 112,0 | 112,2 | 112,7 | |
| | cura | n > | 8,536 | 10,5 | 10,6 | 10,8 | 11,0 | 10,1 | 1,1 4, | 11,3 | 11,1 | 11,4 | |
| | Blancura | R 457 | 85,4 | 85,1 | 85,4 | 85,2 | 85,3 | 85,9 | 84,8 | 84,7 | 85,1 | 84,9 | |
| | | R 457 +UV | 94,0 | 92,6 | 0,96 | 0,96 | 96,3 | 95,0 | 96,2 | 97,0 | 96,2 | 96,3 | |
| | sidad ïield™) a t=8 sspués itación | JJ 100 | 130 | 1070 | 580 | 460 | 1850 | 110 | 280 | 290 | 780 | 270 | |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días después de la agitación | µ 10 | 290 | 7500 | 1690 | 1220 | 7800 | 230 | 970 | 970 | 3140 | 099 | |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días antes de la agitación | µ 100 | 009 | 4300 | 1470 | 1340 | 3240 | 220 | 780 | 089 | 1490 | 830 | crílico |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días antes de l agitación | µ10 | 2690 | 18000 | 10200 | 8440 | 15000 | 420 | 3480 | 2900 | 2800 | 3880 | ácido metacrílico |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=0 | JI 100 | 120 | 890 | 260 | 280 | 1350 | 120 | 410 | 220 | 200 | 270 | ý |
| A VII | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t≕ | Jh10 | 310 | 2330 | 2090 | 099 | 5500 | 330 | 1830 | 550 | 1340 | 670 | |
| TABLA VII | Tamaño de grano | %<2µ %<1µ m m | 60,4 | 49,4 | 20 | 47,9 | 45,6 | 36,0 | 34,8 | 31,5 | 38,5 | 37,6 | AMA decidus. |
| | Tama gra | %<2µ m | 90'06 | 78,0 | 81,9 | 79,4 | 76,2 | 61,6 | 61,7 | 55,2 | 99 | 66,7 | AM, |
| | На | | 9,5 | 9,1 | 8,7 | 8,9 | 9,2 | 9,5 | 7,7 | 8,3 | 8,6 | 8,5 | |
| | Contenido de Sólidos (%) | | 75,5 | 75,9 | 76,0 | 76,7 | 75,8 | 75,1 | 75,1 | 75,2 | 75,5 | 76,3 | |
| | edse L | | 0,64 | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 0,64 | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 5 |
| | Neutralizac ión | | 70% Na 30% Ca | 100% K | 70% Na 30% Ca | 50% Na 50% Mg | 100% AMP | 70% Na 30% Ca | No neutralizado | 100% TEA | 100% NH4 | 20% K | ácido acrílico |
| | Composición Neutralizac ión De | polímero | 100% AA | 11,8% AA | 16% AMA | 72,2% M MePEG350 | | 100% AA | 11,8% AA | 16% AMA | 72,2% M MePEG350 | | .ec |
| | Ensayos | Técnica anterior / Invención | Técnica anterior | Invención | Invención | Invención | Invención | Técnica anterior | Invención | Invención | Invención | Invención | AA designa. |
| | Ш | °Z | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 14 | 42 | 43 | 44 | |
| | | | | - | - | • | - | | - | • | | | |

AA designa: AMP designa: M MePEG350 designa:

ácido acrílico AMA designa: ácido metacrílico aminometilpropanol TEA designa: trietanolamina metacrilato de metoxipolietilen glicol con un peso molecular de 350

La tabla VII muestra que los copolímeros de acuerdo con la invención, usados en un método de molienda de cargas minerales, suponen una mejora significativa para la activación del brillo óptico de los papeles recubiertos y para su blancura, para una composición monomérica constante y para diferentes tasas y naturalezas del sistema de neutralización previsto. Además, estos resultados demuestran también que los copolímeros de acuerdo con la invención hacen posible obtener suspensiones de cargas minerales que pueden manipularse después del almacenamiento sin agitación.

Ejemplo 8

20

30

35

45

50

55

60

65

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de molienda de cargas minerales. Se refiere también al uso de las suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos de papel para recubrir papeles. Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y de la blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, el objetivo de este ejemplo es ilustrar las diferentes composiciones monoméricas del copolímero de acuerdo con la invención.

En este ejemplo, el primer paso es moler suspensiones de material mineral como para el método descrito para el ejemplo 2. Su granulometría y su viscosidad Brookfield[™] se determinan como para los métodos descritos para el ejemplo 2. Dichas suspensiones se introducen después en la composición de recubrimientos de papel preparadas incorporando, para 100 partes en peso de pigmento seco de dicha suspensión molida de carbonado de calcio, 10 partes en peso seco de un látex de estireno-butadieno comercializado por DOW CHEMICAL con el nombre DL950™, 0,2 partes de un co-aglutinante comercializado por COATEX con el nombre Rheocoat™ 35, y 1 parte en peso tal cual del abrillantador óptico comercializado por BAYER con el nombre Blancophor P[™].

Finalmente, dichos recubrimientos de papel se usan para recubrir hojas de papel como para el método descrito para el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pre-recubiertas de 21 x 29.7 cm, con un peso específico de 96 g/m².

Ensayo Nº 45

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0,65% en peso seco medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 78,2%.

Este homopolímero de ácido acrílico tiene una viscosidad específica de 0,64 y se neutraliza mediante hidróxidos de calcio y sodio.

40 Ensayo Nº 46

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 1,50% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 78,3%.

Dicho copolímero se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 13,3% de ácido acrílico y 3,3% de ácido metacrílico
- b) 78,4% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo

R' representa el radical metilo Con m= p = 0 ; n = 45 ; q = 1 y (m+n+p)q = 45

c) 5% de vinilpirrolidona.

Ensayo Nº 47

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 1,20% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 78,6%.

Dicho copolímero se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 94% de ácido acrílico y 1% de anhídrido maleico
- b) 5% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo vinilo

R' representa hidrógeno

Con m = p = 0; n = 113; q = 1 y (m+n+p)q = 113

10

15

5

Ensayo Nº 48

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 1,50% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 75%.

Dicho copolímero se neutraliza con sosa y consiste en:

20

25

30

40

- a) 94% de ácido acrílico y 1% de anhídrido maleico
- b) 2% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo vinilo

R' representa hidrógeno

Con m= p = 0; n = 113; q = 1 y (m+n+p)q = 113

c) 3% de un monómero de fórmula (IIb) en la que:

R representa el grupo metacrilato

A representa la cadena de propilo

B representa el radical metilo

Para todos los ensayos 45 a 48, el contenido de materia seca de las suspensiones de material mineral, su pH, su granulometría caracterizada por el porcentaje en peso de partículas menores de 1 y 2 μm, sus viscosidades BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ₁₀ y μ₁₀₀) determinadas a t = 0 y después a t = 8 días se determinan antes y después de la agitación.

Finalmente, los parámetros R $_{457 + UV}$ y R $_{457 - UV}$ se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039 y después se calcula la diferencia Δ UV = R $_{457 + UV}$ - R $_{457 - UV}$ y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes a los ensayos Nº 45 a 48 se resumen en la tabla VIII.

TABLA VIII

| | | W (CIE) | | 90,4 | | 7,1 108,2 | | | | | 93,4 | | | | 92,5 | | | | |
|--------------------------|--|-----------------------|-----------|---------|----------|---------------|-----|-------|---------|-----------|-----------|--------------|---------|------------------|-----------|--------------|---------|------------------|------------------|
| ura | | ۵V | | 4,3 | | 7,1 | | | | | 5,6 | | | | 5,9 | | | | |
| Blancura | | R 457 -UV | | 85,2 | | 85,3 | | | | | 85,0 | | | | 84,9 | | | | |
| | | R 457 +UV | | 968 | | 92,4 | | | | | 9'06 | | | | 8'06 | | | | |
| Viscosidad | brooklieid (mPa.s) a t=8 días después de la agitación | 001 n | | 610 | | 720 | | | | | 1790 | | | | 850 | | | | |
| Visco | mPa. (mPa.) días de de la aç | µ10 | | 1800 | | 2300 | | | | | 0099 | | | | 2560 | | | | |
| idad | (IIIra.s) a ites de la ción | 001 rl | | 1580 | | 3730 | | | | | 4120 | | | | 3880 | | | | |
| Viscosidad | brooklieu (ilira.s) t=8 días antes de la agitación | 01 rl | | 7100 | | 18000 | | | | | 28000 | | | | 19000 | | | | |
| idad old | a t=0 | µ 100 | | 244 | | 220 | | | | | 750 | | | | 009 | | | | |
| Viscosidad | (mPa.s) a t=0 | µ 10 | | 730 | | 1820 | | | | | 2150 | | | | 1950 | | | | |
| año | 5 | %<1 µm | | 61,2 | | 6,99 | | | | | 62 | | | | 62 | | | | |
| | 46 grain | %<2 µm | | 89,3 | | 95,1 | | | | | 8'06 | | | | 93,8 | | | | |
| Contenido de | (o/) sonios | | | 78,2 | | 78,3 | | | | | 78,6 | | | | 75,0 | | | | |
| Composición Contenido de | De | polímero | | 100% AA | | 13,3% AA 3,3% | AMA | 5% VP | 78,4% M | MePEG2000 | 94% AA | 1% Anhídrido | maleico | 5% Vinil PEG5000 | 94% AA | 1% Anhídrido | maleico | 2% Vinil PEG5000 | 3% fórmula (IIb) |
| | Ensayos | Técnica anterior / | Invención | Técnica | anterior | Invención | | | | | Invención | | | | Invención | | | | |
| | | ° | | 45 | | 46 | | | | | 47 | | | | 48 | | | | |

La tabla VIII muestra que los copolímeros de acuerdo con la invención de diferentes composiciones monoméricas, usados en un método de molienda de cargas minerales, suponían una mejora significativa para la activación del brillo óptico de los papeles recubiertos y su blancura.

5 Ejemplo 9

10

15

20

40

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención en un método de fabricación de cargas minerales. Se refiere también al uso de las cargas obtenidas de esta manera en la fabricación de papel. Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y de la blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, este ejemplo está diseñado para ilustrar la eficacia de los copolímeros de acuerdo con la invención a la hora de mejorar la activación del brillo óptico y la blancura de los papeles fabricados.

En los ensayos correspondientes a este ejemplo, el primer paso es moler una suspensión de material mineral, de acuerdo con el método descrito para el ejemplo 2. La carga mineral es carbonato de calcio. Para cada ensayo, se hace uso de una cantidad constante de agente de molienda, que es un copolímero de acuerdo con la invención o un agente de molienda de la técnica anterior; esta cantidad es igual al 0,35% en peso seco de copolímero medido con respecto al peso seco de carga mineral. La granulometría de dicha suspensión se determina usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100. Su viscosidad BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ_{10} y μ_{100}) se determina a t = 0, y después de 8 días antes y después de la agitación, de acuerdo con el procedimiento de operación descrito en el ejemplo 2.

Después de la medición de la viscosidad Brookfield TM a t = 0, la carga se usa para fabricar una hoja de papel de acuerdo con el siguiente método.

Esto da una pulpa, que es una mezcla de 30% en peso de fibras resinosas y 70% en peso de fibras de eucalipto. Esta pulpa se refina en una cuba Valley a 30°SR, siendo la concentración de refinado de 16 g/l. Dicha pulpa está contenida en un recipiente previo de tipo Franck. Un 1% en peso (con respecto al peso seco total de las fibras) del abrillantador óptico Blancophor P 01TM, comercializado por BAYER, se incorpora en esta pulpa. Después, se introduce un 0,6% en peso, con respecto al peso seco total de las fibras de pegamento KeydimeTM C222, comercializadas por EKA CHEMICAL. Después, el filtro en forma de una suspensión acuosa se añade a una tasa del 30% en peso con respecto al peso total de las fibras. El resultado se diluye para obtener una hoja con un gramaje final de 80 g/m². Se introduce también un sistema de retención de tipo almidón catiónico/poliacrilamida. El almidón catiónico es Hi-CatTM 5283, comercializado por ROQUETTE, y la poliacrilamida es PercolTM 178, comercializada por CIBA. La cantidad de agente de retención se ajusta para obtener un porcentaje de cargas residuales del 20% en peso en la hoja obtenida.

Finalmente, los parámetros R $_{457+UV}$ y R $_{457-UV}$ se miden para los papeles fabricados de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Ensayo Nº 49

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa el 0,35% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un homopolímero de ácido acrílico de acuerdo con la técnica anterior, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 65% en peso.

Este homopolímero de ácido acrílico tiene una viscosidad específica de 0,64 y se neutraliza mediante hidróxidos de calcio y sodio.

Ensayo Nº 50

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,35% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 65% en peso.

- Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,10, se neutraliza con sosa y consiste en:
 - a) 14,1% de ácido acrílico y 3,4% de ácido metacrílico
 - b) 82,5% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 45

Ensayo Nº 51

5

10

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,35% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 65% en peso.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,49, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 13,7% de ácido acrílico y 3,3% de ácido metacrílico
- b) 83% de un monómero de fórmula (I), en la que:

15 R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

20 Ensayo Nº 52

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,35% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 µm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 65% en peso.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,27, se neutraliza con sosa y consiste en:

30

35

50

25

- a) 8,5% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico
- b) 90% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

Ensayo Nº 53

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 0,35% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención, para moler una suspensión de carbonato de calcio. La suspensión de carbonato de calcio contiene, antes de la molienda, un 20% en peso de partículas con un diámetro de menos de 2 μm, determinado usando un analizador del tamaño de grano SedigraphTM 5100, y tiene un contenido de materia seca del 65% en peso.

- 45 Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,56, se neutraliza con sosa y consiste en:
 - a) 8,5% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico
 - b) 90% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

Para todos los ensayos 49 a 53, la granulometría de las suspensiones molidas de carga mineral, identificadas por el porcentaje en peso de partículas menores 1 y 2 μ m, sus viscosidades BrookfieldTM a 10 y 100 rpm (μ ₁₀ y μ ₁₀₀) determinadas a t = 0 y después a t = 8 días, se determinan antes y después de la agitación.

Finalmente, los parámetros R _{457 + UV} y R _{457 - UV} se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia ΔUV = R _{457 + UV} - R _{457 - UV} y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes a los ensayos Nº 49 a 53 se resumen en la tabla IX.

| | Blancura | | W (CIE) | 98,5 | 102,0 | 101,8 | 8'66 | 99,5 |
|----------|---|----------------------------|------------------------------------|---------------------|---|---|--|--|
| | Abrillan- tador Óptico | | ∧n ∴ | 8,0 | 8,6 | 8,8 | 8,5 | 8,4 |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días | después de la agitación | µ 100 | 110 | 120 | 490 | 160 | 340 |
| | Visco Brook (mPa.s) a | despué agita | µ10 | 130 | 540 | 3250 | 480 | 1620 |
| | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=8 días | antes de la agitación | µ 100 | sedimentación | 220 | 620 | 280 | 430 |
| × | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=8 dí | antes agita | µ 10 | sedime | 1380 | 4640 | 1560 | 2880 |
| TABLA IX | Viscosidad Brookfield™ (mPa.s) a t=0 | , | µ 100 | 110 | 110 | 280 | 230 | 490 |
| | Visco Brook (mPa.s | | JJ 10 | 120 | 450 | 4440 | 1160 | 2500 |
| | Tamaño de grano | | %<1 hm | 29,1 | 28,3 | 28,5 | 29,5 | 29,3 |
| | Tama gra | | //w/s | 0'69 | 58,4 | 29,0 | 59,1 | 59,4 |
| | edse u | | | 0,64 | 1,10 | 1,49 | 1,27 | 1,56 |
| | Composición De | | polímero | 100% AA | 14,1% AA 3,4% AMA 82,5% M MePEG2000 | 13,7% AA 3,3% AMA 83% M MePEG5000 | 8,5% AA 1,5% AMA 90% M MePEG5000 | 8,5% AA 1,5% AMA 90% M MePEG5000 |
| | Ensayos | | Técnica anterior / Invención | Técnica anterior | Invención | Invención | Invención | Invención |
| | ш | | ° | 49 | 20 | 51 | 52 | 53 |

AA designa: ácido acrílico AMA designa: ácido metacrí M MePEG2000 designa: metacrilato de

ácido acrílico ácido metacrílico a: metacrilato de metoxipolietilen glicol con un peso molecular de 2000 ia: metacrilato de metoxipolietilen glicol con un peso molecular de 5000

La Tabla XIX muestra que los copolímeros de acuerdo con la invención, usados en un método de fabricación de cargas, suponen una mejora significativa para la activación del brillo óptico de los papeles fabricados y su blancura.

Además, estos resultados demuestran también que los copolímeros de acuerdo con la invención hacen posible obtener suspensiones de cargas minerales que pueden manipularse después del almacenamiento sin agitación.

Ejemplo 10

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención como aditivos en un método de fabricación de recubrimiento de papel. Se refiere también al uso de recubrimientos de papel obtenidos de esta manera en la fabricación de papel recubierto. Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y de la blancura de los papeles recubiertos obtenidos de esta manera. Finalmente, este ejemplo está diseñado para ilustrar la eficacia de los copolímeros de acuerdo con la invención para mejorar la activación del brillo óptico y la blancura de los papeles recubiertos.

15

20

10

5

En los ensayos correspondientes a este ejemplo, el primer paso es mezclar, de acuerdo con métodos con los que el experto en la materia está familiarizado, una suspensión de carbonato de calcio comercializada por OMYA, con el nombre Setacarb[™], y una suspensión de caolín comercializada por HUBER con el nombre Hydragloss[™] 90. El recubrimiento de papel se prepara entonces incorporando, para 100 partes en peso de pigmento seco, 10 partes en peso seco de un látex de estireno-butadieno comercializado por DOW CHEMICALS, con el nombre DL950[™], y 1 parte en peso tal cual del abrillantador óptico Blancophor P™, comercializado por BAYER. Después, posiblemente, se añade media parte en peso seco de un soporte de brillo óptico conocido por el experto en la materia, es decir, alcohol polivinílico comercializado con el nombre Mowiol[™] 4-98 de CLARIANT. Un copolímero de acuerdo con la invención, en proporciones que se especificarán para cada uno de los ensayos, puede añadirse o no.

25

Estas mezclas se usan después para recubrir hojas de papel de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pigmentadas de 21 x 29,7 cm, con un peso específico de 76 g/m². Su blancura está caracterizada por los parámetros R _{457 + UV}, R _{457 - UV}, ΔUV y W(CIE), respectivamente, iguales a 90,9 -83,8 -7,1 y 103,6.

30

35

Ensayo Nº 54

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa, para la producción del recubrimiento de papel, la mezcla de cargas minerales mencionada anteriormente, el látex mencionado anteriormente y el abrillantador óptico mencionado anteriormente, en las proporciones definidas al comienzo del ejemplo 10.

Ensayo Nº 55

Este ensayo ilustra la invención e implementa, para la producción del recubrimiento de papel, la mezcla de cargas minerales mencionada anteriormente, el látex mencionado anteriormente y el abrillantador óptico mencionado anteriormente, en las proporciones definidas al comienzo del ejemplo 10.

También implementa, en la formulación del recubrimiento de papel, 1,5 partes en peso seco de un copolímero de acuerdo con la invención.

45

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 14,2, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 13,6% de ácido acrílico y 3,4% de ácido metacrílico
- b) 83% de un monómero de fórmula (I), en la que:

50

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 45

55

60

Ensayo Nº 56

Este ensayo ilustra la invención e implementa, para la producción del recubrimiento de papel, la mezcla de cargas minerales mencionada anteriormente, el látex mencionado anteriormente y el abrillantador óptico mencionado anteriormente, en las proporciones definidas al comienzo del ejemplo 10.

También implementa, en la formulación del recubrimiento de papel, 1 parte en peso seco de un copolímero de acuerdo con la invención.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 4,83, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 13,6% de ácido acrílico y 3,4% de ácido metacrílico
- b) 83% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 45

Ensayo Nº 57

10

5

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa, para la producción del recubrimiento de papel, la mezcla de cargas minerales mencionada anteriormente, el látex mencionado anteriormente y el abrillantador óptico mencionado anteriormente, en las proporciones definidas al comienzo del ejemplo 10.

15 También implementa 0.5 partes en peso seco de alcohol polivinílico como soporte del brillo óptico.

Ensayo Nº 58

Este ensayo ilustra la invención e implementa, para la producción del recubrimiento de papel, la mezcla de cargas minerales mencionada anteriormente, el látex mencionado anteriormente y el abrillantador óptico mencionado anteriormente, en las proporciones definidas al comienzo del ejemplo 10.

También implementa, en la formulación del recubrimiento de papel, 0,5 partes en peso seco de alcohol polivinílico como medio de brillo óptico, y 0,9 partes en peso seco de un copolímero de acuerdo con la invención.

25

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 14,2, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 13,6% de ácido acrílico y 3,4% de ácido metacrílico
- b) 83% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 45

35

40

50

60

30

Ensayo Nº 59

Este ensayo ilustra la invención e implementa, para la producción del recubrimiento de papel, la mezcla de cargas minerales mencionada anteriormente, el látex mencionado anteriormente y el abrillantador óptico mencionado anteriormente, en las proporciones definidas al comienzo del ejemplo 10.

También implementa, en la formulación del recubrimiento de papel, 0,5 partes en peso seco de alcohol polivinílico como medio de brillo óptico, y 1 parte en peso seco de un copolímero de acuerdo con la invención.

- Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 4,83, se neutraliza con sosa y consiste en:
 - a) 13,6% de ácido acrílico y 3,4% de ácido metacrílico
 - b) 83% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 45

Para los ensayos 54 a 59, la viscosidad de los recubrimientos de papel obtenidos a t = 0 se determinan a 10 y 100 rpm (μ_{10} y μ_{100}).

Finalmente, los parámetros R $_{457\,+\,UV}$ y R $_{457\,-\,UV}$ se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después la diferencia $\Delta UV = R$ $_{457\,+\,UV}$ - R $_{457\,-\,UV}$ se calcula y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

El valor de retención de agua se determina también para cada recubrimiento de papel, de acuerdo con el método descrito en el documento EP 1 001 083.

El recubrimiento de papel se somete a una presión de 7 bar en un cilindro normalizado, y se equipa con una superficie de papel de filtro capaz de dejar que pase el agua a su través. Después se determinan el volumen de

filtrado del recubrimiento de papel recogido después de 20 minutos (V $_{20 \text{ min}}$ en mililitros) y el tiempo desde el que la primera gota cruza el papel de filtro (t $_{1^a \text{ gota}}$ en minutos). La retención es mejor cuanto menor sea el valor de V $_{20 \text{ min}}$ y mayor el valor de t $_{1^a \text{ gota}}$.

5 Todos los resultados correspondientes a los ensayos Nº 54 a 59 se resumen en la tabla X.

| | ! | | TABLA X | > | | | |
|---|---|---------------------|-----------|-----------|---------------------|-----------|-----------|
| | | | | Ensayos | yos | | |
| | | Técnica anterior | Invención | Invención | Técnica anterior | Invención | Invención |
| Formulación de recubrimiento de papel | Compuestos químicos | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 |
| Cargas | Setacarb TM | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | Hydragloss™ 90 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Látex | MT056JQ | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Abrillantador óptico | Blancophor PTM | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Medio del arbillantador óptico | PVA 4-98 TM | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 9,0 | 9,0 |
| Polímero | 13,6% AA 3,4% AMA | 0 | 1,5 | 0 | 0 | 6'0 | 0 |
| de acuerdo con la | 83% M MePEG2000 (η _{espe} = 14,2) | | | | | | |
| inventción | 13,6% AA 3,4% AMA 83% M MePEG2000 | 0 | 0 | 1,0 | 0 | 0 | 1,0 |
| | $(\eta_{espe} = 4,83)$ | | | | | | |
| Propiedades | Hd | 8,6 | 9,8 | 8,6 | 8,6 | 9,8 | 9,8 |
| del Recubrimiento | Contenido de Sólidos (%) | 67,3 | 8'99 | 8'99 | 66,7 | 66,99 | 6,99 |
| de Papel | μ ₁₀ mPa.s | 2920 | 8700 | 11380 | 1780 | 6160 | 8040 |
| | μ ₁₀₀ mPa.s | 550 | 1610 | 1880 | 430 | 1390 | 1620 |
| | V _{20 min} (ml) | 6,4 | 2,3 | 2,7 | 3,3 | 1,5 | 1,3 |
| | t 1ª gota (min) | 1,26 | 3,25 | 2,05 | 2'01 | 2,00 | 4'54 |
| Blancura | R 457 +UV | 92,8 | 95,4 | 95,1 | 96,7 | 98,2 | 98,1 |
| del | R 457 -UV | 85,0 | 84,9 | 84,9 | 84,7 | 84,6 | 84,6 |
| papel | $\Delta U \Delta$ | 7,8 | 10,5 | 10,2 | 12,0 | 13,6 | 13,5 |
| recubierto | W (CIE) | 103 ,3 | 112,2 | 111,2 | 115,1 | 121,7 | 121,8 |
| | | | | | | | |

AA designa: AMA designa: M MePEG2000 designa:

ácido acrílico ácido metarílico metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de 2000

La tabla X muestra que, independientemente de la presencia de alcohol polivinílico como soporte de brillo óptico, los copolímeros de acuerdo con la invención suponen una mejora significativa para la activación del brillo óptico para papeles recubiertos, y una mejora en su blancura.

Se observa también que el uso de un copolímero de acuerdo con la invención supone una mejora significativa para la retención de agua del recubrimiento de papel.

Adicionalmente, se observa que las viscosidades BrookfieldTM de los recubrimientos de papel obtenidas de acuerdo con la invención con compatibles con la aplicación industrial normal.

10

15

25

30

35

Ejemplo 11

Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención como aditivos en la fabricación de suspensiones de material mineral dispersado v/o molido previamente. Se refiere también al uso de las suspensiones obtenidas de esta manera en la fabricación de recubrimientos de papel, usándose dichos recubrimientos de papel para recubrir papeles. Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y la blancura de los papeles obtenidos de esta manera. Finalmente, este ejemplo se ha diseñado para ilustrar la eficacia de los copolímeros de acuerdo con la invención para mejorar la activación del brillo óptico y la blancura de los papeles recubiertos.

20 En los ensayos correspondientes a este ejemplo, se hace uso de una suspensión de carbonato de calcio comercializado con el nombre Hydrocarb[™] 90 de OMYA.

El siguiente paso es incorporar entonces un copolímero de acuerdo con la invención en estas suspensiones, en una proporción del 1% en peso seco, medido con respecto al peso seco de las cargas minerales.

Dichas suspensiones se introducen después en la composición de los recubrimientos de papel.

El recubrimiento de papel se preparara incorporando, para 100 partes en peso de pigmento seco, 10 partes en peso seco de látex de estireno-butadieno comercializado por DOW CHEMICALS, con el nombre DL920TM, y 1 parte en peso tal cual del abrillantador óptico comercializado por BAYER con el nombre Blancophor P^T

Estos recubrimientos de papel se usan después para recubrir hojas de papel de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pre-recubiertas de 21 x 29.7 cm con un peso específico de 96 g/m². Su blancura se caracteriza por los parámetros R 457 + IV. R 457 - IV. AUV v W(CIE) respectivamente igual a 88,4 -85,8 -2,6 y 89,5.

Su viscosidad se determina de acuerdo con el mismo método que el aplicado a las suspensiones acuosas de material mineral.

40 Las hojas de papel se recubren como para el método descrito en el ejemplo 2.

Ensayo Nº 60

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa, en la fabricación del recubrimiento de papel, la suspensión de carbonato de calcio Hydrocarb 90TM 45

Ensayo Nº 61

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 1% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención como aditivo en la suspensión de carbonato de calcio Hydrocarb 90TM. 50

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,52, se neutraliza con sosa y consiste en:

55

- a) 8,5% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico
- b) 90% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo con (m+n+p)q = 113

60

Ensayo Nº 62

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa la suspensión de carbonato de calcio Hydrocarb 90TM en la 65 fabricación del recubrimiento de papel. También implementa, en la fabricación del recubrimiento de papel, 1 parte

(por 100 partes en peso de pigmentos seco) en peso seco de un soporte de brillo óptico de la técnica anterior, es decir, polivinilpirrolidona comercializada por BASF con el nombre K30TM.

Ensayo Nº 63

5

15

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 1% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención como aditivo en la suspensión de carbonato de calcio Hydrocarb 90TM.

- 10 Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,52, se neutraliza con sosa y consiste en:
 - a) 8,5% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico
 - b) 90% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

También implementa, en la fabricación del recubrimiento de papel, 1 parte (por 100 partes en peso de pigmentos seco) en peso seco de un soporte de brillo óptico de la técnica anterior, es decir, polivinilpirrolidona comercializada por BASF con el nombre K30TM.

Ensayo Nº 64

25

Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa la suspensión de carbonato de calcio Hydrocarb 90TM en la fabricación del recubrimiento de papel. También implementa, en la fabricación del recubrimiento de papel, 1 parte (por 100 partes en peso de pigmentos seco) en peso seco de un soporte de brillo óptico de la técnica anterior, es decir, metoxipolietilenglicol de peso molecular 5000.

30

35

40

Ensayo Nº 65

Este ensayo ilustra la invención e implementa el 1% en peso seco, medido con respecto al peso seco de la carga mineral, de un copolímero de acuerdo con la invención como aditivo en la suspensión de carbonato de calcio Hydrocarb 90TM.

Dicho copolímero, que tiene una viscosidad específica de 1,52, se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 8,5% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico
- b) 90% de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con (m+n+p)q = 113

45

También implementa, en la fabricación del recubrimiento de papel, 1 parte (por 100 partes en peso de pigmentos seco) en peso seco de un soporte de brillo óptico de la técnica anterior, es decir, metoxipolietilenglicol de peso molecular 5000.

50

Para los ensayos 60 a 65, la viscosidad de los recubrimientos de papel obtenidos a t = 0 se determina a 10 y 100 rpm (μ_{10} y μ_{100}).

55 03

Finalmente, los parámetros R $_{457\,+\,UV}$ y R $_{457\,-\,UV}$ se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia $\Delta UV = R_{457\,+\,UV} - R_{457\,-\,UV}$ y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes a los ensayos Nº 60 a 65 se resumen en la Tabla XI.

| | | | | TABLA XI | ı | | | |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| | | | • | | Ens | Ensayos | | |
| | | | Técnica anterior | Invención | Técnica anterior | Invención | Técnica anterior | Invención |
| | | | 09 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 |
| Formulación de | Suspensión de carga mineral | Hydragloss™ 90 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Recubrimiento | | | | | | | | |
| de papel | Látex | DL920TM | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | Abrillantador óptico | Blancophor PTM | 1 | 1 | 1 | ı | ı | _ |
| | Copolímero | 8,5% AA | 0 | _ | 0 | - | 0 | _ |
| | de acuerdo | 1,5% AMA | | | | | | |
| | con la | M %06 | | | | | | |
| | invención | MePEG5000 | | | | | | |
| | Otro | K30 _{TM} | 0 | 0 | 1 | Į. | 0 | 0 |
| | Aditivo | M MePEG5000: | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| Propiedades del | | Hd | 8.6 | 8,7 | 9,8 | 2'8 | 9,8 | 8,9 |
| Recubrimiento de papel | de papel | Contenido de Sólidos (%) | 67.1 | 0,79 | 67,1 | 0,79 | 6'99 | 0,79 |
| | | μ ₁₀ mPa.s | 640 | 650 | 750 | 2650 | 650 | 1750 |
| | | μ ₁₀₀ mPa.s | 180 | 230 | 200 | 220 | 310 | 360 |
| Propiedades | | R 457 +UV | 8,06 | 95,5 | 96,6 | 6'86 | 62,3 | 96,3 |
| del | | R 457 -UV | 85,3 | 85,6 | 85,2 | 85,5 | 85,5 | 85,5 |
| papel | | ΔUV | 5,5 | 9,9 | 11,4 | 12,7 | 9,8 | 10,7 |
| recubierto | | W (CIE) | 92,6 | 110,7 | 114,7 | 119,8 | 110,0 | 114,2 |
| | | | | | | | | |

AA designa: AMA designa: M MePEG5000 designa:

ácido acrílico ácido metacrílico metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de 5000

La Tabla XI muestra que la introducción como aditivo en la suspensión de material mineral de un copolímero de acuerdo con la invención mejora significativamente la activación del brillo óptico del producto final y su blancura.

Adicionalmente, se observa que las viscosidades BrookfieldTM de los recubrimientos de papel obtenidos de acuerdo con la invención son compatibles con la aplicación industrial normal.

Ejemplo 12

5

- Este ejemplo se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención como aditivos en un método de fabricación de recubrimiento de papel y, más precisamente, como co-aglutinantes. Este ejemplo se refiere también a la medición del brillo óptico y de la blancura de los papeles recubiertos obtenidos de esta manera. Finalmente, este ejemplo está diseñado para ilustrar la eficacia de los copolímeros de acuerdo con la invención para mejorar la activación del brillo óptico y la blancura de los papeles recubiertos.
- 15 En los ensayos correspondientes a este ejemplo, se hace uso de una suspensión de carbonato de calcio comercializada con el nombre Hydrocarb[™] 90, de OMYA, que entra en la composición de los recubrimientos de papel.
- El recubrimiento de papel se prepara incorporando, para 100 partes en peso de pigmento seco, 10 partes en peso seco de látex de estireno-butadieno comercializado por DOW CHEMICALS, con el nombre DL950TM, la cantidad de co-aglutinante a ensayar y 1 parte en peso tal cual del abrillantador óptico comercializado por BAYER con el nombre Blancophor PTM.
- Dichos recubrimientos de papel se usan después para recubrir hojas de papel de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2, con un peso de recubrimiento igual a 15 g/m². Dichas hojas son hojas de papel pre-recubiertas de 21 x 29,7 cm, con un peso específico de 96 g/m².

Su viscosidad se determina de acuerdo con el mismo método que el aplicado a las suspensiones acuosas de materiales minerales.

Las hojas de papel se recubren como para el método descrito en el ejemplo 2.

Ensavo Nº 66

30

45

50

35 Este ensayo ilustra la técnica anterior e implementa en la fabricación del recubrimiento de papel, 0,2 partes de un co-aqlutinante de la técnica anterior comercializado por COATEX con el nombre Rheocoat™ 35.

Ensayo Nº 67

40 Este ensayo ilustra la invención e implementa en la fabricación del recubrimiento de papel, 0,2 partes de un copolímero de acuerdo con la invención como aditivo co-aglutinante.

Dicho copolímero se neutraliza con sosa y consiste en:

- a) 5,9% de ácido acrílico y 1,6% de ácido metacrílico
- b) 92,5% de un monómero de fórmula (I) en la que:

R₁ representa hidrógeno R₂ representa hidrógeno R representa el grupo metacrilato R' representa el radical metilo

Con m= p = 0; n = 113; q = 1 y (m+n+p)q = 113.

Ensayo Nº 68

Este ensayo ilustra la invención e implementa como aditivo co-aglutinante en la fabricación del recubrimiento de papel, 0,8 partes del mismo copolímero de acuerdo con la invención que el implementado en el ensayo N° 67.

Ensayo Nº 69

Este ensayo ilustra la invención e implementa como aditivo co-aglutinante en la fabricación del recubrimiento de papel, 3 partes del mismo copolímero de acuerdo con la invención que el implementado en el ensayo Nº 67.

Ensayo Nº 70

Este ensayo ilustra la invención e implementa como aditivo co-aglutinante en la fabricación del recubrimiento de papel, 4 partes del mismo copolímero de acuerdo con la invención que el implementado en el ensayo Nº 67.

Para los ensayos 66 a 70, la viscosidad de los recubrimientos de papel obtenidos a t = 0 se determinan a 10 y 100 rpm (μ 10 y μ 100).

Finalmente los parámetros R $_{457 + UV}$ y R $_{457 - UV}$ se miden para papeles recubiertos de acuerdo con las normas NF Q 03-038 y NF Q 03-039, después se calcula la diferencia $\Delta UV = R_{457 + UV} - R_{457 - UV}$ y el parámetro W(CIE) se mide también de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475.

Todos los resultados correspondientes a los ensayos N° 66 a 70 se resumen en la Tabla XII.

TABLA XII

| | | Técnica | Invención | Invención | Invención Invención Invención | Invención |
|--|---|----------|-----------|-----------|-------------------------------|-----------|
| | | anterior | | | | |
| Formulación del recubrimiento de papel | Compuestos químicos | 99 | 29 | 89 | 69 | 70 |
| Cargas | Hydrocarb™ 90 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Látex | DL950TM | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Abrillantador Óptico | Blancophor PTM | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Co-aglutinante | Rheocoat [™] 35 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Polímero de acuerdo con la invención | 0 | 0,2 | 0,8 | 3,0 | 4,0 |
| Propiedades del | Hd | 8,5 | 8,5 | 8,5 | 8,6 | 8,6 |
| recubrimiento de | Contenido de Sólidos (%) | 8'99 | 67,0 | 67,0 | 67,0 | 65,0 |
| papel | μ ₁₀ mPa.s | 25200 | 8030 | 16000 | 34600 | 43200 |
| | ุ่ม ₁₀₀ mPa.s | 3700 | 1470 | 2510 | 6430 | 6300 |
| Blancura del | R 457 + UV | 2,68 | 91,3 | 91,5 | 92,2 | 92,5 |
| papel recubierto | R 457 - UV | 85,5 | 85,3 | 85,2 | 85,1 | 85,3 |
| | $\Delta U \Delta$ | 4,2 | 0,9 | 6,3 | 7,1 | 7,2 |
| | W(CIE) | 9,88 | 94,2 | 97,2 | 101,3 | 101,1 |
| | | | | | | |

La Tabla XII muestra que el uso de copolímeros de acuerdo con la invención como aditivos en el recubrimiento de papel supone una mejora significativa para la activación del brillo óptico y la blancura de los papeles recubiertos.

REIVINDICACIONES

- 1. El uso de un copolímero soluble en agua como un agente para mejorar la activación del brillo óptico, caracterizado por que dicho copolímero tiene al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilenglicol injertada en al menos un monómero etilénicamente insaturado,
- 2. El uso de un copolímero soluble en agua como un agente para mejorar la activación del brillo óptico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho copolímero está constituido por al menos un monómero con fórmula (I):

$$\begin{array}{c|c} R_1 & R_2 \\ \hline O_{n} & O_{p} \\ \hline \end{array}$$

10

15

5

donde:

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
- n representa un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que 5 ≤ (m+n+p)q ≤ 150, y preferentemente tal que 15 ≤ (m+n+p)q ≤ 120
 - R1 representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R2 representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

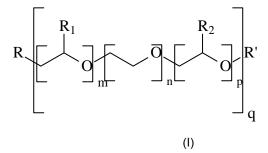
20

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,

25

35

- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y preferentemente representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y muy preferentemente un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 3. El uso de un copolímero soluble en agua como un agente para mejorar la activación del brillo óptico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicho copolímero está constituido por:
 - de al menos un monómero aniónico con una función carboxílico o dicarboxílico o fosfórico o sulfónico, o mezclas de los mismos,
 - b) de al menos un monómero no iónico, estando constituido el monómero no iónico por al menos un monómero con fórmula (I):



donde:

- m y p representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,

- n representa un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que 5 ≤ (m+n+p)q ≤ 150, y preferentemente tal que 15 ≤ (m+n+p)q ≤ 120,
- R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R2 representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenilbenciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y preferentemente representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y muy preferentemente un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
 - o una mezcla de varios monómeros con fórmula (I),
 - c) potencialmente al menos un monómero de acrilamida o metacrilamida o derivados de los mismos, tales como N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y mezclas de los mismos, o al menos un monómero no soluble en agua, tal como acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados, tales como N-[2-(dimetilamino) etil] metacrilato, o N-[2-(dimetilamino) etil] acrilato, vinílicos, tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y derivados de los mismos, o al menos un monómero de amonio cuaternario catiónico, tal como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o al menos un monómero organosililado u organofluorado, o una mezcla de más de uno de estos monómeros,
 - d) potencialmente al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones de etileno denominadas monómero reticulado,
 - siendo el total de las proporciones de componentes a), b), c) y d) igual al 100%.
- 4. El uso de un copolímero como un agente para mejorar la activación del brillo óptico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el monómero organosililado se selecciona entre moléculas de fórmula (IIa) o (IIb),
- 35 con fórmula (IIa)

5

10

15

20

25

30

40

45

$$R_{3} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{4} \\ Q_{mH} \end{bmatrix} }_{nH} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{5} \\ Q_{p} \end{bmatrix} }_{q1} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{6} \\ Si-O \\ R_{7} \end{bmatrix} }_{q1} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{8} \\ Si-O \\ R_{9} \end{bmatrix} }_{r} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ Si-O \\ R_{10} \end{bmatrix} }_{m2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{11} \\ R_{11} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{11} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{11} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{11} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{m2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{11} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{m2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{ \begin{bmatrix} R_{10} \\ R_{12} \\ R_{12} \end{bmatrix} }_{q2} \underbrace{$$

donde:

- m1, p1, m2, y p2 representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- cada q1 y q2 representa un número entero al menos igual a 1 y tal que 0 ≤ (m1+n1+p1)q1 ≤ 150 y 0 ≤ (m2+n2+p2)q2 ≤ 150,
- r representa un número tal como 1 ≤ r ≤ 200,
- R₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilisopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4 , R_5 , R_{10} , y R_{11} , representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R₆, R₇, R₈, y R₉, representan grupos alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,
- R₁₂ representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son grupos potencialmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con la fórmula (IIb)

donde:

5

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilisopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo potencialmente presente, que si acaso representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
 - B representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o la mezcla de más de uno de estos monómeros.
- y por que el monómero reticulado se elige entre el grupo constituido por dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles, tales como pentaeritritol, sorbitol, y sacarosa, o elegidos entre moléculas con la fórmula (III):

$$R_{13} = \begin{bmatrix} R_{14} & R_{15} & R_{15} & R_{16} & R_{18} & R_{20} & R_{21} & R_{21} & R_{22} & R_{23} & R_{24} &$$

25 donde:

30

35

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- cada q3 y q4 representa un número entero al menos igual a 1 y tal que 0 ≤ (m3+n3+p3)q3 ≤ 150 y 0 ≤ (m4+n4+p4)q4 ≤ 150,
 - r' representa un número tal que 1 ≤ r' ≤ 200,
- R₁₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilisopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- R₁₄, R₁₅, R₂₀, y R₂₁ representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈, y R₁₉, representan grupos alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,
- D y E son grupos potencialmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 - o mezclas de más de uno de estos monómeros.
- 5. El uso de un copolímero soluble en agua como un agente para mejorar la activación del brillo óptico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho copolímero está constituido, expresado en peso:
 - a) del 2% al 95%, y más particularmente del 5% al 90% de al menos un monómero aniónico etilénicamente insaturado con una función monocarboxílico seleccionada entre los monómeros etilénicamente insaturados

que tienen una función monocarboxílico, tales como ácido acrílico o metacrílico, o hemiésteres de diácidos, tales como monoésteres C_1 - C_4 de ácidos maleico o itacónico, o mezclas de los mismos, o elegidos entre monómeros etilénicamente insaturados con una función dicarboxílico, tales como ácidos crotónico, isocrotónico, cinnámico, itacónico, o maleico, o anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como anhídrido maleico, o elegidos entre monómeros etilénicamente insaturados con una función sulfónico, tales como ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, metalilsulfonato sódico, ácido vinil sulfónico, y ácido estireno sulfónico, o entre monómeros etilénicamente insaturados con una función fosfórico, tales como ácido vinil fosfórico, metacrilato fosfato de etilenglicol, metacrilato fosfato de propilenglicol, acrilato fosfato de etilenglicol, y sus etoxilados, o entre monómeros etilénicamente insaturados con una función fosfónico, tales como ácido vinil fosfónico, o mezclas de los mismos.

del 2 al 95% y más particularmente del 5% al 90% de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico con la fórmula (I):

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & \overline{Q}_{n} & R_2 \\
\hline
Q_{n} & \overline{Q}_{n} & Q_{p} \\
\hline
Q_{q} & \overline{Q}_{q} & \overline{Q}_{q}
\end{array}$$

donde:

5

10

20

25

30

35

40

- 15 m y p representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
 - n representa un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \le (m+n+p)q \le 150$, y preferentemente tal que $15 \le (m+n+p)q \le 120$,
 - R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α - α ' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
 - R' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y preferentemente representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y muy preferentemente un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

o una mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) del 0% al 50% de al menos un monómero de acrilamida o metacrilamida o derivados de los mismos, tales como N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y mezclas de los mismos, o al menos un monómero no soluble en agua, tal como acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados, tales como N-[2-(dimetilamino) etil] metacrilato, o N-[2-(dimetilamino) etil] acrilato, vinílicos, tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y derivados de los mismos, o al menos un monómero de amonio cuaternario catiónico, tal como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o al menos un monómero organofluorado, o al menos un monómero organosililado preferentemente elegido entre moléculas con fórmulas (IIa) o (IIb):

con la fórmula (IIa):

donde:

- m1, p1, m2, y p2 representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- cada q1 y q2 representa un número entero al menos igual a 1 y tal que 0 ≤ (m1+n1+p1)q1 ≤ 150 y 0 ≤ (m2+n2+p2)q2 ≤ 150,
 - r representa un número tal como 1 ≤ r ≤ 200,
 - R₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilisopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
 - R₄, R₅, R₁₀, y R₁₁, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₆, R₇, R₈, y R₉, representan grupos alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,
 - R₁₂ representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
 - A y B son grupos potencialmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

20 con la fórmula (IIb)

5

10

15

25

30

35

$$R - A - Si (OB)_3$$

donde:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilisopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo potencialmente presente, que si acaso representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o la mezcla de más de uno de estos monómeros,
- d) del 0% al 3% de al menos un monómero reticulado elegido entre el grupo constituido por dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilenbis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles, tales como pentaeritritol, sorbitol, y sacarosa, o elegidos entre moléculas con la fórmula (III):

$$R_{13} = \begin{bmatrix} R_{14} & R_{15} & R_{15} & R_{16} & R_{18} & R_{20} & R_{21} & R_{13} & R_{14} & R_{21} & R_{15} &$$

(III)

donde:

- m3, p3, m4, y p4 representan un número de unidades de óxido de alquileno menor de o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de unidades de óxido de etileno menor de o igual a 150,
- cada q3 y q4 representa un número entero al menos igual a 1 y tal que 0 ≤ (m3+n3+p3)q3 ≤ 150 y 0 ≤ (m4+n4+p4)q4 ≤ 150,
- r' representa un número tal que 1 ≤ r' ≤ 200,

5

10

15

35

40

45

50

- R₁₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece al grupo de los vinílicos, así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, y vinilftálico, así como al grupo de los uretanos insaturados, tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilisopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,
- R₁₄, R₁₅, R₂₀, y R₂₁ representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈, y R₁₉, representan grupos alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,
- D y E son grupos potencialmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
 - o mezclas de más de uno de estos monómeros. siendo el total de las proporciones de componentes a), b), c) y d) igual al 100%.
- 6. El uso de un copolímero soluble en agua como un agente para mejorar la activación del brillo óptico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicho copolímero está en su forma ácida o parcial o totalmente neutralizado por uno o más agentes de neutralización que tienen al menos una función de neutralización monovalente o que tienen una función de neutralización polivalente, tales como para la función monovalente, aquellos elegidos entre el grupo constituido por cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, litio, amonio, o aminas primarias, secundarias o terciarias, alifáticas y/o cíclicas, tales como estearilamina, etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono- y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, amino-metil-propanol, morfolina, o para la función polivalente, aquellos elegido entre el grupo constituido por cationes alcalinotérreos divalentes, en particular magnesio y calcio, o cinc, así como cationes trivalentes, incluyendo particularmente aluminio, o ciertos cationes de mayor valencia.
- 30 7. El uso de un copolímero soluble en agua como un agente para mejorar la activación del brillo óptico de acuerdo con la reivindicación 6
 - en un método para dispersar materiales minerales en una suspensión acuosa, caracterizado por que se usa del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente por que se usa del 0,1% al 3% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y por que el material mineral se elige entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, dióxido de titanio, blanco de satén, o trihidróxido de aluminio, mica, y mezclas de estas cargas entre sí, tal como mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o también mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio, o mezclas con fibras sintéticas o naturales, o co-estructuras de minerales, tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio, tales como carbonato de calcio natural elegido entre mármol, calcita, creta, o mezclas de los mismos.
 - en un método para moler materiales minerales en una suspensión acuosa, caracterizado por que se usa del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente por que se usa del 0,1% al 3% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y por que el material mineral se elige entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, dióxido de titanio, blanco de satén, o trihidróxido de aluminio, mica, y mezclas de estas cargas entre sí, tal como mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o también mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio, o mezclas con fibras sintéticas o naturales, o co-estructuras de minerales, tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y preferentemente es carbonato de calcio natural elegido entre mármol, calcita, creta, o mezclas de los mismos.
 - en un método para fabricar cargas másicas, caracterizado por que se usa del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente por que se usa del 0,1% al 1% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y por que el material mineral se elige entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, dióxido de titanio, blanco de satén, o trihidróxido de aluminio, mica, y mezclas de estas cargas entre sí, tal como mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o también mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio, o mezclas con fibras sintéticas o naturales, o co-estructuras de minerales, tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y

preferentemente es carbonato de calcio natural elegido entre mármol, calcita, creta, o mezclas de los mismos

- en un método para fabricar recubrimientos de papel, caracterizado por que se usa del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente por que se usa del 0,1% al 2% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y por que el material mineral se elige entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, dióxido de titanio, blanco de satén, o trihidróxido de aluminio, mica, y mezclas de estas cargas entre sí, tales como mezclas de talco-carbonato de calcio o caolín-carbonato de calcio, o también mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio, o mezclas con fibras sintéticas o naturales, o coestructuras de minerales, tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y preferentemente es carbonato de calcio, tal como un carbonato de calcio natural elegido entre mármol, calcita, creta, o mezclas de los mismos,
 - como un aditivo añadido a suspensiones de materiales minerales dispersados,
 - como un aditivo añadido a suspensiones de materiales minerales molidos,

5

10

15

20

25

30

35

- 8. Una suspensión acuosa de materiales minerales dispersados caracterizada por que contiene el copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 y, más particularmente, por que contiene del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y aún más particularmente por que contiene del 0,1% al 3% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos.
- 9. Una suspensión acuosa de materiales minerales molidos caracterizada por que contiene el copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, y más particularmente por que contiene del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y aún más particularmente por que contiene del 0,1% al 3% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos.
- 10. Una carga másica caracterizada por que contiene el copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 y, más particularmente, por que contiene del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, y aún más particularmente por que contiene del 0,1% al 1% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco de las cargas y/o pigmentos.
- 11. Un recubrimiento de papel caracterizado por que contiene el copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, y más particularmente por que contiene del 0,05% al 5% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, y aún más particularmente por que contiene del 0,1% al 2% en peso seco de dicho copolímero en relación al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.
- 12. Una suspensión, carga másica, o recubrimiento de papel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizada por que el material mineral se elige entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, talco, yeso, dióxido de titanio, blanco de satén, o trihidróxido de aluminio, mica, y mezclas de estas cargas entre sí, tal como mezclas de talco-carbonato de calcio o carbonato de calcio-caolín, o también mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio, o mezclas con fibras sintéticas o naturales, o co-estructuras de minerales, tales como co-estructuras de talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y preferentemente es carbonato de calcio, tal como un carbonato de calcio natural elegido entre mármol, calcita, creta, o mezcla