

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 398**

51 Int. Cl.:
C08F 220/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03769789 .3**
96 Fecha de presentación: **07.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1569970**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Copolímero que dispone de al menos una función injertada alcoxi o hidroxipolialquilén glicol y su utilización**

30 Prioridad:
08.11.2002 FR 0213999

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.03.2012

73 Titular/es:
**OMYA DEVELOPMENT AG
BASLERSTRASSE 42
4665 OFTRINGEN, CH**

72 Inventor/es:
**GANE, Patrick;
BURI, Matthias y
KAESSBERGER, Michael**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 398 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero que dispone de al menos una función injertada alcoxi o hidroxipolialquilén glicol y su utilización

5 La presente invención se relaciona con el sector técnico de las suspensiones de materiales minerales, y antes y/o después del secado sus aplicaciones en los campos de papelería, pintura y después de secado de materiales plásticos y más particularmente en sus aplicaciones en papelería particularmente en el campo de la pasta de satinado en papelería, con el propósito de aportar una mejora del brillo y particularmente el brillo a nivel de la hoja de papel.

10 La invención se relaciona inicialmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y preferiblemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilén glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final y particularmente el brillo a nivel de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°.

La invención se relaciona también con el agente de mejora del brillo del producto final, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°.

15 La invención se relaciona igualmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y preferiblemente débilmente iónico, e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilén glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo de su producto final, y particularmente el brillo a nivel de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°, y se utiliza en un procedimiento de dispersión de pigmentos y/o de cargas minerales en suspensión acuosa. Se relaciona igualmente con el procedimiento de dispersión empleando el dicho copolímero así como las suspensiones acuosas así obtenidas. La invención se relaciona igualmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y preferiblemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilén glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final, y particularmente el brillo a nivel de la hoja de papel cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°, y se utiliza en un procedimiento de trituración de pigmentos y/o de cargas minerales en suspensión acuosa. Se relaciona igualmente con el procedimiento de trituración utilizando el dicho polímero así como las suspensiones acuosas así obtenidas.

20 Se relaciona también con la utilización de las dichas suspensiones acuosas para la fabricación de pasta de satinado. Se relaciona igualmente con el procedimiento de fabricación de pasta de satinado empleando el dicho copolímero así como la pasta de satinado así obtenida.

Se relaciona finalmente con la utilización de las dichas pastas de satinado para el satinado del papel. Se relaciona igualmente con los papeles así obtenidos.

35 La invención se relaciona igualmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y de manera preferible débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilén glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final, y particularmente el brillo a nivel de una hoja de papel cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°, y su utilización en un procedimiento de fabricación de pasta de satinado.

Se relaciona igualmente con las pastas de satinado así obtenidas.

40 Se relaciona también con la utilización de pastas de satinado así obtenidas para el satinado del papel. Se relaciona finalmente con los papeles así obtenidos.

45 La invención se relaciona finalmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y de manera preferible débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función injertada alcoxi o hidroxipolialquilén glicol injertada en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo en el campo de la pintura y de los materiales plásticos.

El procedimiento de fabricación de un papel comprende varias etapas de las cuales: puesta en suspensión acuosa de pigmentos y/o de cargas minerales; utilización de las dichas suspensiones para fabricar cargas de masa y/o pastas de satinado; utilización de las dichas pastas y de las dichas cargas de masa para fabricar y/o satinar los papeles.

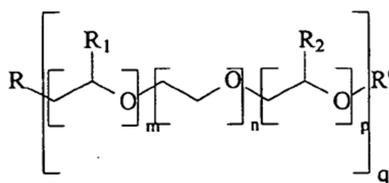
- 5 A todo lo largo de este procedimiento el experto en la técnica mantiene en mente la necesidad de obtener un producto final que presente una fuerte activación del brillo; el crecimiento del brillo a nivel de la hoja de papel es en efecto una de las principales preocupaciones para los papeleros. Esta propiedad de activación del brillo a nivel de la hoja de papel así como los medios conocidos para mejorar ésta en el transcurso del procedimiento precedentemente descrito, son ilustrados a continuación a través de los documentos accesibles al experto en la técnica anterior.
- En el transcurso del dicho procedimiento, las cargas minerales y/o los pigmentos, tales como carbonato de calcio, dolomitas, hidróxido de magnesio, caolín, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satinado o incluso el trihidróxido de aluminio, son inicialmente puestos en suspensión acuosa. Por este hecho, se utilizan agentes de dispersión y/o de ayuda a la trituración de estos pigmentos y/o cargas minerales incluso llamadas materiales minerales.
- 10 Hay que anotar que en toda la descripción, se hablará ya sea de materiales minerales como de carga y/o pigmentos, teniendo estos términos el mismo significado para la Solicitante.
- 15 Estos agentes de dispersión y/o de ayuda a la trituración se comportan como modificadores de la reología donde fluidifican las llamadas suspensiones. La acción mecánica de la trituración facilitada por el empleo de los agentes de ayuda al triturado, aporta además en efecto la reducción del tamaño de las partículas. Se puede igualmente utilizar aditivos que permiten regular la viscosidad de las dichas suspensiones de los materiales minerales. Así el experto conoce el documento EP 0610534 que enseña la preparación de polímeros obtenidos por copolimerización de un monómero isocianato y de monómeros apróticos, luego por funcionalización por medio de aminas o de éteres monoalquilo de polialquilen glicol. Tales agentes son particularmente eficaces para el triturado de pigmentos orgánicos.
- 20 Igualmente, se conoce el documento WO 00/77058 que describe copolímeros a base de un derivado insaturado de un ácido mono o di carboxílico, éter de oxialquilen glicol, polialquilen glicol vinílico, de un compuesto polisiloxano o de un éster. Estos copolímeros son utilizados como agentes dispersantes en las suspensiones de cargas minerales, particularmente en el sector de los cimientos.
- 25 Se conoce igualmente el documento WO 01/96007 que describe un copolímero iónico, hidrosoluble, y que dispone de una función injertada alcoxi polialquilen glicol, cuyo papel es el de dispersar y/o ayudar a la trituración de los pigmentos y/o de las cargas minerales.
- Igualmente, el experto conoce también el documento FR 2707182, que le enseña a utilizar una composición polimérica a base de sales de ácido poliacrílico y fosfonatos, para fluidificar suspensiones de pigmentos inorgánicos.
- 30 De otra parte, el documento WO 94/24202 propone látex insolubles en el agua para composición de satinados pero estos no permiten alcanzar valores de brillo elevados cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°.
- No obstante, este documento, no indica más que los otros que aparecen en la técnica anterior, que el injerto de un grupo alcoxi o hidroxipolialquilen glicol mejore el brillo al nivel de la hoja de papel cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°.
- 35 Las dichas suspensiones acuosas de pigmentos y/o de cargas minerales entran a continuación en la composición de las pastas de satinado.
- 40 Prosiguiendo sus investigaciones con miras a aumentar el brillo, particularmente el brillo de la hoja de papel, la Solicitante encontró de manera sorprendente, que la utilización en procedimientos de trituración de materiales minerales, procedimientos de dispersión de materiales minerales, procedimientos de fabricación de pastas de satinado, de un copolímero hidrosoluble y preferiblemente débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilen glicol injertada en al menos un monómero etilénico insaturado, y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método detallado en la descripción a continuación y llamado "método de visco. intrínseco", permite obtener un aumento del brillo, particularmente del brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°.
- 45 Así la utilización según la invención de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador del brillo, particularmente del brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75° se caracteriza porque el copolímero dispone de al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilen glicol injertada en al menos un monómero etilénico insaturado, y porque el dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método llamado "método de visco. intrínseco".
- 50

La viscosidad intrínseca del copolímero se determina según el método descrito en la publicación Vollmert " Outlines of macromolecular chemistry» volumen III, Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985 y por utilización de una solución de agua bipermutada y de un tubo capilar definido por la norma DIN 53101/0a, de constante 0,005 y de diámetro igual a 0,53 mm. Este método será llamado en la presente solicitud "método de visco. intrínseco".

- 5 Un segundo método de determinación de la viscosidad intrínseca que puede ser utilizado empleando una solución de NaCl 6% y el mismo material que el precedentemente descrito.

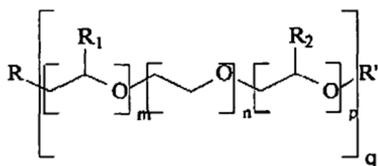
En los ejemplos, en donde este segundo método se utiliza además de la primera, los valores de viscosidad intrínseca obtenidos por este segundo método corresponden al segundo valor indicado.

- 10 De manera más particular, la Solicitante encontró que la presencia en el dicho copolímero de al menos un monómero de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - 15 - q representa un número al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
 - 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 pertenece preferiblemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de insaturados uretanos tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, lo mismo que al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
 - 20 - R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 40 átomos de carbono,
 - R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 40 átomos de carbono,
 - 25 ha permitido la puesta a punto de copolímeros débilmente iónicos e hidrosolubles que comprenden al menos una función alcoxi o hidroxil polialquilén glicol injertada en al menos un monómero etilénico insaturado, que conduce a una mejora del brillo, particularmente del brillo de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°.
- Así, según la invención, el dicho copolímero débilmente iónico e hidrosoluble se compone:
- 30 a) de al menos un monómero aniónico y con función carboxílica o dicarboxílica o fosfónico o fosfórico o sulfónico o su mezcla,
- b) de al menos un monómero no iónico, estando el monómero no iónico constituido de al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - 5 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferiblemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
 - R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - 10 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferiblemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de insaturados uretanos tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, lo mismo que al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
 - 15 - R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- o de mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

el total de las proporciones de los constituyentes a), b) siendo igual a 100% y con una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método llamado "método de visco. intrínseco".

- 20 El dicho copolímero ha conducido a una mejora del brillo y particularmente de brillo del papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, más particularmente entre 45° y 75°.

Este objetivo es alcanzado gracias a la utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble constituido:

- a) de al menos un monómero aniónico e insaturado etilénico y con función monocarboxílica o dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla,
- 25 b) de al menos un monómero no iónico de fórmula (I),

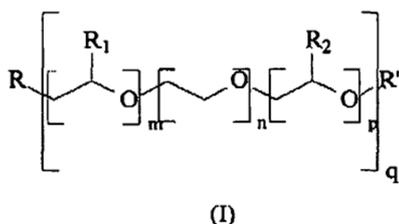
el total de las proporciones de los constituyentes a), b), siendo igual a 100%.

- 30 La utilización, según la invención, de un copolímero débilmente iónico, hidrosoluble, y que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilén glicol injertada en al menos un monómero etilénico insaturado, que conduce a un aumento del brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75° y particularmente el brillo de la hoja de papel, se caracteriza porque el dicho copolímero débilmente iónico e hidrosoluble está constituido:

- a) de al menos un monómero aniónico e insaturación etilénica y con función monocarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres C₁ a C₄ de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o con función dicarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica, y función dicarboxílica tales como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como el anhídrido maleico o con función sulfónica escogida entre los monómeros con insaturación
- 35

- 5 etilénica y con función tales como ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, metalilsulfonato de sodio, ácido vinilsulfónico y ácido estireno sulfónico o bien incluso con función fosfórica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y con función fosfórica tales como ácido vinil fosfórico, fosfato de metacrilato de etilén glicol, fosfato de metacrilato de propilén glicol, fosfato de acrilato de etilén glicol, fosfato de acrilato de propilén glicol y sus etoxilatos, o bien incluso con función fosfónica escogido entre los monómeros con insaturación etilénica y con función fosfónica tales como ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de al menos un monómero con insaturación etilénica no iónica de fórmula (I)



en la cual:

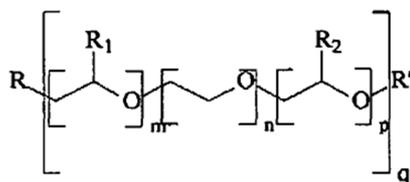
- 10 - m y p representan un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferiblemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
 - R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 15 - R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferiblemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de insaturados uretanos tales como por ejemplo acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, lo mismo que al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
 20 - R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 o de mezcla de varios monómeros de fórmula (I),
 25 el total de las proporciones de los constituyentes a), b) siendo igual a 100%,
 y porque el dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método llamado "método de visco. intrínseco".

Más particularmente la utilización del copolímero precitado se caracteriza porque el dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

- 30 a) de 2% a 95% e incluso más particularmente de 5% a 90% de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y con función monocarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres en C₁ a C₄ de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o con función dicarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y función dicarboxílica tales como ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, tal como anhídrido maleico o con función sulfónica escogido entre los monómeros con insaturación etilénica y con función sulfónica tales como ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, metalil sulfonato de sodio, ácido vinil sulfónico y ácido estireno sulfónico o bien incluso con función fosfórica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y con función fosfórica tales como ácido vinil fosfórico, fosfato metacrilato de etilén glicol, fosfato de metacrilato de propilén glicol, fosfato de

acrilato de etilén glicol, fosfato de acrilato de propilén glicol y sus etoxilatos o bien incluso con función fosfónica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y con función fosfónica tales como el ácido vinil fosfónico o sus mezclas,

5 b) de 2 a 95% e incluso más particularmente de 5% a 90% de al menos un monómero con insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,

- n representa un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,

10 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferiblemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

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

20 - R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

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

el total de las proporciones de los constituyentes a), b) siendo igual a 100%,

25 y porque el dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método llamado "método de visco. intrínseco".

30 El copolímero hidrosoluble y preferiblemente débilmente iónico e hidrosoluble utilizado según la invención se obtiene por procedimientos conocidos de copolimerización radical en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en solventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos, o incluso por procedimientos de polimerización por vía radical controlada tales como el método denominado Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), el método denominado Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), el método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP), o incluso el método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

35 Al final de la polimerización este polímero puede eventualmente ser destilado, y sus funciones carboxílicas pueden ser parcial o totalmente neutralizadas por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente tales como por ejemplo para la función monovalente de las cuales se escoge en el grupo constituido por los cationes alcalinos en particular sodio, potasio, litio, amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como, por ejemplo estearilamina, etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono- y dietilamina, ciclohexilamina,

metilciclohexilamina, metil-amino propanol, morfolina o bien incluso para la función polivalente aquellas escogidas en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y calcio o incluso zinc, lo mismo que para los cationes trivalentes, de los cuales en particular aluminio o incluso para algunos cationes de valencia más elevada.

- 5 Cada agente de neutralización interviene entonces según las tasas de neutralización propias de cada función de valencia.

10 Según otra variante, el copolímero proveniente de la reacción de copolimerización puede eventualmente antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, ser tratado y separado en varias fases, según procedimientos estáticos o dinámicos conocidos del experto, por uno o varios solventes polares que pertenecen particularmente al grupo constituido por agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano y sus mezclas.

La invención se relaciona también con el dicho copolímero débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxil polialquilén glicol injertado en al menos un monómero etilénico insaturado que permite la mejora del brillo del papel, pinturas y plásticos.

- 15 Así según la invención el activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75° se caracteriza porque es el copolímero hidrosoluble de manera preferible débilmente iónico e hidrosoluble precipitado.

La invención se relaciona también con el procedimiento de dispersión que emplea el dicho copolímero.

- 20 Este procedimiento de dispersión según la invención se caracteriza porque utiliza el dicho copolímero, y de manera particular porque utiliza el 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente porque utiliza el 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

25 Este procedimiento de dispersión en suspensión acuosa de materiales minerales según la invención se caracteriza porque el material mineral se escoge entre el carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satinado o incluso trihidróxido de aluminio, mica y la mezcla de estas cargas entre ellas, como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales, o incluso las coestructuras de minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y más particularmente carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, creta o sus mezclas.

- 30 La invención se relaciona también con el procedimiento de trituración empleando el dicho copolímero.

Este procedimiento de trituración en suspensión acuosa de materiales minerales según la invención se caracteriza porque se utiliza el dicho copolímero, y de manera particular porque se utiliza el 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente porque se utiliza de 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

35 Este procedimiento de trituración en suspensión acuosa de materiales minerales según la invención se caracteriza porque el material mineral se escoge entre el carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satinado o incluso trihidróxido de aluminio, mica y la mezcla de estas cargas entre ellas, como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales, o incluso las coestructuras de minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y más particularmente carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, creta o sus mezclas.

40 Las suspensiones acuosas de carga y/o pigmentos dispersados y/o triturados según la invención se caracterizan porque contienen el dicho copolímero y más particularmente porque contienen de 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, e incluso más particularmente 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho agente con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

45 Se caracterizan igualmente porque el material mineral se escoge entre el carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satinado o incluso trihidróxido de aluminio, mica y mezcla de estas cargas entre ellas, como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales, o incluso las coestructuras de minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y

más particularmente carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, creta o sus mezclas.

La invención se relaciona igualmente con la utilización de las dichas suspensiones acuosas de material mineral según la invención en el campo de la papelería y más precisamente en el satinado del papel.

- 5 Las pastas de satinado según la invención se caracterizan porque contienen el dicho copolímero y más particularmente porque contienen de 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, e incluso más particularmente 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

Los papeles satinados según la invención se caracterizan porque contienen el dicho copolímero.

- 10 Hay que anotar que un pigmento brillante en satinado puede ser utilizado como pigmento en carga de masa con una menor influencia en la retención de las cargas más que un pigmento de la misma finura, pero disperso con un poliacrilato.

Las composiciones de pintura y material plástico según la invención se caracterizan porque contienen el dicho copolímero.

- 15 El alcance y el interés de la invención serán mejor percibidos gracias a los ejemplos siguientes que no se considerarán limitativos.

Ejemplo 1

- 20 Este ejemplo se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención en un procedimiento de trituración de cargas minerales. Se relaciona igualmente con la utilización de suspensiones así obtenidas en la fabricación de pastas de satinado en papelería, siendo utilizadas estas dichas pastas para satinar papel. Este ejemplo se relaciona también con la medida del brillo de los papeles obtenidos.

En este ejemplo, para las pruebas N° 1 y 2, el papel soporte utilizado es un papel presatinado con un carbonato de calcio comercializado por la sociedad Omya bajo el nombre Covercarb™ 60ME.

Este papel soporte presenta las siguientes características:

- 25 - un peso específico igual a 82 g/m² medido según la norma 1301 ISO 536
- un blanqueador R_{457+UV} igual a 96% medido según la norma ISO 2470
- un blanqueador R_{457-UV} igual a 87% medido según la norma ISO 2470
- una opacidad igual a 89,5% medida según la norma DIN 53 146
- una rugosidad igual a 4,8 µm medida según la norma ISO 8791-4

- 30 Prueba N° 1

- Esta prueba ilustra la técnica anterior y utiliza una suspensión de carbonato de calcio triturado con 0,9% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad intrínseca igual a 7,8 ml/g según el método de visco. intrínseco precipitado, y de granulometría tal como 97% en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm y 81% en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sédigraph™ 5100.

- 35 Este carbonato de calcio tiene una demanda en polímero catiónico PDDPC igual a 33990 µ Val/kg, siendo medida esta demanda en polímero catiónico con la ayuda del titulador Mettler DL 77 y del detector Mütec PCD 02 por el método de titulación catiónico utilizando 0,005 mol de una solución de 20% de cloruro de poli(N,N-dimetil-3,5-dimetileno-piperidio (PDDPC) vendido por Acros Organics.

- 40 La dicha suspensión entra a continuación en la composición de la pasta de satinado que se va a probar, compuesta de:

- 80 partes en seco de la suspensión acuosa de carbonato de calcio que se va a probar,

ES 2 377 398 T3

- 5 partes en seco de una suspensión acuosa de carbonato de calcio más burdo,
- 15 partes de caolín deslaminado,
- 9,5 partes de aglomerante,
- 0,32 partes de carboximetil celulosa,
- 5 - 0,6 partes de alcohol polivinílico,
- 0,15 partes de azulante óptico, y
- 0,4 partes de estearato de calcio.

y preparado al 68% de concentración en materia seca, como sigue.

10 Se mezcla, en un recipiente que contiene 20 kg de agua y 0,125 kg un poliacrilato de sodio de concentración en materia seca igual a 42% y de viscosidad intrínseca igual a 6,2 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, 22,5 kg de una suspensión acuosa, a 78,2% de concentración en materia seca, de carbonato de calcio más burdo comercializado por Omya bajo la denominación Hydrocarb™ 60 y 356.5 kg de una suspensión acuosa, a 78,5% de concentración en material seco, de la suspensión de carbonato de calcio que se va a probar.

15 La mezcla de los carbonatos de calcio efectuada, se agregan bajo una velocidad de agitación media, 52,5 kg de un caolín deslaminado comercializado por Kaolin International B.V. bajo la denominación Amazon™ 88.

La agitación se mantiene a velocidad media durante 15 minutos y después de la verificación visual de la presencia o no de aglomerantes, se prosigue la agitación hasta la desaparición de algunos aglomerados o entonces detenida si no hay aglomerados.

20 Se añade entonces 7,5 kg de una solución acuosa al 15% de concentración, de carboximetil celulosa previamente disuelta durante al menos 20 minutos con al menos 90°C y comercializado por Noviant bajo la denominación de CMC Finnfix™ 10:

Se añaden igualmente 8,4 kg de una solución acuosa al 25% de concentración, de alcohol polivinílico previamente disuelto durante al menos 20 minutos con al menos 90° C y comercializado por Clariant bajo la denominación Mowiol™ 4 = 98.

25 Como aglomerante, se añaden entonces 28 kg de una dispersión acuosa al 50% en peso de un estireno-butadieno comercializado por Dow Europe bajo la denominación Dow Latex DL 940 y 38,5 kg de una dispersión acuosa al 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D.

30 Finalmente se agregan 1,9 kg de azulante óptico bajo la forma de un derivado acuoso de 4,4-diaminoestilbeno-2,2-ácido disulfónico comercializado por Bayer bajo el nombre de Blancophor™ P así como a 2,8 kg de una dispersión acuosa a 50% de concentración en materia seca de un estearato de calcio vendido por Henkel-Nopco AS bajo el nombre Nopcote™ C-104.

Efectuadas estas adiciones, la agitación se mantiene durante incluso 15 minutos.

El pH de la pasta de satinado es entonces controlado y regulado con un valor de aproximadamente 9 con la ayuda de una solución de soda al 10%.

35 El contenido en materia seca de la pasta de satinado es también controlado y regulado con un valor de aproximadamente 68,5% por adición eventual de agua.

La viscosidad Brookfield™ de la pasta de satinado obtenida medida a 32°C con la ayuda del viscosímetro Brookfield™ modelo DV-II+ equipado del móvil correspondiente es igual a 6100 mPa.s a 20 min⁻¹ y 1800 mPa.s a 100 min⁻¹.

40 La pasta de satinado obtenida sirve para satinar hojas de papel soporte precipitado con la ayuda de un satinado piloto Comblades de la sociedad Jagenberg GmbH equipado de una lámina de 0,457 mm de espesor.

ES 2 377 398 T3

Una cabeza "long dwell" se utiliza con un ángulo de lámina de 45°. La velocidad de satinado es de 1000 m/s, y la capa media depositada es de 11 g/m² en cada cara del papel.

La humedad relativa obtenida por cada papel es del orden de 4,2% a 4,6% en peso por peso.

5 El papel así satinado es a continuación calandrado con la ayuda de una supercalandradora con 9 zonas de contacto entre los diez rodillos, comercializado por Kleinewefers.

El diámetro del calandrado de hierro es de 180 mm y de 270 mm con respecto al algodón.

La medida de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 del papel satinado y calandrado, que consiste en pasar la hoja de papel satinada y calandrada en el brillantómetro de laboratorio del laboratorio BYK-Gardner "haze gloss" en papel con soporte de vidrio determina el supercalandraje.

10 Siendo hecha esta medida de brillo, las muestras de papel son cortados en formato DIN A3 y son condicionadas en una pieza climatizada y según la norma DIN EN 20187 para determinación de los valores de brillo 45° DIN y 75° DIN (DIN 54 502) y 75° TAPPI.

Los valores de diversos brillos figuran en la tabla 1 situada al final de la prueba N° 2.

Prueba N° 2

15 Esta prueba ilustra la invención y emplea, como agente de ayuda al triturado, 1,8% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, de:

a) 3,0% de ácido acrílico y 2,0% ácido maleico

b) 94,0% de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R₁ representa el hidrógeno

20 R₂ representa el hidrógeno

R representa el grupo vinilo

R' representa el radical metilo

con m= p= 0; n= 114; q= 1 y (m+n+p)q= 114

c) 1,0 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

25 R representa el grupo metacrilato

A representa el radical propilo

B representa el radical metilo

30 de viscosidad intrínseca igual a 39,5 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precitado (e igual a 30,3 ml/g según el segundo método) para obtener por un triturado en dos etapas, una suspensión de carbonato de calcio a 74,7% en peso de materia seca y de granulometría tal como 98% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm y 78% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sédigraph™ 5100.

35 Este procedimiento de trituración en dos etapas consiste en triturar en el transcurso de la primera etapa, una suspensión de carbonato de calcio de diámetro medio inicial igual a 5 µm, medida con la ayuda del granulómetro Sédigraph™ 5100 en una suspensión acuosa de carbonato de calcio con una granulometría tal como 62% en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm y 37% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sédigraph™ 5100, luego se tritura esta suspensión con la granulometría final buscada.

40 Al final del triturado, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide con la ayuda de un viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 giros por minuto con el móvil adecuado.

ES 2 377 398 T3

Se obtiene un valor de viscosidad Brookfield™ igual a 750 mPa.s.

5 Una hora después del fin del triturado, se recupera en un erlenmeyer una muestra de la suspensión pigmentaria de la cual la granulometría de esta suspensión (98% en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 2 µm y 78% en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 µm) es medida con la ayuda de un granulómetro Sédigraph™ 5100.

10 Después de un tiempo de reposo de siete días en el erlenmeyer, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide por introducción, después de 5 minutos de agitación del erlenmeyer, del móvil adecuado del viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, con una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 giros por minuto. Se obtiene un valor de 680 mPa.s que constituye el valor de viscosidad Brookfield™ llamado viscosidad Brookfield™ APAG (después de la agitación).

La superficie específica BET del pigmento obtenido, determinada según la norma ISO 9277, es igual a 7,5 m²/g.

La demanda catiónica del pigmento obtenido, determinada según el método PDDPC precitado, es igual a 3850 µVal/kg.

15 La dicha suspensión entra a continuación en la composición de la pasta de satinado que se va a probar, compuesta de:

- 80 partes en seco de la suspensión acuosa de carbonato de calcio que se va a probar,

- 5 partes en seco de una suspensión acuosa de carbonato de calcio más burdo

- 15 partes de caolín deslaminado,

- 9,5 partes de aglomerante,

20 - 0,32 partes de carboximetil celulosa,

- 0,6 partes de alcohol polivinílico,

- 0,15 partes de azulante ópticos y

- 0,4 partes de estearato de calcio.

y preparado a 68% de concentración en materia seca, como sigue.

25 Se mezcla, en un recipiente que contiene 20 kg de agua y 0,125 kg de un poliacrilato de sodio de concentración en materia seca igual a 42% de viscosidad intrínseca igual a 6,2 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precitado, 22,5 kg de una suspensión acuosa, a 78,2% de concentración en materia seca, de carbonato de calcio más burdo comercializado por Omya bajo la denominación Hydrocarb™ 60 y 375 kg de la suspensión acuosa que se va a probar de carbonato de calcio según la invención obtenida precedentemente a 74,7% de concentración en materia seca.

30 La mezcla de carbonato de calcio efectuada, se agrega bajo una velocidad de agitación media, 52,5 kg de caolín deslaminado comercializado por Kaolín International B.V. bajo la denominación Amazon™ 88.

35 La agitación se mantiene con velocidad media durante 15 minutos y después de la verificación visual de la presencia o no de aglomerantes, se prosigue la agitación hasta la desaparición de algunos aglomerantes y entonces se detiene si no hay aglomerantes.

Se agrega entonces 7,5 kg de una solución acuosa al 15% de concentración, de carboximetil celulosa previamente disuelta durante al menos 20 minutos con al menos 90°C y comercializada por Noviant bajo la denominación CMC Finnfix™ 10.

40 Se agregan igualmente 8,4 kg de una solución acuosa al 25% de concentración, de alcohol polivinílico previamente disuelto durante al menos 20 minutos con al menos 90°C y comercializado por Clariant bajo la denominación Mowiol™ 4-98.

ES 2 377 398 T3

5 Se agrega entonces como aglomerante, 28 kg de una dispersión acuosa al 50% en peso de un estireno-butadieno comercializado por Dow Europe bajo la denominación Dow Latex DL 940 y 38,5 kg de una dispersión acuosa al 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S-360 D. Finalmente se agregan 1,9 kg de azulante óptico bajo la forma de un derivado acuoso de 4,4-diaminoestilbeno-2,2-ácido disulfónico comercializado por Bayer bajo el nombre de Blancophor™ P así como 2,8 kg de una dispersión acuosa al 50% de concentración en materia seca de un estearato de calcio vendido por Henkel-Nopco bajo el nombre Nopcote™ C-104.

Efectuadas estas adiciones, se mantiene la agitación durante incluso 15 minutos.

10 El pH de la pasta de satinado es entonces controlado y ajustado en un valor de aproximadamente 9 con la ayuda de una solución de soda al 10%.

El contenido en materia seca de la pasta de satinado es también controlado y regulado con un valor de aproximadamente 68,5% por adición eventual de agua.

15 La viscosidad Brookfield™ de la pasta de satinado obtenida medida a 32°C con la ayuda del viscosímetro Brookfield™ modelo DV-II+ equipado del móvil correspondiente es igual a 3600 mPa.s a 20 min⁻¹ y 1200 mPa.s a 100 min⁻¹.

La pasta de satinado obtenida sirve para satinar, con el mismo modo de operación y el mismo material que en la prueba N° 1, hojas de papel soporte precitadas con la ayuda de un satinado piloto Combiblades de la sociedad Jagenberg GmbH equipada de una lámina de 0,457 mm de espesor.

20 Siendo satinado y calandrado el papel con el mismo modo de operación y el mismo material que en la prueba N° 1, se determinan los valores de brillo 45° DIN y 75° DIN (DIN 54 502) y 75° TAPPI con el mismo modo de operación y el mismo material que en el ensayo N° 1.

Los valores de los diversos brillos figuran en la tabal 1 siguiente.

TABLA 1

	Norma utilizada	unidad	Técnica anterior Ensayo N° 1	Invencción Ensayo N° 2
Papel satinado	DIN EN ISO 536	g/m2	102	105
Brillo (75°TAPPI) OS	TAPPI	%	75	80
Brillo (75°TAPPI) SS	TAPPI	%	77	82
Brillo (75°DIN) OS	DIN 54 502	%	46	50
Brillo (75°DIN) SS	DIN 54 502	%	48	54
Brillo (45°DIN) OS	DIN 54 502	%	17	23
Brillo (45°DIN) SS	DIN 54 502	%	19	28
Rugosidad (PPS) 1.0 soft OS	ISO 8791-4	Pm	0.610	0.579
Rugosidad (PPS) 1.0 soft SS	ISO 8791-4	Pm	0.608	0.530
OS = Superficie superior (<i>Oberseite</i>)				
SS = Lado de la tela o anverso (<i>Siebseite</i>)				

La lectura de la tabla permite constatar que el papel satinado con las pastas de satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio natural según la invención muestra un brillo más elevado cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75° y una rugosidad más baja que el papel satinado con pastas de satinado estándar de la técnica anterior.

5 **Ejemplo 2**

Este ejemplo se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención en otro procedimiento de trituración de cargas minerales. Se relaciona igualmente con la utilización de suspensiones así obtenidas en la fabricación de pastas de satinado en papelería, siendo utilizadas estas llamadas pastas para satinar papeles. Este ejemplo se relaciona también con la medida del brillo de los papeles obtenidos.

10 Prueba número 3

Esta prueba ilustra la técnica anterior y emplea la suspensión de carbonato de calcio triturado de la prueba N° 1 y de granulometría tal como 97% en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm y 81% en peso de las partículas con un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sédigraph™ 5100.

15 Se diluye la dicha suspensión a una concentración igual a 50% en materia seca, luego se mezcla, en una relación 50:6, con una dispersión acuosa a 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D. La pasta de satinado así obtenida sirve para satinar hojas de papel soporte Syntape con la ayuda de un satinado Erichsen.

20 El papel así satinado es a continuación calandrado cuatro veces con la ayuda de una calandradora Dixon modelo 8000 cuyas muestras de papel son cortadas en formato DIN A3 y son acondicionadas en un cuarto climatizada y según la norma DIN EN20187 para determinación de valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 con la ayuda del brillantómetro del laboratorio BYK-Gardner.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° =2,25

Brillo a 60° =28

25 Brillo a 85° =84,5.

Prueba N° 4

Este ensayo ilustra la invención y emplea 2,08% en peso seco con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, de:

a) 8,7% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico

30 b) 89,4% de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R₁ representa el hidrógeno

R₂ representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

35 Con m = p = 0; n = 11.4; q = 1 y (m+n+p)q = 114

c) 0,4% de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa al grupo metacrilato

A representa al radical propilo

B representa al radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,7 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para obtener a partir de un carbonato de calcio y un diámetro mediano de 15 μm , una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración en materia seca igual a 75% en peso y que tiene una granulometría tal como 81% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 1 μm medido en el Sédigraph™ 5100.

- 5 Por este hecho, se utiliza un triturador del tipo Dyno-Mill™ con cilindro fijo e impulsor que gira, cuyo cuerpo triturador está constituido por molinos a base de zirconio de diámetro comprendido en el intervalo 0,6 milímetros a 1 milímetro.

El volumen total ocupado por el cuerpo triturado es de 1000 centímetros cúbicos mientras que su masa es de 2700 g.

La cámara de trituración tiene un volumen de 1400 centímetros cúbicos.

- 10 La velocidad circunferencial del triturador es de 10 metros por segundo.

La suspensión de pigmento se recicla a razón de 40 litros por hora.

La salida del Dyno-Mill está provista de un separador de mayas 200 micrones que permiten separar la suspensión resultante del triturado y el cuerpo triturador.

La temperatura durante cada ensayo de trituración es mantenida aproximadamente a 60°C.

- 15 Al final del triturado, la concentración en materia seca final es igual a 74,7% y la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide con la ayuda de un viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, con una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 giros por minuto con el móvil adecuado.

Se obtiene un valor de viscosidad Brookfield™ igual a 712 mPa.s.

- 20 Después de un tiempo de reposo de 7 días en el erlenmeyer, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide por introducción, en el erlenmeyer no agitado, del móvil adecuado del viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 giros por minuto, se obtiene un valor de 2240 mPa.s que constituye el valor de viscosidad Brookfield™ llamado viscosidad Brookfield™ AVAG (antes de agitación).

Las mismas medidas de viscosidad Brookfield™ se efectúan igualmente una vez el Erlenmeyer agitado durante 15 minutos y constituyen los resultados de viscosidad APAG (después de agitación). Se obtiene 686 mPa.s.

- 25 Habiendo sido efectuadas estas medidas de viscosidad Brookfield™, se procede con la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

Este último, determinada según el método PDDPC precipitado, es igual a 7050 $\mu\text{Val/kg}$.

- 30 La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida se diluye entonces a 50% y luego se mezcla, con una dispersión acuosa al 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y la misma relación que la prueba N° 3 con el fin de formar una pasta de satinado que es satinada en el mismo papel soporte que el de la prueba N° 3.

Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se efectúan, con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba N° 3.

- 35 Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 4,25

Brillo a 60° = 44

Brillo a 85° = 87.5.

Prueba N° 5

- 40 Esta prueba ilustra la invención y emplea 2,02% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, de:

a) 8,7% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico

b) 89,5% de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R₁ representa el hidrógeno

R₂ representa el hidrógeno

5 R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ y $(m+n+p)q = 114$.

c) 0,4% de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo vinilo

10 A está ausente

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,4 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro medio de 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración en materia seca igual a 75% en peso y que tiene una granulometría tal como 83% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sédigraph™ 5100.

15

Por este hecho, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo de operación de trituración para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidas con el mismo método que la prueba N° 4 son las siguientes:

20 Concentración en materia seca = 74,3%

Viscosidad (T₀) = 613 mPa.s

Viscosidad AVAG (T_{7 días}) = 3030 mPa.s

Viscosidad APAG (T_{7 días}) = 650 mPa.s

25 Habiendo sido efectuadas estas medidas de viscosidad Brookfield™, se procede con la determinación de la solicitud catiónica del pigmento obtenido.

Esta última, determinada según el método PDDPC precipitado, es igual a 7180 µ Val/kg.

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida se diluye entonces a 50% y luego se mezcla, con una dispersión acuosa a 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y la misma relación que en la prueba N° 3 con el fin de formar una pasta de satinado que es satinada en el mismo papel soporte que el de la prueba N° 3.

30

Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se efectúan, con la ayuda del brillantómetro del laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba N° 3.

Los resultados obtenidos son;

35 Brillo a 20° = 4,25

Brillo a 60° = 46

Brillo a 85° = 89.

Prueba N° 6

Esta prueba ilustra la invención y emplea 2,08% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, de:

5 a) 8,7% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico

b) 87,0% de un monómero de fórmula (I) en el cual:

R₁ representa el hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

10 R' representa un radical metilo

con $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ y $(m+n+p)q = 114$

c) 3,0% de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo metacrilato

A representa el grupo propilo

15 B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 23,2 ml/g según el método llamado método de visco.intrínseco precitado, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro medio de 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración en materia seca igual a 75% en peso y que tiene una granulometría tal como 81% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sédigraph™ 5100.

20 Por este hecho, se utiliza el mismo equipo del mismo modo de operación del triturado para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidas con el mismo método que la prueba N° 4 son los siguientes:

Concentración en materia seca = 77,0%

25 Viscosidad (T₀) = 648 mPa.s

Viscosidad AVAG (T_{7 días}) = 2840 mPa.s

Viscosidad AOAG (T_{7 días}) = 747 mPa.s

Habiendo sido efectuadas estas medidas de viscosidad Brookfield™, se procede con la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

30 Esta última, determinada según el método PDDPC precitado, es igual a 6900 µ Val/kg.

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida es entonces diluido a 50% y luego mezclada, con una dispersión acuosa al 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y la misma relación que la prueba N° 3 con el fin de formar una pasta de satinado que es satinada en el mismo papel soporte que el de la prueba N° 3.

35 Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 son efectuados, con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado efectuado en las mismas condiciones con el mismo material que en la prueba N° 3.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 3,75

Brillo a 60° = 43

Brillo a 85° = 88,5

5 Prueba N° 7

Este ensayo ilustra la invención y emplea 2,08% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, de:

a) 8,7% de ácido acrílico y 1,5% de ácido metacrílico

b) 87,0% de un monómero de fórmula (I) en la cual:

10 R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q = 1 y (m+n+p)q = 114

15 c) 3,0% de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo vinilo

A está ausente y

B representa el radical metilo

20 de viscosidad intrínseca igual a 20,0 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro medio de 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración en materia seca igual a 75% en peso y que tiene una granulometría tal como 83% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sédigraph™ 5100.

Por este hecho, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo de operación de trituración para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

25 Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método que en la prueba N° 4 son los siguientes:

Concentración en materia seca = 74,3%

Viscosidad (T₀) = 808 mPa.s

Viscosidad AVAG (T_{7 días}) = 3000 mPa.s

30 Viscosidad APAG (T_{7 días}) = 802 mPa.s

Habiendo sido efectuadas estas medidas de viscosidad Brookfield™, se procede con la determinación de la demanda catiónica del pigmento obtenido.

Esta última, determinada según el método PDDPC precipitado, es igual a 7710 µ Val/kg.

35 La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenido se diluye entonces al 50% y luego se mezcla, con dispersión acuosa al 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la determinación

ES 2 377 398 T3

Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y en la misma relación que la prueba N° 3 con el fin de formar una pasta de satinado que es satinada en el mismo papel soporte que el de la prueba N° 3.

5 Los valores de brillo 20°, 60°, 85° ISO 2813 se efectúan, con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandrado efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba N° 3.

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 5,0

Brillo a 60° = 46

Brillo a 85° = 90,5

10 Prueba N° 8

Esta prueba ilustra la técnica anterior y emplea la suspensión de carbonato de calcio vendido por la sociedad Omya bajo el nombre Hidrocarb™ 90ME.

El valor de brillo 75° TAPPI es entonces medido con la ayuda del brillantómetro del laboratorio del satinado pero sin ningún calandrado.

15 Los resultados obtenidos es brillo 75° TAPPI = 27,3.

Prueba N° 9

Esta prueba ilustra la invención y emplea 1,21% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, de:

a) 6,0% de ácido acrílico y 1,7% de ácido metacrílico

20 b) 87,2% de monómero de fórmula (I) en la cual:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

25 con $m = p = 0$; $n = 113$; $q = 1$ y $(m+n+p)q = 113$

y 5,0% de monómero de fórmula (I) en la cual:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacriluretano

30 R' representa el radical metilo

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

c) 0,1% de acrilato de etilo

35 de viscosidad intrínseca = 32,1ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precitado, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro medio de 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración en materia seca igual a aproximadamente 76% en peso y que tiene una

granulometría tal como 91% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 2 μm medido en el Sédigraph™ 5100.

Por este hecho, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo de operación de trituración para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

- 5 Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad Brookfield™ (T_0) obtenidas con el mismo método que en la prueba N° 4 son los siguientes:

Concentración en materia seca = 74,7%

Viscosidad (T_0) = 295 mPa.s

- 10 La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida se diluye entonces en 50% y luego se mezcla, con una dispersión acuosa al 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y la misma relación que la prueba N° 3 con el fin de formar una pasta de satinado que es satinada en el mismo papel soporte que el de la prueba N° 3.

Los valores de brillo 75° TAPPI se efectúan, con la ayuda del brillantómetro del laboratorio BYK-Gardner, sin calandrado efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba N° 3.

- 15 El resultado obtenido es:

Brillo 75° TAPPI = 46,3.

Prueba N° 10

Esta prueba ilustra la invención y emplea 1,60% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, de:

- 20 a) 11,8% de ácido acrílico y 16,1% de ácido metacrílico
b) 69,1% de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa hidrógeno

R_2 representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

- 25 R' representa el radical metilo

con $m = p = 0$; $n = 113$; $q = 1$ y $(m+n+p)q = 113$ y de 3,0% de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa radical metilo

R_2 representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilamida

- 30 R' representa el radical metilo

con $m = 3$; $p = 0$; $n = 9$; $q = 1$ y $(m+n+p)q = 12$,

de viscosidad intrínseca = 61,1 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro medio de 15 μm , una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración en materia seca igual a 76% en peso y que tiene una granulometría tal como 92% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 2 μm medido en el Sédigraph™ 5100.

- 35 Por este hecho, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo de operación de trituración para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad BrookfieldTM (T_0) obtenidos con el mismo método que en la prueba N° 4 son los siguientes:

Concentración en materia seca = 76,0%

Viscosidad (T_0) = 610 mPa.s

- 5 La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenido se diluye entonces al 50% y luego se mezcla, con una dispersión acuosa al 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación AcronalTM S 360 D, en las mismas condiciones y la misma relación que la prueba N° 3 con el fin de formar una pasta de satinado que es satinada en el mismo papel soporte que el de la prueba N° 3.

- 10 Los valores de brillo 75° TAPPI son efectuados, con la ayuda del brillantómetro del laboratorio BYK-Gardner, sin calandrado efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba N° 3.

El resultado obtenido es:

Brillo 75° TAPPI = 50,0.

- 15 La lectura de los resultados de brillo de las pruebas N° 3 a 7 permiten constatar que el papel satinado con las pastas de satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestran un brillo más elevado cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75° que el papel satinado con las pastas de satinado estándar de la técnica anterior.

La lectura de los resultados de brillo de las pruebas N° 8 a 10 permiten constatar que el papel satinado con las pastas de satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestra un brillo más elevado incluso para un papel no calandrado.

20 **Ejemplo N° 3**

Este ejemplo se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención en un procedimiento de dispersión de cargas minerales, y más particularmente en carbonato de calcio. Se relaciona igualmente con la utilización de suspensiones así obtenidas en la fabricación de pastas de papelería, siendo utilizadas estas llamadas pastas para satinar papeles. Este ejemplo se relaciona también con la medida del brillo de los papeles así obtenidos.

- 25 En los ensayos que corresponden con este ejemplo, se comienza por dispersar una suspensión de materiales minerales, según uno de los métodos bien conocidos del experto.

La viscosidad de las dichas suspensiones se determina por el empleo del mismo modo de operación y el mismo material que el utilizado en el ejemplo 2.

Las dichas suspensiones entran a continuación en la composición de las pastas de satinado.

- 30 En este ejemplo, cada una de las pastas de satinado se realiza por el empleo del mismo modo de operación y el mismo material que el utilizado en el ejemplo 2.

Se mide finalmente el brillo de la hoja de papel satinada y calandrada, por el empleo del mismo modo de operación y del mismo material que el utilizado en el ejemplo 2.

Prueba N° 11

- 35 Esta prueba ilustra la técnica anterior y emplea 0,49% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato neutralizado de magnesio y de sodio de viscosidad intrínseca igual a 7,8 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para dispersar en agua y con una concentración en materia seca igual a 72,2%, un carbonato de calcio de granulometría tal como 96% en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 2 μm y 74% en peso de partículas con un diámetro inferior a 1 μm medido en el SédigraphTM 5100.

40

Los resultados obtenidos son:

Brillo a 20° = 2,70

Brillo a 60° = 32

Brillo a 85° = 86.

Prueba Nº 12

- 5 Esta prueba ilustra la invención y emplea, según el mismo modo de operación que la prueba precedente, 0,77% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero de la prueba Nº 2 según la invención.

Brillo a 20° = 3,25

Brillo a 60° = 42

Brillo a 85° = 87

Prueba Nº 13

- 10 Esta prueba ilustra la invención y emplea, según el modo de operación que la prueba precedente, 0,87% en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, el copolímero de la prueba Nº 6 según la invención.

Los resultados son:

Brillo a 20° = 2,75

Brillo a 60° = 36

- 15 Brillo a 85° = 86,5.

La lectura de los resultados de brillo de las pruebas Nº 1 a 13 permite constatar que el papel satinado con las pastas de satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestra un brillo más elevado que el papel satinado con las pastas de satinado estándar de la técnica anterior.

Ejemplo 4

- 20 Este ejemplo ilustra un procedimiento de fabricación de pasta de satinado y se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención como aditivos en la suspensión de materiales minerales que entran en la fabricación de pastas de satinado en papelería. Este ejemplo se relaciona también con la medida del brillo de los papeles así obtenidos. Este ejemplo tiene finalmente por objeto ilustrar la eficacia de copolímeros según la invención como activadores de brillo de los papeles satinados.

- 25 Prueba Nº 14

Esta prueba es una prueba testigo que ilustra una pasta de satinado no empleando ninguna adición de aditivo en la suspensión de cargas minerales.

- 30 Así, se advierte que, la pasta de satinado mezclando inicialmente una suspensión de carbonato de calcio comercializado por la sociedad OMYA bajo el nombre Covercarb™ 75ME, y una suspensión de caolín, comercializado por la sociedad HUBER bajo el nombre Hydragloss™ 90 que corresponde a 100 partes en peso de pigmento seco compuesto de 70 partes de carbonato de calcio y de 30 partes de caolín, añadiendo luego sucesivamente para estas 100 partes:

- la cantidad de agua necesaria para la obtención de una suspensión de concentración en materia seca igual a 60%,
- 35 - una parte expresada en peso seco de alcohol polivinílico vendido bajo el nombre Mowiol™ 4-98 por la sociedad CLARIANT,
- una parte expresada en peso seco de carboximetil celulosa vendida bajo el nombre Finnfix® 10 por la sociedad NOVIANT,
- 12 partes expresadas en peso seco de un látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW CHEMICAL bajo el nombre de DL 966™,

- y 0,8 partes en peso en el estado de azulante óptico Blacophor PTM comercializado por la sociedad BAYER.

Efectuados estos ajustes, la agitación se mantiene durante incluso 15 minutos.

El pH de la pasta de satinado se controla entonces y regula a un valor de 8,6 con la ayuda de una solución de soda al 10%.

- 5 El contenido en materia seca de la pasta de satinado es también controlado y regulado con un valor de 59,8% por adición eventual de agua.

La viscosidad BrookfieldTM de la pasta de satinado obtenida medida a 32°C con la ayuda del viscosímetro BrookfieldTM modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 7020 mPa.s a 10 t/min y 1240 mPa.s a 100 t/min.

- 10 Se utiliza a continuación esta pasta de satinado para satinar una hoja de papel de dimensiones de 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m² por medio de un satinado de laboratorio K-Coater.

Esta hoja de papel es así satinada con 10 g/m² luego secada en una estufa no ventilado durante 5 minutos a 50°C.

El papel así satinado es entonces calandrado en dos pasos con la ayuda de una calandradora de laboratorio Ramisch tipo RK22HU a una temperatura de 80°C y bajo una presión de 40 bars.

- 15 Las muestras de papel calandrado son a continuación cortadas en formato DIN A3 y acondicionadas en un cuarto climatizado según la norma DIN EN 20187 para determinarle el valor de brillo a 75° TAPPI según Lehmann con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner.

El resultado obtenido es:

Brillo a 75° TAPPI = 70,6.

- 20 Prueba N° 15

Esta prueba ilustra la invención y emplea una pasta de satinado que contiene un copolímero según la invención añadido en la suspensión de cargas minerales.

- 25 Así, se advierte que, la pasta de satinado se mezcla iniciando una suspensión de carbonato de calcio comercializado por la sociedad Omya bajo el nombre CovercarbTM 75ME, y una suspensión de caolín comercializados por la sociedad HUBER bajo el nombre HydraglossTM 90 que corresponde a 100 partes en peso de pigmento seco compuesto de 70 partes de carbonato de calcio y de 30 partes de caolín, luego se agrega sucesivamente para esta 100 partes:

- 0,35 partes en peso seco del copolímero según la invención, siendo neutralizado el dicho copolímero por la soda y estando constituido de:

- 30 a) 5,9% de ácido acrílico y 1,6% de ácido metacrílico

b) 92,5% de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

- 35 R' representa el radical metilo

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

y teniendo una viscosidad intrínseca igual a 21,0 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado,

- la cantidad de agua necesaria para la obtención de una suspensión de concentración en materia seca igual a 60%,

- una parte expresada en peso seco de alcohol polivinílico vendido bajo el nombre Mowiol™ 4-98 por la sociedad CLARIANT,

- una parte expresada en peso seco de carboximetil celulosa vendida bajo el nombre Finifix® 10 por la sociedad NOVIANT,

5 - 12 partes expresadas en peso seco de látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW CHEMICAL bajo el nombre de DL966™,

- y 0,8 partes en peso, en el estado de azulante óptico Blancophor P™ comercializado por la sociedad BAYER.

Efectuadas estas adiciones, la agitación se mantiene durante incluso 15 minutos.

10 El pH de la pasta de satinado es entonces controlado y regulado con un valor de 8,6 con la ayuda de una solución de soda al 10%.

El contenido en materia seca de la pasta de satinado es así controlado y regulado con un valor de 59,8% por adición eventual de agua.

15 La viscosidad Brookfield™ de la pasta de satinado obtenida medida a 32°C, con la ayuda del viscosímetro Brookfield™ modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 9340 mPa.s a 10 t/min y 1640 mPa.s a 100 t/min.

Se utiliza a continuación esta pasta de satinado para satinar una hoja de papel de dimensiones de 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m² por medio de un satinado de laboratorio K-Coater según el mismo modo operativo y con el mismo material que en la prueba N° 14.

20 El papel así satinado es a continuación calandrado según el mismo modo de operación y con el mismo material que en la prueba N° 14.

El valor de brillo 75° TAPPI según Lehmann con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 72,7.

Prueba N° 16

25 Esta prueba ilustra la invención y emplea una pasta de satinado que contiene un copolímero según la invención añadido en la suspensión de cargas minerales.

30 Así, se advierte que, la pasta de satinado mezclando inicialmente una suspensión de carbonato de calcio comercializado por la sociedad Omya bajo el nombre Covercarb™ 75ME, y una suspensión de caolín comercializado por la sociedad HUBER bajo el nombre Hydragloss™ 90 que corresponde a 100 partes en peso de pigmento seco compuesto de 70 partes de carbonato de calcio y de 30 partes de caolín, luego agregando sucesivamente para esto 100 partes:

- 0,70 en peso seco del mismo copolímero según la invención que el empleado en la prueba precedente,

- la cantidad de agua necesaria para la obtención de una suspensión de concentración en materia seca y para 60%,

- una parte expresada en peso seco de alcohol polivinílico vendido bajo el nombre Mowiol™ 4-98 por la sociedad CLARIANT,

35 - una parte, expresada en peso seco de carboximetil celulosa vendida bajo el nombre Finifix® 10 por la sociedad NOVIANT,

- 12 partes expresadas en peso seco de un látex de estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW CHEMICAL bajo el nombre de DL966™,

- y 0,8 partes en peso en estado de azulante óptico Blancophor P™ comercializado por la sociedad BAYER.

40 Efectuadas estas adiciones, la agitación se mantiene durante incluso 15 minutos.

El pH de la pasta de satinado es entonces controlado y regulado con un valor de 8,6 con la ayuda de una solución de soda al 10%.

El contenido de materia seca de la pasta de satinado es así controlado y regulado con un valor de 59,8% por adición eventual de agua.

- 5 La viscosidad Brookfield™ de la pasta de satinado obtenida medida a 32°C con la ayuda del viscosímetro Brookfield™ modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 10000 mPa.s a 10 t/min y 1760 mPa.s a 100 t/min.

10 Se utiliza a continuación esta salsa de satinado para satinar una hoja de papel de dimensiones de 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m² por medio de un satinado de laboratorio K-Coater según el mismo modo de operación y con el mismo material que en la prueba N° 14.

El papel así satinado es a continuación calandrado según el modo de operación y con el mismo material que en la prueba N° 14.

El valor de brillo 75° TAPPI según Lehmann con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 73,5.

- 15 La lectura de los resultados de brillo de las pruebas N° 14-16 permite constatar que el papel satinado con las pastas de satinado contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio agregadas según la invención muestra un brillo más elevado que el papel satinado con pastas de satinado estándar.

Ejemplo 5

20 Este ejemplo ilustra un procedimiento de fabricación de pasta de satinado y se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención como aditivos en la fabricación de pastas de satinado en papelería. Este ejemplo se relaciona también con la medida del brillo de los papeles así obtenidos. Este ejemplo tiene finalmente por objeto ilustrar la eficacia del copolímero según la invención como activador del brillo para papeles satinados.

Por este hecho, la prueba N° 14 sirve igualmente de testigo, la prueba N° 17 siguiente que ilustra la invención.

25 Por este hecho, se realiza la pasta de satinado mezclando inicialmente una suspensión de carbonato de calcio comercializado por la sociedad Omya bajo el nombre de Covercarb™ 75ME, y una suspensión de caolín comercializado por la sociedad HUBER bajo el nombre Hydragloss™ 90 que corresponde a 100 partes en peso de pigmento seco compuesto de 70 partes de carbonato de calcio y de 30 partes de caolín, luego agregando sucesivamente para estas 100 partes:

- la cantidad de agua necesaria para la obtención de una suspensión de concentración en materia seca igual a 60%,
- 30 - una parte expresada en peso seco de alcohol polivinílico vendido bajo el nombre Mowiol™ 4-98 por la sociedad CLARIANT,
- una parte expresada en peso seco de carboximetil celulosa vendido bajo el nombre Finifix® 10 por la sociedad NOVIANT,
- 35 - 12 partes expresada en peso seco de un látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW CHEMICAL bajo el nombre de DL966™
- 1,0 partes en peso seco del mismo copolímero según la invención que el empleado en la prueba precedente,
- y 0,8 partes en peso seco en estado de azulante óptico Blancophor P™ comercializado por la sociedad BAYER.

Efectuadas estas adiciones, la agitación se mantiene durante incluso 15 minutos.

40 El pH de la pasta de satinado es entonces controlado y regulado a un valor de 8,6 con la ayuda de una solución de soda al 10%.

El contenido en materia seca de la pasta de satinado es también controlado y regulado a un valor de 59,8% por adición eventual de agua.

La viscosidad Brookfield™ de la pasta de satinado obtenida medida a 32°C con la ayuda del viscosímetro Brookfield™ modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 1250 mPa.s a 10 t/min y 340 mPa.s a 100 t/min.

- 5 Se utiliza a continuación esta pasta de satinado para satinar una hoja de papel de dimensiones de 21 x 29,7 cm con un peso específico de 96 g/m² por medio de un satinado de laboratorio K-Coater según el mismo de operación y con el mismo material que en la prueba N° 14.

El papel así satinado es a continuación calandrado según el mismo de operación y con el mismo material que en la prueba N° 14.

- 10 El valor de brillo 75° TAPPI según Lehmann con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 73,0.

La lectura de los resultados de brillo de las pruebas N° 14 y 17 permite constatar que el papel satinado con las pastas de satinado que contienen el copolímero según la invención utilizada como aditivo de la pasta de satinado muestra un brillo más elevado que el papel satinado con una pasta de satinado estándar.

Ejemplo 6

- 15 Este ejemplo ilustra una composición de pintura que contiene el copolímero según la invención y se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención como activador de brillo de una pintura. Este ejemplo se relaciona también con la medida del brillo de la pintura obtenida.

Por este hecho, se preparan las pinturas glicerol mezclando sucesivamente los compuestos siguientes, expresados en peso seco:

- 20 - 240,0 gramos de Synolac™ 6868 WL 75 (alquido largo en aceite de Cray Valley)

- 20,0 gramos de *white spirit* BT

- 240,0 gramos de RL 60 (dióxido de titanio de Millenium)

- 240,0 gramos de la suspensión de carbonato de calcio que se va a probar

- 190,0 gramos de Synolac™ 6868 WL 75 (alquido largo en aceite Cray Valley)

- 25 - 3,5 gramos de secante (Octa Soligen 69 de Borchers)

- 20,0 gramos de *white spirit* BT

- 3,5 gramos de un secante (Octa Soligen Calcium 10 de Borchers)

- 20,0 gramos de *white spirit* BT

- 2 gramos de antipelícula (Borchinox M2 de Borchers)

- 30 - 21,0 gramos de *white spirit* BT.

Estas formulaciones de pintura efectuadas, donde se determina el valor del brillo a 20° operando como sigue, a saber que para cada pintura, dos aplicaciones son hechas en carta contraste Leneta con cal a 150 µm húmedo. Las aplicaciones se repiten a las 24 horas y 1 mes después de la fabricación.

Las medidas son a continuación realizadas después de 7 días y 1 mes de envejecimiento.

- 35 El aparato utilizado es un brillantómetro Minolta MultiGloss 268 bajo un ángulo de 20°. Cada valor anotado es la media calculada en las dos cartas con 5 puntos por carta.

Prueba N° 18

Este ensayo ilustra la técnica anterior y emplea una suspensión de carbonato de calcio triturado con la ayuda de un poliacrilato de sodio de la técnica anterior.

Se obtienen los valores siguientes:

- Brillo a 20° 7 días (aplicación a 24h) = 59

- Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 24h) = 45

- Brillo a 20° 7 días (aplicación a 1 mes) = 67

5 - Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 1 mes) = 53.

Prueba Nº 19

Esta prueba ilustra la invención y emplea una suspensión de carbonato de calcio triturado con la ayuda de un copolímero según la invención,

siendo neutralizado el dicho copolímero por la trietanolamina y estando constituido de:

10 a) 45,1% de ácido acrílico y 0,55% de ácido metacrílico

b) 11,75% de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

15 R representa el grupo metacrilato R' represente un radical alquilo con 15 átomos de carbono con m = 0, p = 0, q = 1 y n = 50,

c) 42,6% de acrilamida

Se obtienen los siguientes valores:

- Brillo a 20° 7 días (aplicación a 24h) = 65

- Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 24h) = 55

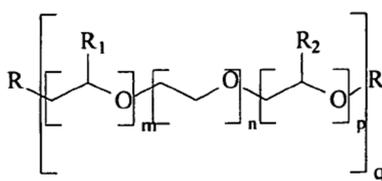
20 - Brillo a 20° 7 días (aplicación a 1 mes) = 71

- Brillo a 20° 1 mes (aplicación a 1 mes) = 58.

La lectura de los resultados de las pruebas 18 y 19 permite constatar la eficacia del copolímero según la invención como activador de brillo.

REIVINDICACIONES

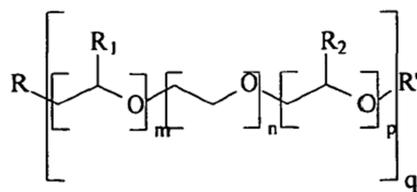
- 5 1. Utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75° caracterizado porque el dicho copolímero dispone de al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilén glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico y porque el dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método llamado "método de visco. intrínseco", descrito en la publicación Vollmert "Outlines of macromolecular chemistry" volumen III, Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985 y por emplear una solución de agua bipermutada y de un tubo capilar definido por la norma DIN 53101/0a, de constante 0,005 y de diámetro igual a 0,53 mm.
- 10 2. Utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según la reivindicación 1 caracterizado porque el dicho copolímero se compone de al menos un monómero de fórmula (I):



en la cual:

- 15 - m y p representan un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de estructuras de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferiblemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- 20 - R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece a grupos vinílicos así como al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinifáltico así como al grupo de los uretanos insaturados tales como acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-iso-propenil-benciluretano, aliluretano, lo mismo que al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de amidas o imidas, etilénicamente insaturadas,
- 25 - R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarbonado que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,
- 30 y porque el dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método llamado "método de visco. Intrínseco".

3. Utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como un activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque el dicho copolímero se compone:
- a) de al menos un monómero aniónico y con función carboxílica o dicarboxílica o fosfónica o sulfónica o su mezcla,
- 35 b) de al menos un monómero no iónico, estando constituido el monómero no iónico de al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

en el cual:

- m y p representan un número de estructuras de óxido de alquileo inferior o igual a 150,

- n representa un número de estructuras de óxido de etileno inferior o igual a 150,

5 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferiblemente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ representa el hidrógeno o al radical metilo o etilo,

- R₂ representa el hidrógeno o al radical metilo o etilo,

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

15 - R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

el total de las proporciones de los constituyentes a), b), siendo igual a 100%,

20 y porque el dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método llamado "método de visco. intrínseco".

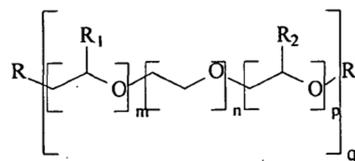
4. Utilización de un copolímero débilmente iónico hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

25 a) de 2% a 95% e incluso más particularmente de 5% a 90% de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y con función monocarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres en C₁ a C₄ de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o función dicarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y función dicarboxílica tales como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, o aun anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como el anhídrido maleico o una función sulfónica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y una función sulfónica tales como el ácido acrilamido-

30 metil-propano-sulfónico, metalilsulfonato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estiren sulfónico o bien incluso una función fosfórica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y una función fosfórica tales como el ácido vinil fosfórico, fosfato de metacrilato de etilen glicol, fosfato de metacrilato de propilen glicol, fosfato de acrilato de etilene glicol, fosfato de acrilato de propilen glicol y sus etoxilados o bien aún una función fosfónica escogida

35 entre los monómeros con insaturación etilénica y una función fosfónica tales como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de 2 a 95% e incluso más particularmente de 5% a 90% de al menos un monómero con insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



(I)

en el cual:

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

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

- 20 el total de las proporciones de los constituyentes a), b) siendo igual a 100% y porque el dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinadas según el método llamado "método de visco. intrínseco".

- 25 5. Utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillo cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el dicho copolímero está bajo su forma ácida o parcialmente o totalmente neutralizada por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o disponen de una función neutralizante polivalente tales como para la función monovalente aquellos escogidos en el grupo constituido por los 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 bien incluso para la función polivalente aquellos escogidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular magnesio y calcio, o incluso zinc, incluso como para los cationes trivalentes de los cuales en particular aluminio, o incluso para algunos cationes de valencia más elevada.

- 30 6. Procedimiento de dispersión en suspensión acuosa de materiales minerales caracterizado porque se utiliza el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 5.

- 35 7. Procedimiento de dispersión en suspensión acuosa de materiales minerales según la reivindicación 6 caracterizado porque se utiliza de 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente porque se utiliza de 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

- 40 8. Procedimiento de dispersión en suspensión acuosa de materiales minerales según una de las reivindicaciones 6 o 7 caracterizado porque la materia mineral se escoge entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satinado o incluso trihidróxido de aluminio, mica y mezcla de estas cargas entre ellas, como mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio, o incluso mezclas con fibras sintéticas o naturales, o incluso coestructuras de minerales

como coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y preferiblemente carbonato de calcio tal como carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, creta o sus mezclas.

- 5 9. Suspensión acuosa de materiales minerales dispersados caracterizado porque contiene el dicho copolímero, y más particularmente porque contiene de 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente porque contiene de 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso en seco de las cargas y/o pigmentos.
- 10 10. Suspensión acuosa de materiales minerales dispersados según la reivindicación 9 caracterizada porque la materia mineral se escoge entre carbonato de calcio, dolomita, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satinado o incluso trihidróxido de aluminio, mica y mezcla de estas cargas entre ellas, como mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio o incluso mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso coestructuras de minerales como coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio; y es preferiblemente carbonato de calcio tal como carbonato de calcio natural escogido entre el mármol, calcita, creta o sus mezclas.
- 15 11. Procedimiento de trituración en suspensión acuosa de materiales minerales caracterizado porque se utiliza el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 20 12. Procedimiento de trituración en suspensión acuosa de materiales minerales según la reivindicación 11 caracterizado porque se utiliza de 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente porque se utiliza de 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.
- 25 13. Procedimiento de trituración en suspensión acuosa de materiales minerales según una de las reivindicaciones 11 o 12 caracterizado porque el material mineral se escoge entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satinado o incluso trihidróxido de aluminio, mica y la mezcla de estas cargas entre ellas, como mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso coestructuras de minerales como coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y preferiblemente carbonato de calcio tal como carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, creta o sus mezclas.
- 30 14. Suspensión acuosa de materiales minerales triturados caracterizado porque contiene el dicho copolímero, y más particularmente porque contiene de 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente porque contiene de 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.
- 35 15. Suspensión acuosa de materiales minerales triturados según la reivindicación 14 caracterizada porque la materia mineral se escoge entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satinado o incluso trihidróxido de aluminio, mica y la mezcla de estas cargas entre ellas, como mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso mezclas de carbonato de calcio con trihidróxido de aluminio o incluso mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso coestructuras de minerales como coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferiblemente carbonato de calcio tal como carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, creta o sus mezclas.
- 40 16. Utilización de la suspensión acuosa de materiales minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10 o 14 y 15 en el campo de la papelería y más particularmente en el satinado del papel.
- 45 17. Procedimiento de fabricación de pasta de satinado, caracterizada porque se utiliza copolímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
18. Procedimiento de fabricación de pasta de satinado según la reivindicación 17 caracterizado porque se utiliza de 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de los materiales minerales, y más particularmente porque se utiliza de 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de los materiales minerales.
- 50 19. Pasta de satinado caracterizada porque contiene el dicho copolímero, y más particularmente porque contiene de 0,05% a 5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco total de los materiales minerales, e incluso más particularmente 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso total de los materiales minerales.
20. Papel satinado caracterizado porque contiene el copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

21. Composición de pintura caracterizada porque contiene copolímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

22. Composición de material plástico caracterizado porque contiene copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.