

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 117**

51 Int. Cl.:

C08F 220/32 (2006.01)
D21H 17/36 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/38 (2006.01)
D21H 17/39 (2006.01)
D21H 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2008 E 08762876 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2011 EP 2162476**

54 Título: **MÉTODO PARA PREPARAR UNA FORMULACIÓN ACUOSA QUE CONTIENE UN POLÍMERO ACRÍLICO CON FORMA DE PEINE Y UNA EMULSIÓN ESPESANTE ACRÍLICA, UNA FORMULACIÓN OBTENIDA DE ESTE MODO Y SU USO EN REVESTIMIENTO DE PAPEL.**

30 Prioridad:

08.06.2007 FR 0704092

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

19.02.2013

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S. (100.0%)
35, RUE AMPÈRE Z.I. LYON NORD
69730 GENAY, FR**

72 Inventor/es:

**DUPONT, FRANÇOIS y
SUAU, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 396 117 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

- 5 Método para preparar una formulación acuosa que contiene un polímero acrílico con forma de peine y una emulsión espesante acrílica, una formulación obtenida de este modo y su uso en revestimiento de papel.
- 10 La presente invención se refiere al campo del papel, más concretamente a las composiciones que permiten el revestimiento de la superficie de papel, referidas como revestimientos de papel.
- 15 Dentro del marco de la producción de una lámina de papel por medio de revestimiento de la misma, se deposita un compuesto acuoso denominado "revestimiento de papel" sobre la superficie del papel de soporte, que notablemente contiene agua, una o más cargas minerales, uno o más aglutinantes y varios aditivos.
- 20 Una primera característica importante del revestimiento de papel consiste en su comportamiento reológico: de hecho, resulta de interés depositar revestimientos de papel que se puedan regular y en particular aumentar la viscosidad en intervalos de valor grandes con el fin de conformar los requisitos del usuario final y los parámetros del proceso de revestimiento. Para este fin, se aplican agente conocidos como "espesantes" en dichos revestimientos.
- 25 Durante varios años, el experto en la técnica conocía la categoría particular de los espesantes acrílicos, formada por homopolímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico con otros monómeros, y en particular de espesantes acrílicos de los tipos SAE (Emulsión Hinchable Alcalina) y HASE (Emulsión Hinchable Alcalina modificada Hidrofóticamente). El primero designa espesantes en emulsión que son homopolímeros o copolímeros de ácido (met)acrílico con un éster de estos ácidos, y el segundo designa espesantes en emulsión que son copolímeros basados en ácido (met)acrílico, un éster de estos ácidos y un monómero hidrófobo.
- 30 Al mismo tiempo, existe una segunda propiedad de los revestimientos de papel de este aspecto reológico: su retención de agua. Tras se depositado sobre el papel de soporte, este revestimiento presenta una tendencia natural a transferir al interior del soporte todas o parte de las sustancias solubles en agua que contiene. Por tanto, se busca una reducción máxima del agua y de las sustancias solubles en agua, con el fin de evitar un cambio reológico en el revestimiento de papel nuevo y reciclado en el proceso de revestimiento. Por tanto, se hace referencia al fenómeno de retención de agua que se pretende mejorar, es decir aumentar. A tal fin, se usan agentes de "retención de agua", que de manera clásica están hechos de almidón, poli(alcohol vinílico), polímeros basados en carboximetil celulosa, así como también látex o emulsiones poliméricas carboxílicas o también policarboxilatos tales como poli(acrilatos).
- 35 Al ver el producto final (es decir, el papel revestido), el experto en la técnica es particularmente sensible a obtener un tercer tipo de propiedad: las características ópticas de la hoja de papel revestido, en particular su brillo y su azurado óptico (es decir, su blancura). Por tanto, se usan activadores de brillo, tales como polímeros acrílicos y una combinación de abrillantadores ópticos (sustancias fluorescentes basadas en moléculas estilbénicas) con soportes para brillo, tales como polímeros acrílicos, poli(alcoholes vinílicos) o polímeros basados en carboximetilcelulosa.
- 40 De manera habitual, todos los aditivos mencionados anteriormente (espesantes, agentes de retención de agua, activados de brillo, activadores de azurado óptico) así como cargas minerales, agua y aglutinantes que constituyen el revestimiento de papel se mezclan y homogeneizan bajo agitación intensa en el reactor. Este estado del arte representa un proceso complicado y costoso, con respecto al número de aditivos a emplear para optimizar las propiedades reológicas del revestimiento (espesado y retención de agua) y las propiedades ópticas del papel revestido (brillo y activación del azurado), y con respecto a la energía usada para mezclar los componentes y para obtener un revestimiento de papel uniforme.
- 45 Con el fin de compensar estas desventajas, el solicitante ha desarrollado un nuevo proceso para una formulación acuosa que se caracteriza por que incluye las etapas de:
- 50 a) preparar una disolución acuosa de al menos un polímero con forma de peine 1) de ácido (met)acrílico sobre el cual se injerta una función de alcoxi y/o hidroxipolialquilenglicol,
- 55 b) preparar una emulsión acuosa de al menos un espesante acrílico 2),
- c) mezclar la disolución acuosa de la etapa a) con la emulsión acuosa de la etapa b), posiblemente añadiendo agua,
- 60 y en la que se produce la neutralización parcial del polímero con forma de peine durante la etapa a) y/o la etapa c), de tal manera para obtener un mezcla cuyo pH se encuentra entre 5,5 y 6,8, preferentemente entre 5,8 y 6,3 y en la que el contenido de material seco se encuentra entre 20 % y 35 % de su peso total.
- 65 De este modo se tiene un producto de manipulación único y estable que permite, al mismo tiempo, la mejora de las propiedades reológicas del revestimiento de papel, y en particular un aumento de su retención de agua

así como de su viscosidad Brookfield™ en un intervalo amplio de valores, al tiempo que se mejoran las propiedades ópticas del papel revestido, en particular su brillo y su azurado óptico.

5 El solicitante reconoce que el polímero con forma de peine a) ya es conocido como agente que mejora el azurado óptico de los papeles revestidos (como se describe en el documento WO 2004/044022), así como también su brillo (como se describe en el documento WO 2004/041883) y que también es conocido como agente que mejora la retención de agua en los revestimientos de papel (de acuerdo con la solicitud de patente francesa todavía no expedida y publicada con el número FR 05 12797). No obstante, no permite alcanzar valores elevados de viscosidad de Brookfield™ si se implementa sin un espesante en el revestimiento de papel: Esto viene indicado por medio del documento publicado con el número FR 05 12797 y mencionado en el documento WO 2004 / 041883, que demuestra incluso sin sus ejemplos la necesidad de añadir un agente espesante al revestimiento, como en el caso de una carboximetil celulosa.

15 En investigaciones continuadas que pretenden proporcionar un producto que se comporte de forma simultánea como espesante eficaz y como agente de retención de agua en el revestimiento de papel en el que se introduce, al tiempo de se proporciona a la hoja de papel revestido por dicho revestimiento una propiedades ópticas muy buenas (brillo, activación del azurado), el solicitante ha conseguido desarrollar un proceso para generar dicho producto. Este proceso está basado principalmente en la mezcla de agua con una disolución acuosa de un polímero acrílico con forma de peine y una emulsión acuosa de espesante acrílico. 20 De manera bastante sorprendente, este mezcla de emulsión y disolución conduce a un producto estable por una parte y por otra, a un producto cuya viscosidad lo hace perfectamente manejable para el usuario.

25 En esta solicitud, la expresión "disolución acuosa" designa, en general, una mezcla homogénea de agua con al menos otra sustancia, de ese modo la expresión "emulsión acuosa" designa un mezcla estable de agua y otra sustancia que no es miscible con agua.

30 De manera bastante sorprendente, la selección de la velocidad de neutralización del polímero acrílico con forma de peine a) ha permitido el desarrollo de un proceso que permite obtener un producto estable que de ninguna forma procede de la mezcla de una emulsión y una disolución acuosa; aunque el experto en la técnica conoce bien que la mezcla de emulsión y disolución acuosa puede conducir a un producto muy inestable. Además, esta selección también ha permitido la obtención de un producto que es manejable por el usuario final, es decir, cuya viscosidad de Brookfield™ a 100 rotaciones por minuto y a 25 °C permanece por debajo de 1.500 mPa·s. Estas propiedades quedan ejemplificadas claramente en la presente solicitud.

35 Nada en la técnica anterior revela o sugiere dicha selección con el fin de resolver el problema técnico que es el objeto de la presente solicitud. Incluso los documentos previamente mencionados y aquellos que se refieren a las condiciones usadas por el polímero acrílico con forma de peine a) en el campo del papel, no sugieren al experto en la técnica que se combinan en forma de producto sencillo con un espesante acrílico. Tampoco mencionan su neutralización particular en lugar de implementarlo en una forma completamente neutralizada. 40 Estos documentos no sugieren ninguna tasa de neutralización particular para dicho polímero acrílico con forma de peine a) con el fin de resolver el problema que es el objeto de la presente solicitud.

45 Finalmente, de manera sorprendente, el desarrollo del proceso de acuerdo con la invención ha conducido a un único producto en el que se conservan las propiedades intrínsecas aportadas por cada uno de los componentes: mayor viscosidad debido al espesante b) y mejor retención de agua, brillo y activación del azurado óptico debido al polímero acrílico con forma de peine a). Por una parte, ninguno de los documentos mencionados anteriormente referidos a polímero acrílico con forma de peine a) describieron algunas de las propiedades excepto las propiedades ópticas (brillo y azurado) y la retención de agua que se pueden mantener si dicho polímero se neutraliza de acuerdo con la presente invención. Por otra parte, merece también la pena apreciar que las propiedades aportadas por cada uno de los dos componentes se mantienen hasta que se mezclan. El experto en la técnica conoce bien que con respecto a la formulación, las interacciones entre los componentes del producto sencillo son numerosas y pueden enmascarar una o más propiedades aportadas por uno de esos componentes.

55 También, un primer objeto de la invención es un método para fabricar una formulación acuosa que se caracteriza por que comprende las etapas de:

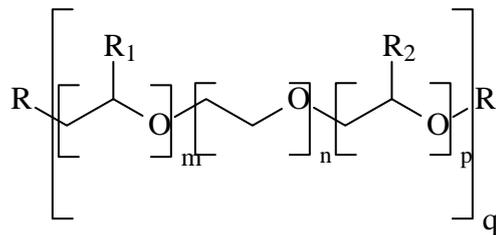
- 60 a) preparar una disolución acuosa de al menos un polímero 1) con forma de peine de ácido (met)acrílico sobre el cual se injerta una función alcoxi y/o hidroxipolialquilen glicol,
 b) preparar una emulsión acuosa de al menos un espesante acrílico 2),
 c) mezclar la disolución acuosa de la etapa 2) con la emulsión acuosa de la etapa b), posiblemente añadiendo agua,

y en la que se neutraliza de forma parcial el polímero con forma de peine durante la etapa a) y/o la etapa c), de tal forma que se obtiene una mezcla cuyo pH se encuentra entre 5,5 y 6,8, preferentemente entre 5,8 y 6,3, y en la que el contenido de material seco se encuentra entre 20 % y 35 % de su peso total.

- 5 Este proceso también se caracteriza por que la formulación procedente de la etapa c) presenta un contenido de material en peso seco de polímero con forma de peine 1) usado durante la etapa a) que comprende entre 70 % y 95 %, preferentemente entre 80 % y 90 % de su material seco total.

- 10 Este proceso también se caracteriza por que la mezcla procedente de la etapa c) presenta una viscosidad Brookfield™, medida a 25 °C y a 100 rotaciones por minuto, menor que 1.500 MPa·s, preferentemente de 1.200 mPa·s, muy preferentemente de 1.000 mPa·s. Este proceso también se caracteriza por que el espesante acrílico 2) usado durante la etapa b) es un espesante de tipo ASE (emulsión soluble en álcali) o HASE (emulsión soluble en álcali modificada hidrofóbicamente).

- 15 Este proceso también se caracteriza por que dentro del polímero con forma de peine 1) usado durante la etapa a), la función hidroxil y/o hidroxil polialquilenglicol es introducida por un monómero de fórmula (I):



(I)

en la que:

- 20 - m, n, p y q son números enteros y m, n, p ≤ 150, q ≥ 1 y 5 ≤ (m+n+p)q ≤ 150,
 - R1 representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R2 representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo de vinílicos así como también el grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos y maleico, así como al grupo de uretanos insaturados tales como aciluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como también el grupo de éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas insaturadas etilénicamente o imidas,
 25 - R' representa hidrógeno o un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 40 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato, carboxílico o una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario o una de sus mezclas, y preferentemente representa un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono.

- 35 Este proceso también se caracteriza por que el polímero con forma de peine 1) usado durante la etapa a) contiene, como porcentaje en peso de cada uno de sus componentes, la suma de los porcentajes iguales a 100 %, de 6 % a 40 %, preferentemente de 6 % a 15 % de ácido (met)acrílico, de 60 % a 94 %, preferentemente de 85 % a 94 % de un monómero de fórmula (I).

- 40 Este proceso también se caracteriza por que el polímero con forma de peine 1) usado durante la etapa a) es parcialmente neutralizado por uno o más agentes de neutralización escogidos entre hidróxidos de sodio y potasio y sus mezclas.

Otro objeto de la invención es una formulación acuosa que se caracteriza por que contiene:

- 45 1) al menos un polímero con forma de peine de ácido (met)acrílico sobre el cual se injerta una función de alcoxi y/o hidroxil polialquilenglicol,
 2) al menos un espesante acrílico,
 3) de agua,

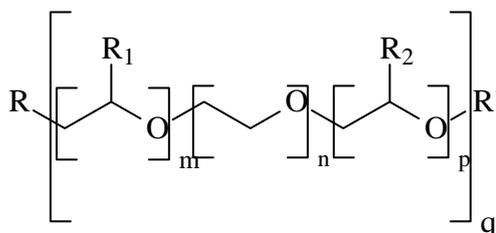
- 50 y en el que el polímero con forma de peine se neutraliza parcialmente de tal modo que el pH de dicha formulación se encuentra entre 5,5 y 6,8, preferentemente entre 5,8 y 6,3 y que el contenido de material seco se encuentra entre 20 % y 35 % de su peso total.

- 55 La formulación también se caracteriza por que presenta un contenido en peso seco de polímero con forma de peine 1) que comprende entre 70 % y 95 %, preferentemente entre 80 % y 90 % de su material seco total.

Esta formulación también se caracteriza por que presenta una viscosidad de BrookfieldTM medida a 25 °C y a 100 rotaciones por minuto, menor que 1.500 mPa·s, preferentemente de 1.200 mPa·s, muy preferentemente de 1.000 mPa·s.

5 Esta formulación también se caracteriza por que el espesante acrílico 2) es un espesante acrílico de tipo ASE (emulsión soluble en álcali) o HASE (emulsión soluble en álcali modificada hidrofólicamente).

Esta formulación también se caracteriza por que dentro del polímero con forma de peine 1) la función alcoxi y/o hidroxil polialquilenglicol es introducida por un monómero de fórmula (I):



10

(I)

en la que:

- m, n, p y q son números enteros y m, n, p ≤ 150, q ≥ 1 y 5 ≤ (m+n+p)q ≤ 150,
- 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 preferentemente pertenece al grupo de vinílicos así como también el grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos y maleico, así como al grupo de uretanos insaturados tales como aciluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como también el grupo de éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas insaturadas etilénicamente o imidas,
- 20 - R' representa hidrógeno o un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 40 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato, carboxílico o una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario o una de sus mezclas, y preferentemente representa un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono.

25

Esta formulación también se caracteriza por que el polímero con forma de peine 1) también contiene, como porcentaje en peso de cada uno de sus componentes, la suma de los porcentajes igual al 100 %, de 6 % a 40 %, preferentemente de 6 % a 15 % de ácido (met)acrílico, de 60 % a 94 %, preferentemente de 85 % a 94 % de un monómero de fórmula (I).

30

Esta formulación también se caracteriza por que el polímero con forma de peine 1) se encuentra parcialmente neutralizado por uno o más agentes de neutralización, que se escoge preferentemente entre hidróxidos de sodio y potasio y sus mezclas.

35

Otro objeto de la invención es la utilización de la formulación acuosa de la presente invención en revestimiento para papel, como agente espesante para dicho revestimiento y/o como agente de retención de agua para dicho revestimiento y/o como agente de mejora del brillo y/o el azulado óptico del papel revestido con dicho revestimiento.

40

Los siguientes ejemplos sirven para apreciar mejor la presente invención, no obstante, sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

45

En todos los ejemplos, el peso molecular de los polímeros usados se determina en base al método explicado a continuación, usando Cromatografía de Exclusión por Tamaño con detección triple (3D-SEC).

La cadena de 3D-SEC está formada por:

- un desgasificador en línea para fase móvil ERC 3112,
- una bomba isocrática Waters 515 o Viscotek VE1121,
- un inyector automático Waters 717+,
- 50 - un horno de columna Waters CHM,
- un grupo de 3 columnas de Ultrahidrogel de Waters de 30 cm de longitud y con un diámetro interno de 7,8 mm, 1 columna lineal seguida de 2 columnas de 120 angstroms, todo ello precedido por una columna de guardia de la misma naturaleza,
- un grupo de detectores conectados en paralelo: Viscotek T60A combinado con un LS y viscosimetría
- 55 y un refractómetro diferencial Waters 2410,

- un sistema de ordenador y soporte lógico: soporte lógico Viscotek TriSEC 3.0. GPC.

Composición de la fase móvil:

- preparación de una disolución madre: Na₂SO₄ 666mM, filtrada a 0,1 µm,
- preparación de la fase móvil a 66,6 mM en Na₂SO₄ (o una fuerza iónica de 0,2 M),
- 5 - 10 % en volumen de la disolución madre anterior,
- 5 % en volumen de acetonitrilo,
- 85 % en volumen de agua de 18,2 MΩ,
- pH ajustado a 9,0 con algunas gotas de hidróxido de sodio N.

10 Parámetros operacionales

- flujo: 0,8 ml/min.,
- temperatura de las columnas del refractómetro: 40 °C
- volumen de inyección: 100 µl,
- concentración del polímero en la inyección: de 2 a 4 mg/ml dependiendo de la masa molecular media
- 15 - esperada para cada muestra (optimización de las respuestas del detector),
- duración del análisis: 50 min

Calibración de los detectores

Uso de dos calibraciones certificadas

- 20 - Viscotek PEO22k, un estándar de baja polidispersidad (Ip) para la calibración del propio sistema,
- Viscotek Dextran T70k, un estándar de alta polidispersidad (Ip) para la verificación y el ajuste fino de la calibración.

25 Ejemplo 1

Este ejemplo es para ilustrar el proceso de acuerdo con la invención, y en particular la influencia de la neutralización parcial del polímero acrílico con forma de peine a) de la estabilidad y viscosidad de la muestra obtenida de acuerdo con dicho proceso.

Este ejemplo también ilustra la fórmula acuosa de acuerdo con la invención.

30

Para cada uno de los ensayos, N^o. 1 a 10, se produjo una formulación acuosa por medio de las siguientes etapas:

- a) preparar una disolución acuosa de al menos un polímero con forma de peine de ácido (met)acrílico sobre el cual se injerta una función de alcoxi y/o hidroxí polialquilenglicol,
- 35 b) preparar una emulsión acuosa de al menos un espesante acrílico que es un copolímero de ácido (metacrílico) con al menos otro monómero.
- c) mezclar la disolución acuosa de la etapa a) con la emulsión acuosa de la etapa b), posiblemente añadiendo agua,

40 y se neutraliza parcialmente el polímero con forma de peine durante la etapa a), debido al hidróxido de sodio (en los ensayos N^o. 1 a 20) o a la potasa (en los ensayos N^o. 27 a 34), de tal modo que se obtiene el valor de pH dado para la mezcla final.

45 El polímero con forma de peine de la etapa a) consiste (expresado como porcentaje en peso de cada monómero) en 6 % de ácido acrílico, 1,8 % de ácido metacrílico, 92,2 % de monómero de fórmula (I) en el que R₁ y R₂ representan hidrógeno, R representa un grupo metacrilato, R' representa un radical metilo y con (m+n+p)q = 113. Su peso molecular es igual a 1.850.000 g/mol.

50 El espesante de la etapa b) es un espesante acrílico de tipo ASE comercializado por la compañía COATEXTM con el nombre comercial de RheocoatTM 35.

55 Para los ensayos N^o. 1 a 10, la mezcla consiste en 22,5 % en peso seco de polímero acrílico con forma de peine a), 2,5 % en peso seco de RhocoatTM 35 y 75 % de agua. Para los ensayos N^o. 11 a 20, la mezcla consiste en 20 % en peso seco de polímero acrílico con forma de peine a), 5 % en peso seco de RheocoatTM 35 y 75 % de agua.

60 Para cada uno de los ensayos N^o. 1 a 34, los diagramas 1 a 4 muestran el valor de pH de la mezcla; se observó su estabilidad durante un período de 8 días, y se midió su viscosidad BrookfieldTM a 25 °C a 100 rotaciones por minuto (µ100 en (mPa·s).

Ensayo No.	pH	µ ₁₀₀	Estabilidad
1	2,3	520	Inestable
2	3,3	535	Inestable

Ensayo No.	pH	µ ₁₀₀	Estabilidad
11	2,3	565	Inestable
12	3,3	485	Inestable

3	4,3	500	Inestable
4	5,3	550	Inestable
5	5,5	550	Estable
6	5,8	690	Estable
7	6,3	885	Estable
8	6,8	1440	Estable
9	7,3	2335	Estable
10	10,8	3215	Estable

13	4,3	515	Inestable
14	5,3	570	Inestable
15	5,5	690	Estable
16	5,8	705	Estable
17	6,3	875	Estable
18	6,8	1365	Estable
19	7,3	1990	Estable
20	10,8	2925	Estable

5 **Diagramas 1 y 2:** neutralización por hidróxido de sodio del polímero con forma de peine a) – caso de una mezcla que contiene 22,5 % y 2,5 % en peso seco de polímero con forma de peine a) y de Rheocoat™ 35 b), respectivamente, y de una mezcla que contiene 20 % y 5 % en peso seco de polímero con forma de peine a) y de Rheocoat™ 35 b), respectivamente.

Ensayo No.	pH	μ_{100}	Estabilidad
21	2,3	520	Inestable
22	3,3	510	Inestable
23	4,35	510	Inestable
24	5,3	560	Inestable
25	6,3	700	Estable
26	7,3	2095	Estable
27	8,6	3370	Estable

Ensayo No.	pH	μ_{100}	Estabilidad
28	2,3	565	Inestable
29	3,3	510	Inestable
30	4,35	515	Inestable
31	5,3	540	Inestable
32	6,3	640	Estable
33	7,3	1630	Estable
34	8,6	2400	Estable

10 **Diagramas 3 y 4:** neutralización por potasa del polímero con forma de peine a) – caso de una mezcla que contiene 22,5 % y 2,5 % en peso seco de polímero con forma de peine a) y de Rheocoat™ 35 b), respectivamente, y de una mezcla que contiene 20 % y 5 % en peso seco de polímero con forma de peine a) y de Rheocoat™ 35 b), respectivamente.

15 Los resultados demuestran bien la tasa de neutralización del polímero con forma de peine a), en el sentido de que el pH de la mezcla final resultante de la neutralización del polímero con forma de peine debe estar entre 5,5 y 6,8 para obtener un producto que sea por un lado estable y por otro, cuya viscosidad de Brookfield™ sea menor que 1.500 mPa·s a 25 °C y a 100 rotaciones por minuto.

Ejemplo 2

20 Este ejemplo ilustra el procedimiento de acuerdo con la invención, la formulación acuosa obtenida por medio del mismo, y su uso en revestimiento de papel, con el fin de mejorar notablemente su retención de agua y su viscosidad de Brookfield™, así como también las propiedades ópticas de la hoja de papel revestida con ese revestimiento, en particular su brillo y blancura.

25 Formulaciones acuosas de acuerdo con la invención

Para cada uno de los ensayos 35 a 65, se comienza por producir una formulación acuosa por medio de las siguientes etapas:

- 30
- a) preparar una disolución acuosa de al menos un polímero con forma de peine de ácido (met)acrílico sobre el cual se injerta una función de alcoxi y/o hidroxipolialquilenglicol,
 - b) preparar una emulsión acuosa de al menos un espesante acrílico que es un copolímero de ácido (metacrílico) con al menos otro monómero,
 - 35 c) mezclar la disolución acuosa de la etapa a) con la emulsión acuosa de la etapa b), posiblemente añadiendo agua.

El polímero acrílico con forma de peine se neutraliza bien al nivel de la etapa a), o al nivel de la etapa c), de tal forma que el pH de la mezcla sea de entre 5,5 y 6,5.

40 Para cada una de estas formulaciones, se miden el pH, la viscosidad de Brookfield™ a 100 rotaciones por minuto a 25 °C y la estabilidad durante 8 días.

Revestimientos de papel

- 5 Para cada uno de estos ensayos, se prepara un revestimiento de papel que consiste en:
- 100 partes en peso de carbonato de calcio comercializado por la compañía OMYA™ con el nombre de Setacarb™ HG,
 - 0,45 % en peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio) de la disolución acuosa sometida a ensayo, de acuerdo con la técnica anterior de la invención,
 - 10,5 % en peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio), de butadieno-estireno de látex comercializado por Dow™ Chemical Company con el nombre comercial de DL 966,
 - 0,25 % en peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio) de un poli(alcohol vinílico) comercializado por la compañía CLARIANT™ con el nombre comercial de Mowiol™ 4-98.
 - 0,06 % en peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio) de un agente de azurado óptico comercializado por la compañía BAYER™ con el nombre Blancophor™ P,
- 10 El extracto seco de dicho revestimiento se fija a 69 % de su peso total.

Para cada revestimiento se determinan:

- la viscosidad Brookfield™ a 10 y 100 rotaciones por minuto a 25 °C,
- la viscosidad ACAV con el gradiente de cizalladura igual a 10 s⁻¹ y a 25 °C,
- su retención de agua con un dispositivo AAGWR comercializado por la compañía GRADEK™, de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente francesa N.º. 05 12797, ya citada en el presente documento.

Papel revestido

- 25 Se usó cada uno de los revestimientos de papel para revestir un papel con un peso de 78 g/m². Se preparó el revestimiento por medio de un dispositivo de revestimiento piloto con una cuchilla rascadora que permite depositar el soporte un peso de revestimiento de papel igual a 12 ± 1 g/m². El papel revestido obtenido de este modo se somete a calandrado por medio de 3 conductos de presión a 80 °C y 40 bares. De este modo, se determinó:

- el brillo TAPPI 75° de acuerdo con la norma TAPPI T480 OS-78,
- la blancura W(CIE) de acuerdo con la norma ISO / FDIS 11475, siendo esta blancura representativa del grado de azurado óptico del papel revestido.

Ensayos

Como resultado de estos ensayos, se hace referencia a lo siguiente:

- 40 *Polímero A1*, un polímero acrílico con forma de peine que consiste en (como porcentaje en peso de cada monómero) de 6 % de ácido acrílico, 1,8 % de ácido metacrílico, 92,2 % de monómero de fórmula (I) en el que R₁ y R₂ representan hidrógeno, R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo y con (m+n+p)q = 113. Su peso molecular es igual a 250.000 g/mol.
- 45 *Polímero A2*, un polímero acrílico con forma de peine que consiste en (como porcentaje en peso de cada monómero) de 15,0 % de ácido acrílico, 5,0 % de ácido metacrílico, 80,0 % de monómero de fórmula (I) en el que R₁ y R₂ representan hidrógeno, R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo y con (m+n+p)q = 113. Su peso molecular es igual a 970.000 g/mol.
- 50 *Polímero A3*, un polímero acrílico con forma de peine que consiste en (como porcentaje en peso de cada monómero) de 6 % de ácido acrílico, 1,8 % de ácido metacrílico, 92,2 % de monómero de fórmula (I) en el que R₁ y R₂ representan hidrógeno, R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo y con (m+n+p)q = 45. Su peso molecular es igual a 1.250.000 g/mol.
- 55 *Polímero A4*, un polímero acrílico con forma de peine que consiste en (como porcentaje en peso de cada monómero) de 6 % de ácido acrílico, 1,8 % de ácido metacrílico, 92,2 % de monómero de fórmula (I) en el que R₁ y R₂ representan hidrógeno, R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo y con (m+n+p)q = 17. Su peso molecular es igual a 1.020.000 g/mol.
- 60 *Polímero A5*, un polímero acrílico con forma de peine que consiste en (como porcentaje en peso de cada monómero) de 30,0 % de ácido acrílico, 5,0 % de ácido metacrílico, 65,0 % de monómero de fórmula (I) en el que R₁ y R₂ representan hidrógeno, R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo y con (m+n+p)q = 113. Su peso molecular es igual a 1.850.000 g/mol.
- 65 *Espesante B1*, un espesante acrílico de tipo HASE comercializado por la compañía COATEX™ con el nombre de Rheocoat™ 73.

- Espesante B2*, un espesante acrílico de tipo ASE comercializado por la compañía COATEX™ con el nombre de Rheocoat™ 35.
- 5 *Espesante B3*, un espesante acrílico de tipo HASE comercializado por la compañía COATEX™ con el nombre de Rheocoat™ 3800.
- Espesante B4*, un espesante acrílico de tipo ASE comercializado por la compañía COATEX™ con el nombre de Rheocoat™ 12.
- 10 *Espesante B5*, un espesante acrílico de tipo HASE comercializado por la compañía COATEX™ con el nombre de Rheocoat™ 3000.
CMC, una carboximetilcelulosa comercializada por la compañía BASF con el nombre de Finifix™ 10.
- 15 Ensayos N°. 35 a 41
- Estos ensayos usan en el revestimiento de papel 0,45 % en peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio):
- 20 -de polímero A1 completamente neutralizado por hidróxido de sodio (ensayo N°. 35 de acuerdo con la técnica),
-de una formulación que es una mezcla de agua, espesante B1, B2 o B3 y polímero A1, parcialmente neutralizado por hidróxido de sodio al nivel de la etapa a) del proceso de la invención (ensayos N°. 36 a 41 de acuerdo con la invención).
- 25 Los resultados de estos ensayos se aportan en la Tabla 5.

TABLA 5

Técnica anterior/inventor	Técnica anterior	Inventor										
		35	36	37	38	39	40	41				
Ensayo Nº.	35											
Formulación sometida a ensayo	Composición	A1	A1/B1/agua (22,5/2,5/75)	A1/B1/agua (20/5/75)	A1/B2/agua (22,5/2,5/75)	A1/B2/agua (20/5/75)	A1/B3/agua (22,5/2,5/75)	A1/B3/agua (20/5/75)				
	pH	7,15	6,25	5,94	6,17	5,95	6,12	5,93				
	Estabilidad	-	estable	estable	estable	estable	estable	estable	estable			
Revestimiento de papel	$\mu 100$ (mPa.s)	190	710	510	430	330	520	400				
	$\mu 10$ (mPa.s)	1200	9820	16040	6620	10100	11960	16000				
	$\mu 100$ (mPa.s)	510	1810	2675	1135	1790	2195	2765				
Papel revestido	ACAV 10^6 s ⁻¹ (mPa.s)	180	185	230	191	192	208	204				
	Retención (g/m ²)	128	62	57	64	54	60	56				
Papel revestido	W(CIE)	109	109	109	109	109	109	109				
	Brillo TAPPI75	76	76	76	76	76	76	76				

Ensayos Nos. 42 a 48

Estos ensayos usan en el revestimiento de papel 0,45 % en peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio):

- 5 -de polímero A2 completamente neutralizado por hidróxido de sodio (ensayo N°. 42 de acuerdo con la técnica),
- 10 -de una formulación que es una mezcla de agua, espesante B1, B2 o B3 y polímero A2, parcialmente neutralizado por hidróxido de sodio al nivel de la etapa c) del proceso de la invención (ensayos N°. 43 a 48 de acuerdo con la invención).

Los resultados de estos ensayos se aportan en la Tabla 6.

TABLA 6

Técnica anterior/inventión		Técnica anterior	Inventión					
Ensayo Nº.		42	43	44	45	46	47	48
Formulación sometida a ensayo	Composición	A2	A2/B1/agua (22,5/2,5/75)	A2/B1/agua (20/5/75)	A2/B2/agua (22,5/2,5/75)	A2/B2/agua (20/5/75)	A2/B3/agua (22,5/2,5/75)	A2/B3/agua (20/5/75)
	pH	7,05	6,17	5,95	6,03	5,90	6,07	5,93
	Estabilidad	-	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
	μ 100 (mPa.s)	310	1000	790	670	510	710	590
Revestimiento de papel	μ 10 (mPa.s)	8200	15160	18800	14680	19040	12400	18200
	μ 100 (mPa.s)	670	2615	2990	2430	2945	2330	3035
	ACAV 10^6 s^{-1} (mPa.s)	190	203	213	196	199	192	196
	Retención (g/m ²)	107	57	54	59	57	60	56
Papel revestido	W(CIE)	108	108	109	108	109	109	108
	Brillo TAPPI75	73	75	76	74	73	74	75

Ensayos Nos. 49 a 53

Estos ensayos usan en el revestimiento de papel 0,45 % en peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio):

- 5 -de polímero A3 completamente neutralizado por hidróxido de sodio (ensayo N°. 49 de acuerdo con la técnica),
- 10 -de una formulación que es una mezcla de agua, espesante B4 o B5 y polímero A3, parcialmente neutralizado por hidróxido de sodio al nivel de la etapa a) del proceso de la invención (ensayos N°. 50 a 53 de acuerdo con la invención).

Los resultados de estos ensayos se aportan en la Tabla 7.

Tabla 7

Técnica anterior/inventi3n		Técnica anterior	Inventi3n			
Ensayo N°.		49	50	51	52	53
Formulaci3n sometida a ensayo	Composici3n	A3	A3/B4/agua (22,5/2,5/75)	A3/B4/agua (20/5/75)	A3/B5/agua (22,5/2,5/75)	A3/B5/agua (20/5/75)
	pH	7,05	6,81	6,52	6,27	6,04
	Estabilidad	-	estable	estable	estable	estable
	μ_{100} (mPa.s)	520	980	970	1000	890
Revestimiento de papel	μ_{10} (mPa.s)	3250	7140	6460	7160	9240
	μ_{100} (mPa.s)	500	950	850	1440	1700
	ACAV 10^6 s^{-1} (mPa.s)	180	194	192	194	198
	Retenci3n (g/m ²)	107	88	84	77	75
Papel revestido	W(CIE)	108	108	108	108	108
	Brillo TAPPI75	74	79	79	78	77

15

Ensayos Nos. 54 a 58

Estos ensayos usan en el revestimiento de papel 0,45 % en peso seco (en relaci3n con el peso seco de carbonato de calcio):

- 20 -de polímero A4 completamente neutralizado por hidróxido de sodio (ensayo N°. 54 de acuerdo con la técnica),
- 25 -de una formulaci3n que es una mezcla de agua, espesante B4 o B5 y polímero A4, parcialmente neutralizado por hidróxido de sodio al nivel de la etapa a) del proceso de la invenci3n (ensayos N°. 55 a 58 de acuerdo con la invenci3n).

Los resultados de estos ensayos se aportan en la Tabla 8.

Tabla 8

Técnica Anterior / Invención		Técnica anterior	Invención			
Ensayo N°.		54	55	56	57	58
Formulación sometida a ensayo	Composición	A4	A4/B4/agua (22,5/2,5/75)	A4/B4/agua (20/5/75)	A4/B5/agua (22,5/5/75)	A4/B5/agua (20/5/75)
	pH	7,05	6,81	6,52	6,27	6,04
	Estabilidad	-	estable	estable	estable	estable
	$\mu 100$ (mPa.s)	320	1080	1120	1200	1090
Revestimiento de papel	$\mu 10$ (mPa.s)	7050	7940	8460	8260	10020
	$\mu 100$ (mPa.s)	600	1150	1210	1780	1980
	ACAV 10^6 s^{-1} (mPa.s)	190	212	223	225	224
	Retención (g/m ²)	106	72	71	73	70
Papel revestido	W(CIE)	108	108	108	108	108
	Brillo TAPPI75	74	75	75	74	76

5 Para cada uno de los grupos de ensayos enumerados anteriormente, es decir para cada de una de las Tabla N°. 5 a 8, se observa que:

- todas las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención presentan un pH entre 5,5 y 6,5; son estables y presentan una viscosidad BrookfieldTM de 25 °C a 100 rotaciones por minuto menor que 1.500 mPa·s, y en determinados casos muchos menos que 1.000 mPa·s,
- 10 - los revestimientos de papel preparados de acuerdo con la invención son más espesos mayor que los de la técnica anterior: presenta un bajo gradiente de viscosidades de cizalladura (BrookfieldTM a 25 °C a 10 y 100 rotaciones por minuto) y un gradiente de cizalladura muy elevado (ACAV), más elevado que el medido para la técnica anterior,
- 15 - los papeles revestidos de acuerdo con la invención presentan una blancura y un brillo al menos igual que los obtenidos en el caso de papeles revestidos de acuerdo con la técnica anterior.

En conclusión, las formulaciones de acuerdo con la invención permiten el espesado de un revestimiento de papel a lo largo de valores amplios de viscosidad, así como también un gradiente de cizalladura de bajo a elevado.

20 De manera simultánea, estas formulaciones proporcionan retención de agua a los revestimientos de papel así como activación del brillo y azurado óptico a los papeles revestidos con dichos revestimientos, al menos igual que los que se obtienen con productos de la técnica anterior.

25 Ensayos Nos. 59 a 63

Para cada uno de estos ensayos, se usa una cantidad del producto objeto de ensayo (de acuerdo con la invención o con la técnica anterior) ajustada por el experto en la técnica con el fin de obtener una viscosidad de BrookfieldTM (100 rotaciones por minuto, y a 25 °C) igual a 2.000 ± 100 mPa·s.

30 Estos ensayos usan:

- CMC, polímero A3, espesantes B1 y B2 para la técnica anterior (Ensayos Nos. 59 a 62),
- Y una formulación que es una mezcla de agua, espesante B2 y polímero A3, parcialmente neutralizada por el hidróxido de sodio al nivel de la etapa a) del proceso de la invención (ensayo

ES 2 396 117 T3

Nº. 63); la última mezcla es estable y presenta una viscosidad Brookfield™ a 25 °C y a 100 revoluciones por minuto igual a 780 mPa·s.

5 Los resultados de estos ensayos se aportan en la Tabla 9 siguiente:

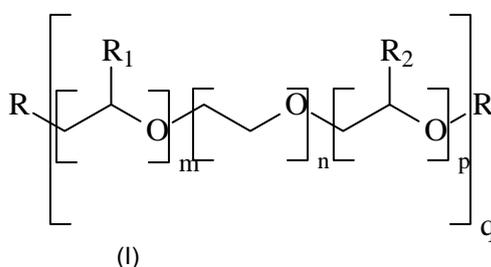
Tabla 9

Técnica anterior/invencción		Técnica anterior				Invencción
Ensayo No.		59	60	61	62	63
Formulación sometida a ensayo	Composición	CMC	A3	B1	B2	A3/B2/agua (20/5/75)
Revestimiento de papel	Retención (g/m ²)	120	75	110	80	57
	W(CIE)	108	109	105	105	109
Papel revestido	Brillo TAPPI75	71	77	70	72	77

10 Nótese que entre todos los productos sometidos a ensayo, es la formulación de acuerdo con la invencción la que rinde los mejores resultados con respecto a retención de agua, brillo y azurado óptico.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una formulación acuosa, que comprende las etapas de:
- preparar una disolución acuosa de al menos un polímero ramificado con forma de peine 1) de ácido (met)acrílico sobre el cual se injerta una función de alcoxi y/o hidroxipolialquilenglicol,
 - preparar una emulsión acuosa de al menos un espesante acrílico 2),
 - mezclar la disolución acuosa de la etapa a) con la emulsión acuosa de la etapa b), posiblemente añadiendo agua,
- se neutraliza parcialmente el polímero ramificado con forma de peine durante la etapa a) y/o la etapa c), de tal manera que se obtiene una mezcla cuyo pH se encuentra entre 5,5 y 6,8, o preferentemente entre 5,8 y 6,3,
- que se caracteriza por que la formulación resultante de la etapa c) exhibe un contenido de sólidos de entre 20 % y 35 % de su peso total.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por que la formulación resultante de la etapa c) exhibe un contenido de sólidos de polímero ramificado con forma de peine 1) usado durante la etapa a) igual a entre 70 % y 95 %, preferentemente entre 80 % y 90 % de su contenido total en sólidos.
3. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, que se caracteriza por que la mezcla resultante de la etapa c) exhibe un viscosidad Brookfield™ medida a 25 °C y a 100 revoluciones por minuto, que es menor que 1500 mPa·s, o preferentemente 1200 mPa·s o muy preferentemente de 1000 mPa·s.
4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por que el espesante acrílico 2) usado en la etapa b) es un espesante acrílico de tipo ASE (emulsión soluble en álcali) o HASE (emulsión soluble en álcali modificada hidrofóbicamente).
5. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por que dentro del polímero ramificado con forma de peine 1) usado durante la etapa a), la función alcoxi- y/o hidroxipolialquilenglicol es proporcionada por un monómero con fórmula (I):



- en la que:
- m, n, p y q son números enteros de tal manera que: m, n, p ≤ 150, q ≥ 1 y 5 ≤ (m+n+p)q ≤ 150,
 - R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que preferentemente pertenece al grupo de vinílicos así como también el grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos y maleicos, así como al grupo de uretanos insaturados tales como aciluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como también el grupo de éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas insaturadas etilénicamente o imidas,
 - R' representa hidrógeno o un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 40 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato, carboxílico o una amina primaria, secundaria o terciaria, o un amonio cuaternario o una de sus mezclas, y preferentemente representa un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical de hidrocarburo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono.
6. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por que el polímero ramificado con forma de peine 1) usado durante la etapa a) contiene, como porcentaje en peso de cada uno de sus componentes, siendo la suma de los porcentajes igual a 100 %, de 6 % a 40 %, de

ES 2 396 117 T3

a 15 % de ácido (met)acrílico, de 60 % a 94 % o preferentemente de 85 % a 94 % de un monómero con la fórmula (I).

- 5 14. La formulación acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13, que se caracteriza por que el polímero ramificado con forma de peine 1) se encuentra parcialmente neutralizado por uno o más agentes de neutralización o preferentemente se escoge entre hidróxidos de sodio y potasio y sus mezclas.
- 10 15. La utilización de la formulación acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 14 en un revestimiento de papel, como agente espesante para dicho revestimiento y/o como agente de retención de agua para dicho revestimiento y/o como agente de mejora de la blancura óptica y/o del brillo del papel revestido con dicho revestimiento.