

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 581**

51 Int. Cl.:

C08F 220/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2003 E 10011527 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 2275462**

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

30 Prioridad:

08.11.2002 FR 0213999

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

12.09.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK;
BURI, MATTHIAS y
KAESSBERGER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 422 581 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 hidroxí polialquilen 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 la fábrica de papel, pintura, y después del secado de los materiales plásticos y más particularmente en sus aplicaciones en papelería, como particularmente en el campo de los complementos para satinado para papel, con miras a aportar una mejora de la brillantez y particularmente de la brillantez a nivel de la hoja de papel.
- 10 La invención se relaciona inicialmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilen glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora la brillantez del producto final y particularmente la brillantez 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°.
- 15 La invención se relaciona también con el agente de mejora de la brillantez 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°.
- 20 La invención se relaciona igualmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble que dispone al menos de una función alcoxi o hidroxí polialquilen glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora la brillantez del producto final y particularmente la brillantez 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 su empleo en un procedimiento de dispersión de pigmentos y/o de cargas minerales en suspensión acuosa. Se relaciona igualmente el procedimiento de dispersión empleando el dicho copolímero así como las suspensiones acuosas así obtenidas.
- 25 La invención se relaciona igualmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilen glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora la brillantez del producto final, y particularmente la brillantez 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 su empleo en un procedimiento de trituración de pigmentos y/o de cargas minerales en suspensión acuosa. Se relaciona igualmente con el procedimiento de trituración empleando el dicho copolímero así como las suspensiones acuosas así obtenidas.
- 30 Se relaciona así la utilización de las dichas suspensiones acuosas para la fabricación de complementos para satinado. Se relaciona igualmente el procedimiento de fabricación de complementos para satinado empleando el dicho copolímero así como los complementos para satinado así obtenidos.
- Se relaciona finalmente con la utilización de los dichos complementos para satinado para el satinado para papel. Se relaciona igualmente con el papel así obtenido.
- 35 La invención se relaciona igualmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilen glicol injertada en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora la brillantez del producto final, y particularmente la brillantez 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 su empleo en un procedimiento de fabricación de complementos para satinado. Se relaciona igualmente con los complementos para satinado así obtenidos.
- 40 Se relaciona también con la utilización de los complementos para satinado así obtenidos para el satinado para papel. Se relaciona finalmente con los papeles así obtenidos.
- 45 La invención se relaciona finalmente con la utilización de un copolímero hidrosoluble y de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función injertada alcoxi o hidroxí polialquilen glicol injertada en al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora la brillantez en el campo de la pintura y de los materiales plásticos.
- 50 El procedimiento de fabricación de un papel comprende varias etapas de las cuales: poner en suspensión acuosa pigmentos y/o cargas minerales; utilización de las dichas suspensiones para fabricar cargas de masa y/o complementos para satinado; utilización de los dichos complementos y de las dichas cargas de masa para fabricar y/o tender los papeles. A lo largo de este procedimiento, el experto en la técnica conserva en su mente la necesidad de obtener un producto final presentando una fuerte activación de la brillantez; el crecimiento de la brillantez a nivel de la hoja de papel es en efecto una de las mayores preocupaciones para los papeleros. Esta propiedad de activación de la brillantez a nivel de la hoja de papel, así como los medios conocidos para mejorar está en el curso del procedimiento precedentemente descrito, son ilustrados luego a través de los documentos accesibles por el experto en la técnica anterior.

En el curso 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 satin o incluso el trihidróxido de aluminio, son inicialmente puestos en suspensión acuosa. Por este hecho, se utilizan agentes de dispersión y/o de ayuda al triturado de estos pigmentos y/o cargas minerales incluso llamadas materiales minerales.

- 5 Hay que notar que en toda la descripción, se hablará también de materiales minerales como de cargas y/o pigmentos, estos términos tienen el mismo significado para la Solicitante.

Estos agentes de dispersión y/o de ayuda al triturado se comportan como modificadores de reología en el sentido en el cual fluidifican las dichas suspensiones. La acción mecánica del triturado, facilitada por el empleo de los agentes de ayuda al triturado, aporta además un efecto de reducción del tamaño de las partículas. Se puede igualmente utilizar aditivos que permiten regular la viscosidad de las dichas suspensiones de materias minerales. Así, el experto en la técnica conoce el documento EP 0610534 que enseña la preparación de polímeros obtenidos por copolimerización de un monómero isocianato y de monómeros apróticos, y luego por funcionalización por medio de aminas o de éteres monoalquilados de polialquilen glicol. Tales agentes son particularmente eficaces para el triturado de pigmentos orgánicos.

15 Igualmente, se conoce el documento WO 00/77058 que describe copolímeros con base en un derivado insaturado de un ácido mono o dicarboxílico, éter del oxialquilen glicol, polialquilen glicol vinílico, 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. 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 rol es dispersar y/o ayudar al triturado de los pigmentos y/o las cargas minerales.

20 Igualmente, el experto en la técnica conoce también el documento FR 2 707 182, que le enseña a utilizar una composición polimérica con base en sales de ácido poliacrílico y fosfonatos, para fluidificar suspensiones de pigmentos inorgánicos.

25 De otra parte, el documento WO 94/24202 propone látex insolubles en el agua para composiciones para satinado pero estas no permiten alcanzar los valores de brillantez elevado 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 más que los otros que aparecen en la técnica anterior, no enseñan que el injerto de un grupo alcoxi o hidroxí polialquilen glicol mejora la brillantez 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°.

- 30 Las dichas suspensiones acuosas de pigmentos y/o de cargas minerales entran a continuación en la composición de los complementos para satinado.

Prosiguiendo sus búsquedas con miras a aumentar la brillantez, particularmente la brillantez de la hoja de papel, la Solicitante encontró de manera sorprendente, que la utilización en los procedimientos de triturado de materiales minerales, procedimientos de dispersión de materiales minerales, procedimientos de fabricación de complementos para satinado, de un copolímero hidrosoluble y de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilen glicol injertado en al menos un monómero etilénico insaturado, y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual 100 ml/g determinado según el método detallado en lo que sigue de la descripción y llamado "método de visco. intrínseco", permite obtener un aumento de la brillantez, particularmente la brillantez 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°.

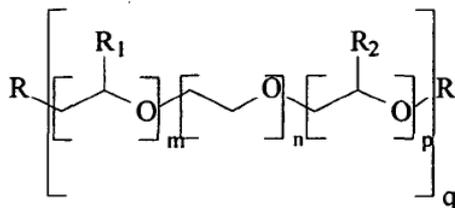
45 Así la utilización según la invención de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de la brillantez, particularmente la brillantez de la hoja de papel, cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75° se caracteriza porque el copolímero dispone de al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilen glicol injertado 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" volume III, Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985 y por empleo 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 denominado en la presente solicitud "método de visco. intrínseco".

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

En los ejemplos en donde este segundo método se utiliza además del primero, los valores de viscosidad intrínseca obtenidos por este segundo método corresponden con el segundo valor indicado.

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



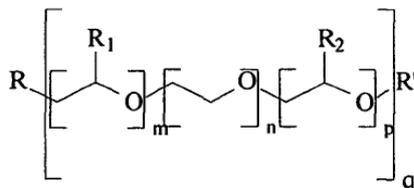
en la cual :

- 5 - m y p representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q representa un número al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
 - R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- 10 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los 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 hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 40 átomos de carbono,

ha permitido poner a punto copolímeros débilmente iónicos e hidrosolubles que comprenden al menos una función alcoxi o hidroxipolialquilen glicol injertada en al menos un monómero etilénico insaturado, que conduce a una mejora de la brillantez, particularmente la brillantez 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°.

20 Así, según la invención, el dicho copolímero débilmente iónico e hidrosoluble se compone:

- a) de al menos un monómero aniónico y con función carboxílica o dicarboxílica o fosfórica o fosfónica o sulfónica 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)

25

en la cual:

- m y p representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,

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

- R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

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

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

10 - 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 mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

15 c) de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales que la N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aun de al menos un monómero no hidrosoluble qal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados tales como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], vinílicos tales como acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, estireno, alfametilrestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario tales como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [2-(acrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o aun de al menos un monómero organofluorado u organosillado, o de mezcla de varios de estos monómeros,

20 d) de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas denominadas en lo que sigue de la solicitud monómero reticulante,

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

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

30 Este objetivo se alcanza gracias a la utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble constituido:

a) de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y con función monocarboxílico, o dicarboxílico, o sulfónica o fosfónica, o fosfónica o su mezcla,

b) de al menos un monómero no iónico de fórmula (I),

35 c) de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales que la N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aun de al menos un monómero no hidrosoluble qal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados tales como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], vinílicos tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilrestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario tales como cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [2-(acrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o aun de al menos un monómero organofluorado u organosillado, o de mezcla de varios de estos monómeros,

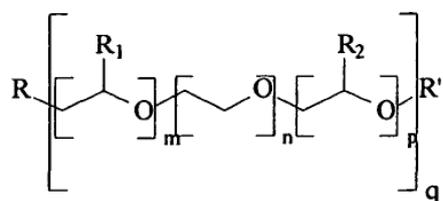
40 d) de al menos un monómero reticulante,

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

45 La utilización, según la invención, de un copolímero débilmente iónico, hidrosoluble, y que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxil polialquilen glicol injertada en al menos un monómero etilénico insaturado que conduce a un aumento de la brillantez 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 de la brillantez de la hoja de papel, se caracteriza porque el dicho copolímero débilmente iónico e hidrosoluble está constituido:

5 a) de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y con función monocarboxílica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o aun los hemésteres de diácidos tales como los monoésteres en C1 a C4 de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o una función dicarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y función dicarboxílica
 10 tales como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maleico, o aun anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como anhídrido maleico o una función sulfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función sulfónica tales como el ácido acrilamido-metil-pirano-sulfónico, metilsulfonato de sodio, ácido vinilsulfónico y ácido estirensulfónico o bien aun una función fosfórica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función fosfórica tales como ácido vinilfosfórico, fosfato de metacrilato de etilenglicol, fosfato de metacrilato de propilen glicol, fosfato de acrilato de etilenglicol, fosfato de acrilato de propilen gliol y sus etoxilados o bien aun una función fosfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función fosfónica tales como ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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



(I)

15 en la cual :

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

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

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

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

- R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

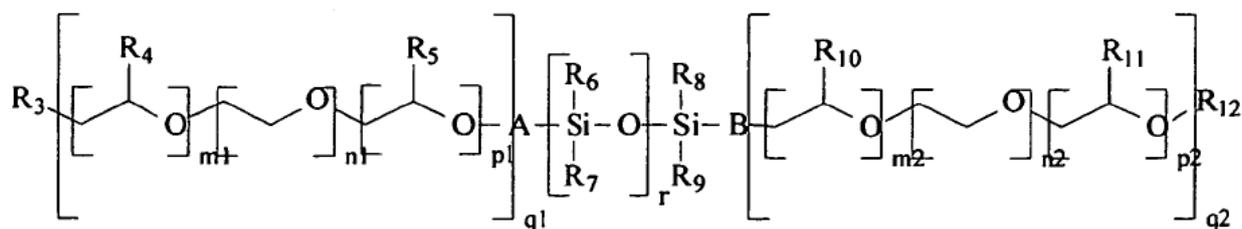
25 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos tales como por ejemplo 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,

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

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

35 c) de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales que la N-[3-(dimetilamino)propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aun de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados tales como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], vinílicos tales como acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, estireno, alifametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario tales como cloruro o sulfato de [2-(metacrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [2-(acrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o aun de al menos un monómero organofluorado, o incluso de al menos un monómero organosililado escogido de manera preferencial entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



en la cual :

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- 5 - q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los 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 ncluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- 10 - R4, R5, R10 y R11, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R6, R7, R8 y R9, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- 15 - R12 representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

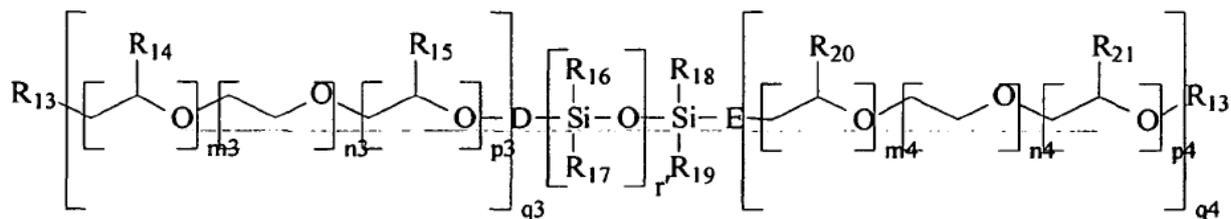
20 R-A-Si(OB)3

en la cual :

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los 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 ncluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- 25 - A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

30 o mezcla de varios de estos monómeros,

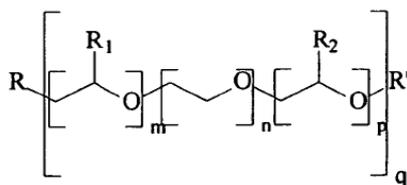
d) de al menos un monómero reticulante escogido de una manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilén glicol, trimetilolpropanoacrilato, acrilato de aliilo, maleatos de aliilo, metilénbisacrilamida, metilén-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa u otros, o escogido entre las moléculas de fórmula (III) :



(III)

en la cual :

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n3 y n4 representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - 5 - q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
 - r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
 - R13 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente 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 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,
 - 10 - R14, R15, R20 y R21, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R16, R17, R18 y R19, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
 - 15 - D y E son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- o mezcla de varios de estos monómeros,
- siendo el total de las proporciones de los constituyentes a), b), c) y d) igual a 100%,
- 20 y porque el dicho copolímero tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinado según el método llamado "método de visco. intrínseco".
- Más particularmente la utilización del copolímero precitado se caracteriza porque el dicho copolímero está constituido expresamente en peso:
- 25 a) de 2 % a 95 % y aun más particularmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y con función monocarboxílica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o aun los hemésteres de diácidos tales como los monoésteres en C1 a C4 de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o una 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 anhídrido maleico o una función sulfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función sulfónica tales como el ácido acrilamido-metil-popano-sulfónico, metilsulfonato de sodio, ácido vinilsulfónico y ácido estirensulfónico o bien aun una función fosfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función fosfónica tales como ácido vinilfosfónico, fosfato de metacrilato de etilenglicol, fosfato de metacrilato de propilen glicol, fosfato de acrilato de etilenglicol, fosfato de acrilato de propilen gliol y sus etoxilados o bien aun una función fosfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función fosfónica tales como ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,
- 30
- 35 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)

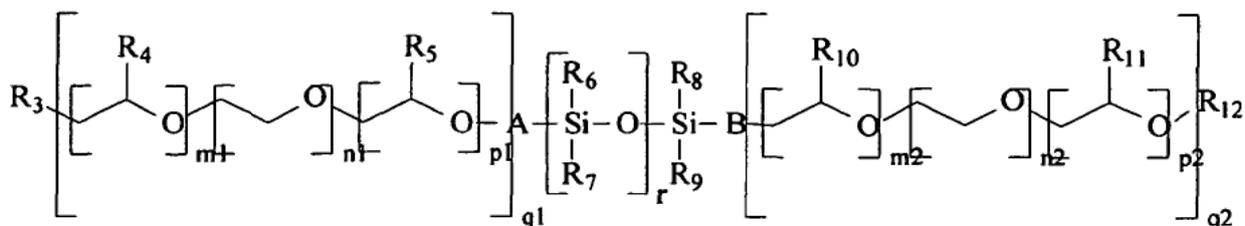
en la cual :

- m y p representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades estructurales 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 preferencialmente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- 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 preferencialmente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los 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 hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferencialmente un radical hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

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

- c) de 0 % a 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales que la N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aun de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados tales como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], vinílicos tales como acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, estireno, alfa metil estireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario tales como cloruro o sulfato de [2-(metacrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [2-(acrililoiloxi) etil] trimetil amonio, le chlorure de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, ou encore d'un monomère organofluoré, ou encore d'un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) o (IIb) :
- 20
- 25

con fórmula (IIa)



en la cual :

- 30 - m₁, p₁, m₂ y p₂ representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n₁ y n₂ representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,

- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,

- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,

5 - R₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los 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,

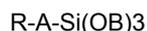
- R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,

10 - R₆, R₇, R₈ y R₉, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

- R₁₂ representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,

- A y B son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono

15 con fórmula (IIb)



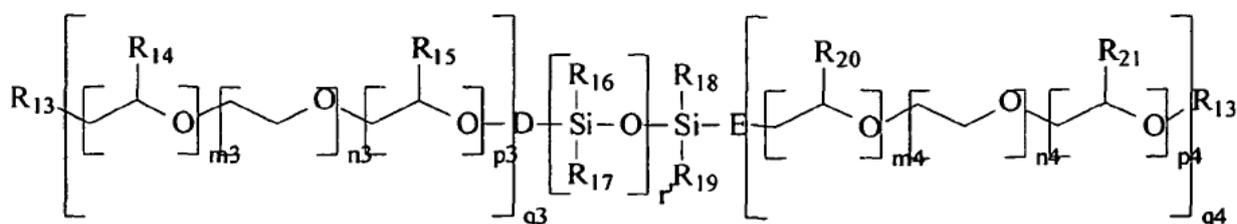
en la cual :

20 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los 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,

- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

25 - B representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, o de mezcla de varios de estos monómeros,

30 d) de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante escogido de una manera no limitante del grupo constituido por metacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanoacrilato, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraioxietano, triacilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa u otros, o escogido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual :

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,

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

- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,

- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,

- 5 - R₁₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente 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 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,
- R₁₄, R₁₅, R₂₀ y R₂₁, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- 10 - D y E son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- o mezcla de varios de estos monómeros,
- siendo el total de la proporciones de los constituyentes a), b), c), y d) a igual 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".
- 15 El copolímero hidrosoluble y de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble utilizado según la invención se obtiene por procedimientos conocidos de copolimerización por radicales 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 radicales controlada tal 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*.
- 20 Al final de la polimerización este copolímero 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 la cual se selecciona 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 la estearilamina, etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, aminometilpropanol, morfolina o bien aún para la función polivalente las escogidas en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular magnesio y calcio, o incluso zinc, igual que para los cationes trivalentes, del cual en particular el aluminio, o incluso para algunos cationes de valencia más elevada.
- 25 Cada agente de neutralización interviene entonces según las tasas de neutralización propias de cada función de valencia.
- 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 por el experto en la técnica, por uno o varios solventes polares que pertenecen particularmente al grupo constituido por agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o sus mezclas.
- 30 Una de las fases corresponde entonces al copolímero utilizado según la invención como agente que permite el mejoramiento de la brillantez.
- 40 La invención se relaciona también con el dicho copolímero débilmente iónico e hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxil polialquilen glicol injertado en al menos un monómero etilénico insaturado que permite el mejoramiento de la brillantez de los papeles, pinturas y plásticos.
- Así según la invención el activador de brillantez 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 preferencia débilmente iónico e hidrosoluble precipitado.
- 45 La invención se relaciona también con el procedimiento de dispersión empleando el dicho copolímero.
- Este procedimiento de dispersión según la invención se caracteriza porque se utiliza el dicho copolímero, y de manera particular 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 utiliza de 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.
- 50

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

La invención se relaciona también con el procedimiento de triturado empleando el dicho copolímero.

10 Este procedimiento de triturado en suspensión acuosa de materiales minerales según la invención se caracteriza porque se utiliza el dicho copolímero, y de manera particular porque 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.

15 Este procedimiento de triturado en suspensión acuosa de materiales minerales según la invención se caracteriza porque el material mineral se escoge entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satín 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 mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso 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 es más particularmente carbonato de calcio tal como carbonato de calcio natural escogido entre el mármol, calcita, greda o sus mezclas.

20 Las suspensiones acuosas de carga y/o pigmentos dispersados y/o triturados según la invención, se caracteriza 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.

25 Se caracterizan igualmente porque el material mineral se escoge entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco satín 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 mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio como 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 es más particularmente carbonato de calcio tal como el carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, greda o sus mezclas.

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

35 Los complementos del satinado según la invención se caracteriza 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.

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 como un pigmento de igual finura pero dispersado con un poliacrilato.

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

El alcance y el interés de la invención serán mejor percibidos gracias a los ejemplos siguientes que no sabrán ser limitativos.

Ejemplo 1

45 Este ejemplo se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención en un procedimiento de triturado de cargas minerales. Se relaciona igualmente con la utilización de suspensiones así obtenidas en la fabricación de complementos para satinado para papel, siendo utilizados estos dichos complementos para satinar papeles. Este ejemplo se relaciona también con la medida de la brillantez de los papeles obtenidos.

50 En este ejemplo para los ensayos No. 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:

ES 2 422 581 T3

- un peso específico igual a 82 g/m^2 medido según la norma 1301 ISO 536
- una blancura $R_{457} + \text{UV}$ igual a 96% medida según la norma ISO 2470
- una blancura $R_{457} - \text{UV}$ igual a 87% medida según la norma ISO 2470
- una opacidad igual a 89,5% medida según la norma DIN 53 146

5 - una rugosidad igual a $4,8 \mu\text{m}$ medida según la norma ISO 8791-4

Prueba No. 1

10 Esta prueba ilustra la técnica anterior y emplea 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 $7,8 \text{ ml/g}$ según el método de visco. intrínseco precitado, y de granulometría tal como 97% en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a $2 \mu\text{m}$ y 81% en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a $1 \mu\text{m}$ medido al Sedigraph™ 5100.

15 Este carbonato de calcio tiene una exigencia en polímero catiónico PDDPC igual a $33990 \mu \text{ Val/kg}$, siendo medida esta exigencia en polímero catiónico con la ayuda del titulador Mettler DL 77 y del detector Mütec PCD 02 por el método de titulación catiónica empleando 0,005 moles de una solución al 20% de cloruro de poli(N,N-dimetil-3,5-dimetil-piperidium (PDDPC) vendido por Acros Organics.

La dicha suspensión entra entonces en la composición de complementos para satinado que se va a probar, compuesto 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,
- 20 - 15 partes de caolín deslaminado,
- 9,5 partes de aglomerante,
- 0,32 partes de carboximetilcelulosa,
- 0,6 partes de alcohol polivinílico,
- 0,15 partes de azulante óptico, y
- 25 - 0,4 partes de estearato de calcio.

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

30 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% y de viscosidad intrínseca igual a $6,2 \text{ ml/g}$ según el método llamado método de visco. intrínseco precitado, 22,5 kg de una suspensión acuosa al 78,2% de concentración en materia seca, 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 materia seca, de la suspensión de carbonato de calcio que se va a probar.

La mezcla de los carbonatos de calcio efectuada se ajusta bajo una velocidad de agitación media, 52,5 kg de un caolín deslaminado comercializado por Kaolin 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 aglomerados, la agitación se prosigue hasta la desaparición de algunos aglomerados y entonces se detiene si no hay aglomerados.

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

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

- 5 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 Blancophor™ P así como 2,8 kg de una dispersión acuosa al 50% de concentración en materia seca de un estearato de calcio vendida por Henkel-Nopco AS bajo el nombre Nopcote™ C-104.

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

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

- 10 El contenido en materia seca de los complementos para satinado es también controlado y regulado con un valor de aproximadamente 68,5% por adición eventual de agua.

La viscosidad Brookfield™ de los complementos para satinado obtenidos medido 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.

- 15 El complemento de satinado obtenido sirve para satinar hojas de papel soporte precitado con la ayuda de un satinado piloto Combiblades de la sociedad Jagenberg GmbH equipado de una lámina de 0,457 mm de espesor.

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

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

- 20 El papel así satinado es entonces calandrado con la ayuda de un supercalandrador en 9 zonas de contacto entre los diez rodillos, comercializados por Kleinewefers.

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

- 25 La medida de la brillantez 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 de laboratorio BYK-Gardner "haze gloss" sobre papel con soporte de vidrio determina el supercalandraje.

Siendo hecha esta medida de brillantez, las muestras de papel son cortadas en formato DIN A3 y son acondicionadas en un cuarto climatizado y según la norma DIN EN 20187 para determinación de los valores de brillantez 45° DIN y 75° DIN (DIN 54 502) y 75° TAPPI.

Los valores de las diversas brillanteces figuran en la Tabla 1 situada al fin de la prueba No. 2.

- 30 Prueba No. 2

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% de ácido maleico

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

- 35 R₁ representa el hidrógeno

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

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

R representa el grupo metacrilato

A representa el radical propilo

B representa el radical metilo

5 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 mediante un triturado en dos etapas, una suspensión de carbonato de calcio al 74,7% en peso de materia seca y de granulometría tal como 98% en peso de partículas con un diámetro inferior a 2 μm y 78% en peso de partículas con un diámetro inferior a 1 μm medido en Sedigraph™ 5100.

10 Este procedimiento de triturado 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 , medido con la ayuda de un granulómetro Sedigraph™ 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 las partículas que tienen un diámetro inferior a 1 μm , medido en Sedigraph™ 5100, después de triturar esta suspensión en la granulometría final buscada.

15 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.

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

20 Una hora después de finalizado el triturado, se recupera en un frasco una muestra de la suspensión pigmentaria cuya 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) se mide con la ayuda de un granulómetro Sedigraph™ 5100.

25 Después de un tiempo de reposo de 7 días en el frasco, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide por introducción, después de 5 minutos de agitación del frasco, 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™ denominado viscosidad Brookfield™ APAG (después de agitación).

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

La exigencia catiónica del pigmento obtenido, determinado según el método PDDPC precitado, es igual a 3850 $\mu\text{Val/kg}$.

30 La dicha suspensión entra entonces en la composición de los componentes para satinado que se va a probar, compuesto 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,

35 - 0,32 partes de carboximetilcelulosa,

- 0,6 partes de alcohol polivinílico,

- 0,15 partes de azulante óptico, y

- 0,4 partes de estearato de calcio.

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

40 Se mezcla, en un recipiente que contiene 20 kg de agua y 0,125 kg de un poliacrilato de sodio de concentración en materia igual a 42% y 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 obtenido previamente al 74,7% de concentración en materia seca.

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

ES 2 422 581 T3

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

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

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

- 10 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 y 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-diaminoestilbena-2,2-ácido disulfónico comercializado por Bayer bajo el nombre Blancophor™ P así como 2,8 kg de una dispersión acuosa al 50% de concentración en materia seca de un estearato de calcio vendida por Henkel-Nopco AS bajo el nombre Nopcote™ C-104.

Efectuados estas adiciones, la agitación se mantiene durante aún 15 minutos.

El pH de los complementos para satinado se controla entonces y regula con un valor de aproximadamente 9 con la ayuda de una solución de soda al 10%.

- 20 El contenido de materia seca del complemento para satinado es también controlado y regulado con un valor de aproximadamente 68,5% por adición eventual de agua.

La viscosidad Brookfield™ de los complementos para satinado obtenido medido a 32°C con la ayuda del viscosímetro Brookfield™ modelo DV-II + equipo el móvil correspondiente es igual a 3600 mPa.s a 20 min⁻¹ y 1200 mPa.s a 100 min⁻¹.

- 25 El complemento para satinado obtenido sirve para satinar, con el mismo modo de operación y el mismo material que en el ensayo No. 1, hojas de papel soporte precitado con la ayuda de un satinador piloto Combiblades de la Sociedad Jagenberg GmbH equipado de una lámina de 0,457 mm de espesor.

- 30 Siendo satinado y calandrado el papel con el mismo modo de operación y el mismo material que en la prueba No. 1, se determinan los valores de brillantez 45° DIN y 75° DIN (DIN 54502) y 75° TAPPI con el mismo modo de operación y el mismo material que en la prueba No. 1.

Los valores de las diversas brillanteces figuran en la tabla 1 siguiente.

TABLA 1

	Norma utilizada	unidad	Técnica anterior Prueba No. 1	Invencción Prueba No.2
Papel satinado	DIN EN ISO 536	g/m ²	102	105
Brillantez (75°TAPPI) OS	TAPPI	%	75	80
Brillantez (75°TAPPI) SS	TAPPI	%	77	82
Brillantez (75°DIN) OS	DIN 54 502	%	46	50
Brillantez (75°DIN) SS	DIN 54 502	%	48	54
Brillantez (45°DIN) OS	DIN 54 502	%	17	23
Brillantez (45°DIN) SS	DIN 54 502	%	19	28
Rugosidad (PPS) 1.0 <i>soft</i> OS	ISO 8791-4	mm	0.610	0.579
Rugosidad (PPS) 1.0 <i>soft</i> SS	ISO 8791-4	mm	0.608	0.530

OS = Superficie superior (Oberseite)

SS = Lado de la tela o revés (Siebseite)

5 La lectura de la tabla permite constatar que el papel satinado con los complementos para satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio natural según la invención muestra una brillantez más elevada cualquiera que sea el ángulo 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 complementos para satinado estándar de la técnica anterior.

Ejemplo 2

10 Este ejemplo se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención en otro procedimiento de triturado de cargas minerales. Se relaciona igualmente con la utilización de suspensiones así obtenidas en la fabricación de los complementos para satinado para papelería, siendo utilizadas estos dichos complementos para satinado para papelerías. Este ejemplo se relaciona también con la medida de la brillantez de los papeles obtenidos.

Prueba No. 3

15 Esta prueba ilustra la técnica anterior y emplea la suspensión de carbonato de calcio triturado de la prueba No. 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 Sedigraph™ 5100.

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 al 50% en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D.

20 El complemento para satinado así obtenido sirve para satinar hojas de papel soporte Synteape con la ayuda de un satinado Erichsen.

El papel así satinado es entonces calandrado 4 veces con la ayuda de un calandrador Dixon modelo 8000 cuyas muestras de papel están cortadas en formato DIN A3 y son acondicionadas en un cuarto climatizado y según la norma DIN EN 20187 para determinación de los valores de brillantez 20°, 60°, 85° ISO 2813 con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner.

25 Los resultados obtenidos son:

Brillantez a 20° = 2,25

Brillantez a 60° = 28

Brillantez a 85° = 84,5.

Prueba No. 4

30 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:

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

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

R₁ representa hidrógeno

35 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

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

R representa el grupo metacrilato

A representa el radical propilo

B representa el radical metilo

5 de viscosidad intrínseca a 20,7 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para obtener a partir de un carbonato de calcio de 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 al Sedigraph™ 5100.

10 Para hacer esto, se utiliza un triturador del tipo Dyno-Mill™ con cilindro fijo e impulsor que gira, cuyo cuerpo triturador está constituido por bolas a base de circonio de diámetro comprendido en el intervalo de 0,6 milímetros a un milímetro.

El volumen total ocupado por los cuerpos que trituran es de 1000 centímetros cúbicos mientras que su masa es de 2700 g.

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

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

15 La suspensión del pigmento es reciclado a razón de 40 litros por hora.

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

La temperatura durante cada prueba de triturado se mantiene a aproximadamente 60°C.

20 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.

25 Después de un tiempo de reposo de 7 días en el frasco, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide por introducción, en el frasco no agitado, del móvil adecuado de viscosidad Brookfield™ tipo RVT con 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™ denominado viscosidad Brookfield™ AVAG (antes de la agitación).

Los mismos medidores de viscosidad Brookfield™ son igualmente efectuados una vez el frasco se agita durante 5 minutos y constituyen los resultados de viscosidad APAG (después de la 000000agitación). Se obtiene 686 mPa.s.

30 Estas medidas de viscosidad Brookfield™ que han sido efectuadas, se procede con la determinación de la solicitud catiónica del pigmento obtenido.

Esta última, determinada según el método PDDPC precipitado, es igual a 7050 µ Val/kg.

35 La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida es entonces diluida 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 el ensayo No. 3 con el fin de formar un complemento para satinado que se satina en el mismo papel soporte que el de la prueba No. 3.

Los valores de brillantez 20°, 60°, 85° ISO 2813 se efectúan, con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner después de un cuádruple calandraje efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba No. 3.

Los resultados obtenidos son:

40 Brillantez a 20° = 4,25

Brillantez a 60° = 44

Brillantez a 85° = 87,5.

Prueba No. 5

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 :

5 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

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

R representa el grupo vinilo

A es ausente

B representa el radical metilo

15 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 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 83% en peso de las partículas que tiene un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sedigraph™ 5100.

Para hacer esto, se utiliza el mismo equipo y el mismo modo de operación del triturado para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

20 Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método que la prueba No. 4 son los siguientes:

Concentración en materia seca = 74,3 %

Viscosidad (T0) = 613 mPa.s

Viscosidad AVAG (T7 días) = 3030 mPa.s

25 Viscosidad APAG (T7 días) = 650 mPa.s

En estas medidas de viscosidad Brookfield™ que han sido efectuadas, se procede con la determinación de la exigencia catiónica del pigmento obtenido.

Este último, determinado según el método PDDPC precipitado, es igual a 7180 µ Val/kg.

30 La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida 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 Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y la misma relación que en la prueba No. 3 con el fin de formar un complemento de satinado que se satina en el mismo papel soporte que el de la prueba No. 3.

35 Los valores de brillantez 20°, 60°, 85° ISO 2813 se efectúan, con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandraje efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba No. 3.

Los resultados obtenidos son:

Brillantez a 20° = 4,25

Brillantez a 60° = 46

Brillantez a 85° = 89.

Prueba No. 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:

- a) 8,7 % de ácido acrílico y 1,5 % de ácido metacrílico
- 5 b) 87,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual :
- R₁ representa hidrógeno
- R₂ representa hidrógeno
- R representa el grupo metacrilato
- R' representa el radical metilo
- 10 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
- B representa el radical metilo
- 15 de viscosidad intrínseca igual a 23,2 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para obtener a partir de un carbonato de calcio de 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 Sedigraph™ 5100.
- 20 Para hacer esto, se utiliza el mismo equipamiento 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™ obtenidos con el mismo método del ensayo n°4 son los siguientes :
- Concentration en materia seca = 77,0 %
- Viscosidad (T0) = 648 mPa.s
- 25 Viscosidad AVAG (T7 días) = 2840 mPa.s
- Viscosidad APAG (T7 días) = 747 mPa.s
- En estas medidas de viscosidad Brookfield™ que han sido efectuadas, se procede con la determinación de la exigencia catiónica del pigmento obtenido.
- Este último, determinado según el método PDDPC precipitado, es igual a 7180 µ Val/kg.
- 30 La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida 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 Acronal™ S 360 D, en las mismas condiciones y la misma relación que en la prueba No. 3 con el fin de formar un complemento de satinado que se satina en el mismo papel soporte que el de la prueba No. 3.
- 35 Los valores de brillantez 20°, 60°, 85° ISO 2813 se efectúan, con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandraje efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba No. 3.
- Los resultados obtenidos son:
- Brillantez a 20° = 3,75
- Brillantez a 60° = 43

Brillantez a 85° = 88,5.

Prueba No. 7

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 % en peso de ácido acrílico y 1,5 % de ácido metacrílico

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

R₁ representa el hidrógeno

R₂ representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

10 R' representa el 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 vinilo

A esá ausente

15 B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,0 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para obtener a partir de carbonato de calcio de 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 tiene una granulometría tal como 83% en peso de partículas tienen un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sedigraph™ 5100.

20 Para hacer esto, se utiliza el mismo equipo y la misma operación del triturado para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método que la prueba No. 4 son los siguientes:

Concentration en materia seca = 74,3 %

25 Viscosidad (T₀) = 808 mPa.s

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

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

Estas medidas de viscosidad Brookfield™ que han sido efectuadas, se procede con la determinación de la exigencia catiónica del pigmento obtenido.

30 Este último, determinado según el método PDDPC precipitado, es igual a 7710 µ Val/kg.

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida 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 Acronal™ S 360 D, en la misma condición y la misma relación que la prueba No. 3 con el fin de formar un complemento de satinado que se satina en el mismo papel soporte que el de la prueba No. 3.

35 Los valores de brillantez 20°, 60°, 85° ISO 2813 son efectuados, con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner, después de un cuádruple calandraje efectuado en las mismas condiciones y con el mismo material que en la prueba No. 3.

Los resultados obtenidos son:

Brillantez a 20° = 5,0

Brillantez a 60° = 46

Brillantez a 85° = 90,5.

Prueba No. 8

- 5 Esta prueba ilustra la técnica anterior y emplea la suspensión de carbonato de calcio vendida por la sociedad Omya bajo el nombre HydrocarbTM 90ME.

El valor de brillantez de 75° TAPPI se mide entonces con la ayuda del brillantómetro de laboratorio después del satinado pero sin ningún calandraje.

El resultado obtenido es Brillantez 75° TAPPI = 27,3.

Prueba No. 9

- 10 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

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

R₁ representa hidrógeno

- 15 R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

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

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

- 20 R₁ representa hidrógeno

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacriluretano

R' representa el radical metilo

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

- 25 c) 0,1 % de acrilato de etilo,

de viscosidad intrínseca igual a 32,1 ml/g según el método llamado método de visco. intrínseco precipitado, para obtener a partir de carbonato de calcio de un diámetro mediano de 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración en materia seca igual a 76% en peso y tiene una granulometría tal como 91% en peso de partículas tienen un diámetro inferior a 2 µm medido en el SedigraphTM 5100.

- 30 Para hacer esto, se utiliza el mismo equipo y la misma operación del triturado para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad BrookfieldTM (T₀) obtenidos con el mismo método que la prueba No. 4 son los siguientes:

Concentración en materia seca = 74,7 %

- 35 Viscosidad (T₀) = 295 mPa.s

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida se diluye entonces al 50% 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 No. 3 con el fin de formar un complemento de satinado que es satinado en el mismo papel soporte que el de la prueba No. 3.

El valor de brillantez de 75° TAPPI se mide entonces con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner después del satinado pero sin ningún calandraje y con el mismo equipo que en el ensayo No. 3.

El resultado obtenido es:

Brillantez 75° TAPPI = 46,3.

5 Prueba No. 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:

a) 11,8 % de ácido acrílico y 16,1 % de ácido metacrílico

b) 69,1 % 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 $m = p = 0$; $n = 113$; $q = 1$ y $(m+n+p)q = 113$

15 et de 3,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual :

R₁ representa el radical metilo

R₂ representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilamida

R' representa el radical metilo

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

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

25 Para hacer esto, se utiliza el mismo equipo y la misma operación del triturado para obtener la suspensión acuosa de carbonato de calcio.

Los resultados de concentración en materia seca y de viscosidad Brookfield™ (T₀) obtenidos con el mismo método que la prueba No. 4 son los siguientes:

Concentración en materia seca = 76,0 %

30 Viscosidad (T₀) = 610 mPa.s

La suspensión acuosa de carbonato de calcio así obtenida se diluye entonces al 50% 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 No. 3 con el fin de formar un complemento de satinado que es satinado en el mismo papel soporte que el de la prueba No. 3.

35 El valor de brillantez de 75° TAPPI se mide entonces con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner después del satinado pero sin ningún calandraje y con el mismo equipo que en el ensayo No. 3.

El resultado obtenido es:

Brillantez 75° TAPPI = 50,0.

5 La lectura de los resultados de brillantez de los ensayos No. 3 a 7 permite constatar que el papel satinado con los complementos para satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestra una brillantez más elevada 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 los complementos para satinado estándar de la técnica anterior.

La lectura de los resultados de brillantez de las pruebas No. 8 a 10 permite constatar que el papel satinado con los complementos para satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestra una brillantez más elevada incluso para un papel no calandrado.

Ejemplo No. 3

10 Este ejemplo se relaciona con la utilización de copolímeros según la invención en un procedimiento de dispersión de cargas minerales, y más particularmente de carbonato de calcio. Se relaciona igualmente con la utilización de suspensiones así obtenidas en la fabricación de complementos para la industria del papel, siendo estos llamados complementos utilizados para satinar el papel. Este ejemplo se relaciona también con la medida de la brillantez de los papeles así obtenidos.

15 En los ensayos correspondientes a este ejemplo se comienza por dispersar una suspensión de materias minerales, según uno de los métodos bien conocidos del experto en la técnica.

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 los complementos para satinado.

20 En este ejemplo, cada uno de los complementos para 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 la brillantez de la hoja de papel satinada y calandrada, por el empleo del mismo modo de operación y el mismo material que el utilizado en el ejemplo 2.

Prueba No. 11

25 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 el agua y con una concentración en materia seca igual a 72,2%, un carbonato de calcio de granulometría tal como 96% en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm y 74% en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 1 µm medido en el Sedigraph™ 5100.

30

Los resultados obtenidos son:

Brillantez a 20° = 2,70

Brillantez a 60° = 32

Brillantez a 85° = 86.

35 Prueba No. 12

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

Los resultados obtenidos son:

40 Brillantez a 20° = 3,25

Brillantez a 60° = 42

Brillantez a 85° = 87.

Prueba No. 13

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

Los resultados obtenidos son:

Brillantez a 20° = 2,75

5 Brillantez a 60° = 36

Brillantez a 85° = 86,5.

10 La lectura de los resultados de brillantez de las pruebas No. 11 a 13 permite constatar que el papel satinado con los complementos para satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestran una brillantez más elevada que el papel satinado con los complementos para satinado estándar de la técnica anterior.

Ejemplo 4

15 Este ejemplo ilustra un procedimiento de fabricación de complementos para 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 complementos para satinado para papelería. Este ejemplo se relaciona también con la medida de la brillantez de los papeles así obtenidos. Este ejemplo tiene finalmente por objeto ilustrar la eficacia de copolímeros según la invención como activador de brillo de los papeles satinados.

Prueba No. 14

Esta prueba es una prueba testigo que ilustra un complemento para satinado no utilizando ninguna adición de aditivo en la suspensión de cargas minerales.

20 Así, se advierte que, el complemento de satinado mezclando primeramente una suspensión de carbonato de calcio comercializada 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 30 partes de caolín, luego agregando sucesivamente para estas 100 partes:

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

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

35 El pH del complemento para 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 del complemento para satinado es también controlado y regulado a un valor de 59,8% por adición eventual de agua.

40 La viscosidad Brookfield™ del complemento para satinado obtenido medido a 32°C con la ayuda del viscosímetro Brookfield™ modelo RVT equipado del móvil correspondiente es igual a 7020 mPa.s a 10 t/min y 1240 mPa.s a 100 t/min.

Se utiliza enseguida este complemento para satinado para satinar una hoja de papel de dimensiones 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 10 g/m² luego se seca en una estufa no ventilada durante 5 minutos a 50°C.

ES 2 422 581 T3

El papel así satinado es enseguida calandrado en 2 pasos con la ayuda de un calandrador de laboratorio Ramisch tipo RK22HU a una temperatura de 80°C y bajo una presión de 40 bars.

- 5 Las muestras de papel calandrado son a continuación cortados en formato DIN A3 y condicionados en un cuarto climatizado según la norma DIN EN 20 187 para determinarle el valor de brillantez 75° TAPPI según Lehmann con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner .

El resultado obtenido es:

Brillantez a 75° TAPPI = 70,6.

Prueba No. 15

- 10 Esta prueba ilustra la invención y emplea un complemento para satinado que contiene un copolímero según la invención añadido en la suspensión de cargas minerales.

- 15 Así, se advierte, mezclando primeramente el complemento para satinado con una suspensión de carbonato de calcio comercializada 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 30 partes de caolín, luego agregando sucesivamente para estas 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:

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

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

- 20 R_1 representa hidrógeno

R_2 representa hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

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

- 25 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%,

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

- 30 - 1 parte expresada en peso seco de carboximetil celulosa vendido bajo el nombre Finifix® 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 DL966™,

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

- 35 Efectuadas estas adiciones, se mantiene la agitación durante aún 15 minutos.

El pH del complemento para 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 del complemento para satinado es también controlado y regulado a un valor de 59,8% por adición eventual de agua.

ES 2 422 581 T3

La viscosidad Brookfield™ del complemento para satinado obtenido medido 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.

5 Se utiliza enseguida este complemento para satinado para satinar una hoja de papel de dimensiones 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 No. 14.

El papel así satinado es a continuación calandrado según el mismo modo de operación y con el mismo material que en la prueba No. 14.

10 El valor de brillantez 75° TAPPI según Lehmann con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 72.7.

Prueba No. 16

Esta prueba ilustra la invención y utiliza un complemento para satinado que contiene un copolímero según la invención añadido en la suspensión de cargas minerales.

15 Así, se advierte, mezclando primeramente el complemento para satinado con una suspensión de carbonato de calcio comercializada 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 30 partes de caolín, luego agregando sucesivamente para estas 100 partes:

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

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

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

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

25 - 12 partes expresadas en peso seco de un látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW CHEMICAL bajo el nombre DL966™,

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

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

30 El pH del complemento para 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 del complemento para satinado es también controlado y regulado a un valor de 59,8% por adición eventual de agua.

35 La viscosidad Brookfield™ del complemento para satinado obtenido medido 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.

Se utiliza enseguida este complemento para satinado para satinar una hoja de papel de dimensiones 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 No. 14.

40 El papel así satinado es a continuación calandrado según el mismo modo de operación y con el mismo material que en la prueba No. 14.

El valor de brillantez 75° TAPPI según Lehmann con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 73.5.

45 La lectura de los resultados de brillantez de los ensayos No. 14 a 16 permite constatar que el papel satinado con los complementos para satinado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio adicionados según la invención muestra una brillantez más elevada que el papel satinado con los complementos para satinado estándar.

Ejemplo 5

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

5

Para hacer esto, la prueba No.14 sirve igualmente de testigo, la prueba No. 17 siguiente que ilustra la invención.

Para hacer esto, se realiza mezclando primeramente el complemento para satinado con una suspensión de carbonato de calcio comercializada 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 30 partes de caolín, luego agregando sucesivamente para estas 100 partes:

10

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

15

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

- 1 parte expresada en peso seco de carboximetil celulosa vendido bajo el nombre Finifix® 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 DL966™,

20

- 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 en estado de azulante óptico Blancophor P™ comercializados por la sociedad BAYER.

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

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

25

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

La viscosidad Brookfield™ del complemento para satinado obtenido medido 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.

30

Se utiliza enseguida este complemento para satinado para satinar una hoja de papel de dimensiones 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 No. 14.

El papel así satinado es a continuación calandrado según el mismo modo de operación y con el mismo material que en la prueba No. 14.

35

El valor de brillantez 75° TAPPI según Lehmann con la ayuda del brillantómetro de laboratorio BYK-Gardner es igual a 73.0.

La lectura de los resultados de brillantez de los ensayos No. 14 a 17 permite constatar que el papel satinado con los complementos para satinado que contienen el copolímero según la invención utilizado como aditivo del complemento para satinado muestra una brillantez más elevada que el papel satinado con un complemento para satinado estándar.

40

Ejemplo 6

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 brillantez de una pintura. Este ejemplo se relaciona también con la medida de la brillantez de la pintura obtenida.

- 5 Para hacer esto, se preparan las pinturas en glicerol mezclando sucesivamente los compuestos siguientes, expresados en peso seco:
- 240,0 gramos de Synolac™ 6868 WL 75 (alquido largo en aceite de Cray Valley)
 - 20,0 gramos de espíritu blanco BT
 - 240,0 gramos de RL 60 (dióxido de titanio de Milenio)
- 10 - 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 de Cray Valley)
 - 3,5 gramos de un secador (Octa Soligen 69 de Borchers)
 - 20, 0 gramos de espíritu blanco BT
 - 3,5 gramos de un secador (Octa Soligen Calcium 10 de Borchers)
- 15 - 20, 0 gramos de espíritu blanco BT
- 2 gramos de antipelícula (Borchinox M2 de Borchers)
 - 21,0 gramos de espíritu blanco BT.

20 Efectuadas estas formulaciones de pintura, se determina el valor de la brillantez a 20° operándose como sigue, a saber que para cada pintura, son hechas dos aplicaciones en carta de contraste Leneta en la cuña a 150 µm húmedos. Las aplicaciones son repetidas tras 24 horas y 1 mes después de fabricación.

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

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 No. 18

25 Esta prueba ilustra la técnica anterior y emplea una suspensión de carbonato calcio triturado con la ayuda de un poliacrilato de sodio de la técnica anterior.

Se obtienen los siguientes valores:

- Brillantez bajo 20° 7 días (aplicación a las 24h) = 59
 - Brillantez bajo 20° 1 mes (aplicación a las 24h) = 45
- 30 - Brillantez bajo 20° 7 días (aplicación a las 1 mes) = 67
- Brillantez bajo 20° 1 mes (aplicación a las 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,

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

- 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

R representa el grupo metacrilato

R' representa un radical alquilo con 15 átomos de carbono

5 con m=0, p=0, q=1 y n = 50,

c) 42,6 % de acrilamida.

Se obtienen los siguientes valores:

- Brillantez bajo 20° 7 días (aplicación a las 24h) = 65

- Brillantez bajo 20° 1 mes (aplicación a las 24h) = 55

10 - Brillantez bajo 20° 7 días (aplicación a las 1 mes) = 71

- Brillantez bajo 20° 1 mes (aplicación a las 1 mes) = 58.

La lectura de los resultados de las pruebas No. 18 y No. 19 permite constatar la eficacia del copolímero según la invención como activador de brillantez.

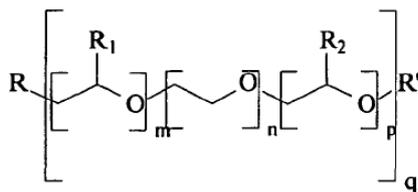
REIVINDICACIONES

1. Utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85°, y más particularmente entre 45° y 75°, disponiendo el dicho copolímero de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilen glicol injertado en al menos un monómero insaturado etilénico y presentando el dicho copolímero una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método llamado "método de visco. intrínseco"

5 caracterizado porque el dicho copolímero se compone:

a) de al menos un monómero aniónico y con función carboxílico o dicarboxílico o fosfórico o sulfónico o su mezcla,

b) de al menos un monómero no iónico, estando constituido el monómero no iónico de al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

10

en la cual :

- m y p representan un número de unidades estructurales de óxido de alquilen inferior o igual a 150,

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

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

- R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

20 - 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 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,

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

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

30 c) de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales que la N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aun de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados tales como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], vinílicos tales como acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario tales como cloruro o sulfato de [2-(metacrililoixi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [2-(acrililoixi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o aun de al menos un monómero organosililado u organofluorado, o de mezcla de varios de estos monómeros,

35

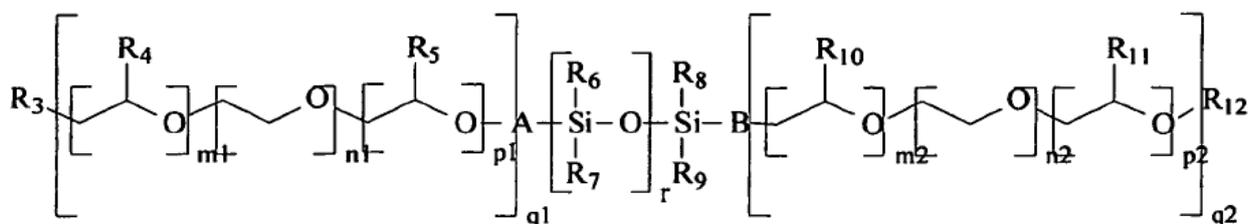
d) de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas denominado monómero reticulante,

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

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

2. Utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión, según la reivindicación 1 caracterizado porque el monómero organosililado se escoge entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

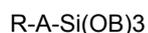
con la fórmula (IIa)



en la cual :

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2) q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R3 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,
- R4, R5, R10 y R11, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R6, R7, R8 y R9, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R12 representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

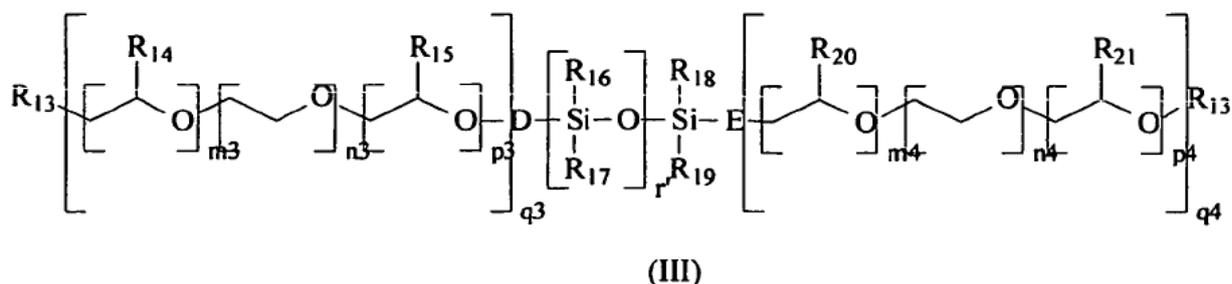


en la cual :

- 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, o de mezcla de varios de estos monómeros,

y en que el monómero reticulante es escogido en el grupo constituido por metacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanoacrilato, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilenbis-metacrilamida,

tetraioxietano, triacilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como penteritrol, sorbitol, sacarosa, o escogido entre las moléculas de fórmula (III) :



en la cual :

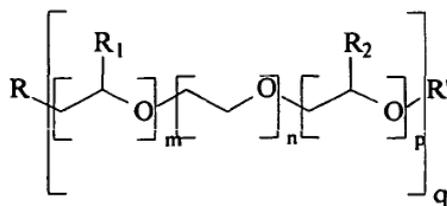
- 5 - m₃, p₃, m₄ y p₄ representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n₃ y n₄ representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q₃ y q₄ representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
 - r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- 10 - R₁₃ 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, crotonico, vinilfáltico así como al grupo de insaturados uretanos tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilisopropenil-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 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ y R₂₁, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
 - D y E son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- 20 o de la mezcla de varios de estos monómeros,

y porque el que 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 activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión, según una de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque el dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

- 25 a) de 2 % a 95 % y y aun más particularmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y con función monocarboxílica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o aun los hemésteres de diácidos tales como los monoésteres en C1 a C4 de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o una función dicarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y función dicarboxílica tales como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, mleico, o aun anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como anhídrido maleico o una función sulfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función sulfónica tales como el ácido acrilamido-metil-popano-sulfónico, metilsulfonato de sodio, ácido vinilsulfónico y ácido estirensulfónico o bien aun una función fosfórica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función fosfórica tales como ácido vinilfosfórico, fosfato de metacrilato de etilenglicol, fosfato de metacrilato de propilen glicol, fosfato de acrilato de etilenglicol, fosfato de acrilato de propilen gliol y sus etoxilados o bien aun una función fosfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función fosfónica tales como ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

- 35 b) de 2 à 95 % y y aun más particularmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero con insaturación etilénica no iónico de fórmula (I) :



(I)

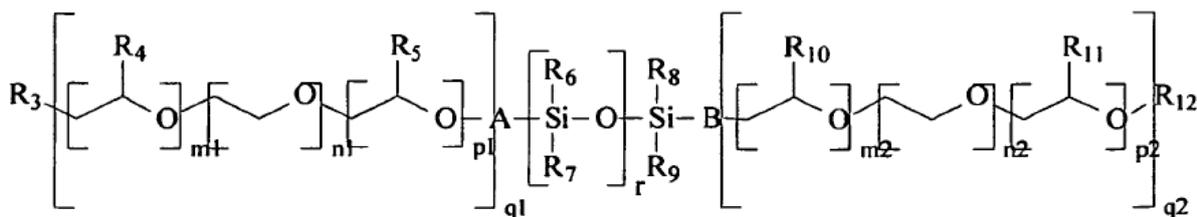
en la cual:

- m y p representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades estructurales 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 preferencialmente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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 preferencialmente un radical hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

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

- c) hasta 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales que la N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aun de al menos un monómero no hidrosoluble qal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados tales como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], vinílicos tales como acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, estireno, alfa metil estireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario tales como cloruro o sulfato de [2-(metacrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [2-(acrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o aun de al menos un monómero organofluorado, o aun un monómero organosililado escogido de manera preferencial entre las moléculas de las fórmulas (IIa) o (IIb) :

con fórmula (IIa)



30 en la cual :

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,

- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,

- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,

5 - R₃ 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,

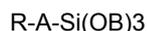
- R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,

10 - R₆, R₇, R₈ y R₉, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

- R₁₂ representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,

- A y B son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

15 con fórmula (IIb)



en la cual :

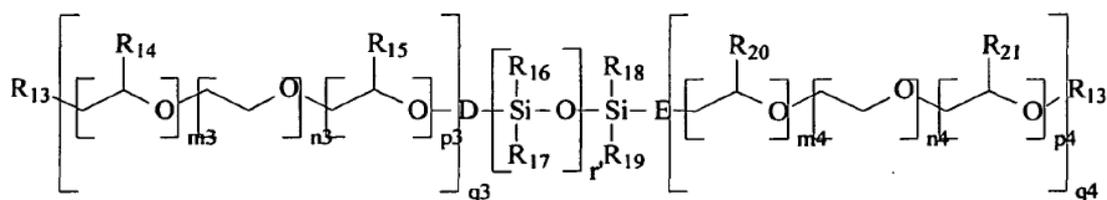
20 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de insaturados uretanos tales como acriluretano, metacriluretano, 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,

- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

25 - B representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, o de mezcla de varios de estos monómeros,

de hasta 3 % de al menos un monómero reticulante escogido entre el grupo constituido por metacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanoacrilato, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metileno-bisacrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetralioxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como penteritrol, sorbitol, sacarosa o escogido entre las moléculas de fórmula (III) :

30



(III)

en la cual :

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,

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

35 - q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,

- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,

- R_{13} 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, crotonico, vinilfáltico así como al grupo de 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,

- R_{14} , R_{15} , R_{20} y R_{21} , representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R_{16} , R_{17} , R_{18} y R_{19} , representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

- D y E son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

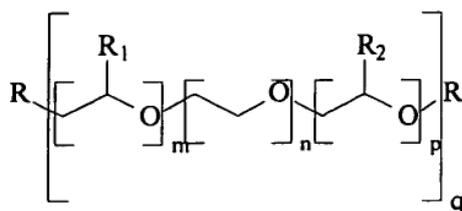
o de la mezcla de varios de estos monómeros,

siendo el total de las proporciones de los constituyentes a), b), c) y d) 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".

4. Utilización de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el dicho copolímero está bajo su forma ácida o parcialmente o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o que dispone de una función neutralizante polivalente tales como para la función monovalente escogidos estos en el grupo constituido por cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, litio, amonio o aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como estearilamina, les etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, amino metil propanol, la morfolina o bien aun por una función polivalente escogidos estos en el grupo constituido por cationes divalentes alcalinotérreos, en particular magnesio y calcio, o incluso zinc, lo mismo que por cationes trivalentes, de los cuales en particular aluminio, o incluso por ciertos cationes de valencia muy elevada.

5. Activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión, es decir un ángulo comprendido entre 20° y 85° , y más particularmente entre 45° y 75° proveniente de la utilización de un copolímero tal como se define en las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque es un copolímero hidrosoluble, de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble, que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxi polialquilen glicol injertada en al menos un monómero insaturado etilénico.

6. Activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión según la reivindicación 5 caracterizado porque es un copolímero hidrosoluble, de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble, compuesto de al menos un monómero de fórmula (I):



en la cual :

- m y p representan un número de unidades estructurales de óxido de alquilen inferior o igual a 150,

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

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

- R_1 representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R_2 representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

5 - 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,

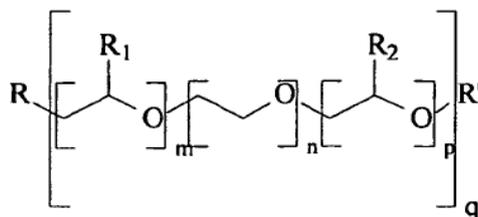
- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferencialmente un radical hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono

10 y porque es un copolímero de viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinado según el método llamado "método de visco. intrínseco".

7. Activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 5 o 6 caracterizado porque es un copolímero hidrosoluble, de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble, compuesto:

a) de al menos un monómero aniónico y con función carboxílica o dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla,

15 b) de al menos un monómero no iónico, estando constituido el monómero no iónico de al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

en la cual :

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

20 - n representa un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,

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

- R₁ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R₂ representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

25 - 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,

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

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

35 c) de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales que la N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aun de al menos un monómero no hidrosoluble qal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados tales como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], vinílicos tales como acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario tales como cloruro o sulfato de [2-(metacrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [2-(acrililoiloxi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil

40

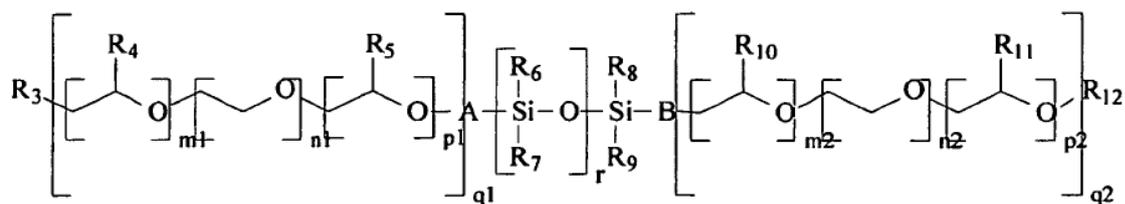
amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o aun de al menos un monómero organosililado u organofluorado, o de mezcla de varios de estos monómeros,

d) de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas denominado monómero reticulante, siendo el total de las proporciones de los constituyentes a), b), c) y d) igual a 100%,

5 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".

8. Activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 5 a 7 caracterizado porque el monómero organosililado se escoge entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

con fórmula (IIa)



10

en la cual :

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,

- n1 y n2 representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,

15 - q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1 + n1 + p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2 + n2 + p2)q2 \leq 150$,

- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,

20 - R3 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,

- R4, R5, R10 y R11, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R6, R7, R8 y R9, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

25 - R12 representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,

- A y B son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)



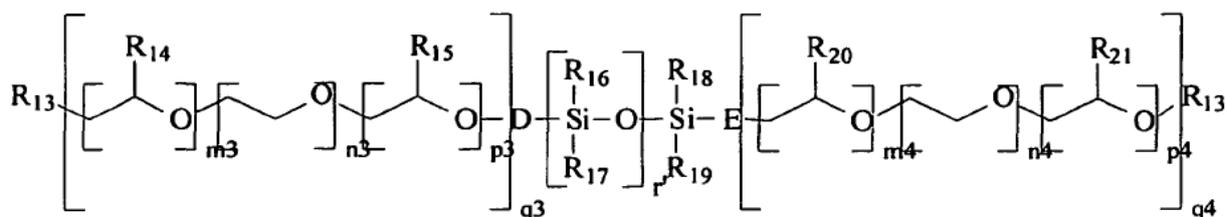
30 en la cual :

- 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,

35 - A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

- B representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
o de mezcla de varios de estos monómeros,

5 y en que el monómero reticulante es escogido en el grupo constituido por metacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanoacrilato, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen bis-metacrilamida, tetraoxietano, triacilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como penteritrol, sorbitol, sacarosa o escogido entre las moléculas de fórmula (III) :



(III)

en la cual :

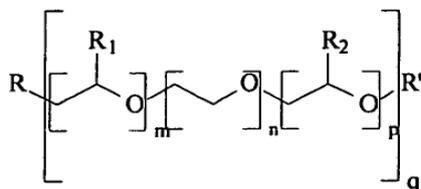
- m₃, p₃, m₄ y p₄ representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - 10 - n₃ y n₄ representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q₃ y q₄ representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
 - r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
 - 15 - R₁₃ 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, crotonico, vinilfáltico así como al grupo de insaturados uretanos tales como acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilisopropenil-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,
 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ y R₂₁, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - 20 - R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
 - D y E son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- o mezcla de varios de estos monómeros.

25 9. Activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque es un copolímero hidrosoluble, de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble, constituido, expresado en peso:

- 30 a) de 2 % a 95 % y aun más particularmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y con función monocarboxílica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o aun los hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres en C1 a C4 de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o una función dicarboxílica escogida entre los monómeros con insaturación etilénica y función dicarboxílica tales como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maleico, o aun anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como anhídrido maleico o una función sulfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función sulfónica tales como el ácido acrilamido-metil-popano-sulfónico, metilsulfonato de sodio, ácido vinilsulfónico y ácido estirensulfónico o bien aun
- 35 una función fosfórica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función fosfórica tales como ácido

vinilfosfórico, fosfato de metacrilato de etilenglicol, fosfato de metacrilato de propilen glicol, fosfato de acrilato de etilenglicol, fosfato de acrilato de propilen gliol y sus etoxilados o bien aun una función fosfónica escogida entre monómeros con insaturación etilénica y con función fosfónica tales como ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

5 b) de 2 à 95 % y y aun más particularmente de 5 % a 90 % de al menos un monómero con insaturación etilénica no iónico de fórmula (I) :



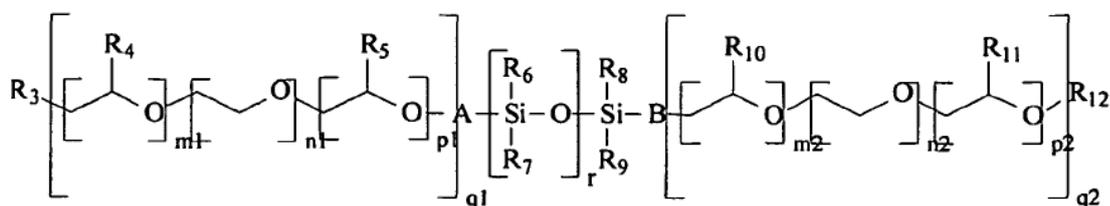
(I)

en la cual :

- m y p representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - 10 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferencialmente tal que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
 - 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, perteneciente 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 acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, lo mismo que al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o ncluso 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, y representa preferencialmente un radical hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono y y muy preferiblemente un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- o de mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

25 chasta 50 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales que la N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aun de al menos un monómero no hidrosoluble qal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, ésteres insaturados tales como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], vinílicos tales como acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario tales como cloruro o sulfato de [2-(metacrililoixi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [2-(acrililoixi) etil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propil] trimetil amonio, cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propil] trimetil amonio, o aun de al menos un monómero organofluorado, o aun un monómero organosililado escogido de manera preferencial entre las moléculas de las fórmulas (IIa) o (IIb) :

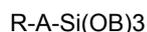
con fórmula (IIa)



en la cual :

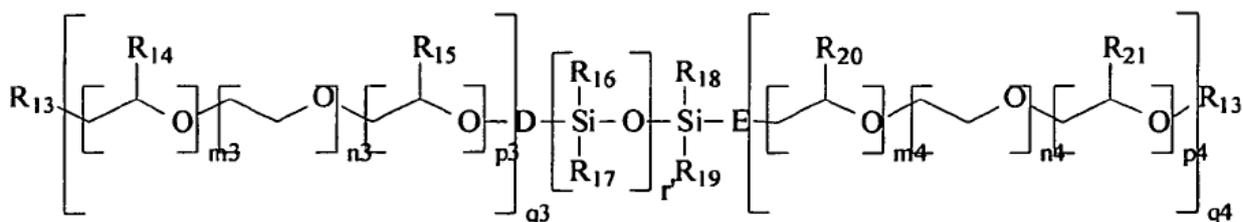
- m1, p1, m2 y p2 representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de unidades estructurales de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,
- R₄, R₅, R₁₀ y R₁₁, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₆, R₇, R₈ y R₉, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R₁₂ representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)



- 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,
 - A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
 - B representa un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,
- o de mezcla de varios de estos monómeros,
- de hasta 3 % de al menos un monómero reticulante escogido entre el grupo constituido por metacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanoacrilato, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metilénbisacrilamida, metilén-bis-metacrilamida, tetralioxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como penteritrol, sorbitol, sacarosa, o escogido entre las moléculas de fórmula (III) :

(III)



en la cual :

- m₃, p₃, m₄ y p₄ representan un número de unidades estructurales de óxido de alquileo inferior o igual a 150,

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

5 - q₃ y q₄ representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,

- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,

10 - R₁₃ 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, crotonico, vinilftálico así como al grupo de 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,

- R₁₄, R₁₅, R₂₀ y R₂₁, representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉, representan grupos lineales o ramificados alquilo, arilo o alquilarilo, o alquilarilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

15 - D y E son grupos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarburo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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

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

25 10. Activador de brillantez cualquiera que sea el ángulo de visión según una de las reivindicaciones 5 a 9 caracterizado porque es un copolímero bajo su forma ácida o parcial o totalmente neutralizado 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 escogidos estos en el grupo constituido por cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, litio, amonio o aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como estearilamina, les etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, amino metil propanol, la morfolina o bien aun por una función polivalente escogidos estos en el grupo constituido por cationes divalentes alcalinotérreos, en particular magnesio y calcio, o incluso zinc, lo mismo que por cationes trivalentes, de los cuales en particular aluminio, o incluso por ciertos cationes de valencia muy elevada.

30

11. Procedimiento de dispersión en suspensión acuosa de materiales minerales caracterizado porque se utiliza el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 4.

35 12. Procedimiento de dispersión en suspensión acuosa de materiales minerales según la reivindicación 11 caracterizado porque se utiliza 0,05% a 5% en peso seco de dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos, y más particularmente porque se utiliza 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco de las cargas y/o pigmentos.

40 13. Procedimiento de dispersión 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 de satín 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 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 es preferiblemente carbonato de calcio tal como el carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, greda o sus mezclas.

45 14. Suspensión acuosa de materiales minerales dispersados del dicho copolímero tal como se describe en las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque contiene el dicho copolímero y más particularmente porque contiene 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.

- 5 15. Suspensión acuosa de materiales minerales dispersos según la reivindicación 14 caracterizada porque el material mineral se escoge entre el carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco de satín 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 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 es preferiblemente carbonato de calcio tal como el carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, greda o sus mezclas.
- 10 16. Procedimiento de triturado en suspensión acuosa de materiales minerales caracterizado porque se utiliza el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 10 17. Procedimiento de triturado en suspensión acuosa de materiales minerales del dicho copolímero tal como se describe en las reivindicaciones 1 a 4 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.
- 15 18. Procedimiento de triturado en suspensión acuosa de materiales minerales según una de las reivindicaciones 16 o 17 caracterizado porque el material mineral se escoge entre, carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco de satín 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 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 es preferiblemente carbonato de calcio tal como el carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, greda o sus mezclas.
- 20 19. Suspensión acuosa de material mineral triturado del dicho copolímero tal como se describe en las reivindicaciones 1 a 4, 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.
- 25 20. Suspensión acuosa de materiales minerales triturados según la reivindicación 19 caracterizada porque el material mineral se escoge entre carbonato de calcio, dolomitas, caolín, caolín calcinado, talco, yeso, óxido de titanio, blanco de satín 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 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 es preferiblemente carbonato de calcio tal como el carbonato de calcio natural escogido entre mármol, calcita, greda o sus mezclas.
- 30 21. Utilización de la suspensión acuosa de materiales minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15 o 19 y 20 en el campo de la industria papelera y más particularmente en el satinado del papel.
- 35 22. Procedimiento de fabricación de complementos para satinado caracterizado porque se utiliza el copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 40 23. Procedimiento de fabricación de complementos para satinado según la reivindicación 22 caracterizado porque se utilizan 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.
- 45 24. Complementos para satinado 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 materiales minerales e incluso más particularmente 0,1% a 2,5% en peso seco del dicho copolímero con respecto al peso seco total de los materiales minerales.
25. Papel satinado caracterizado porque contiene el copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
26. Composición de pinturas caracterizada porque contiene el copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 50 27. Composición de material plástico caracterizado porque contiene el copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.