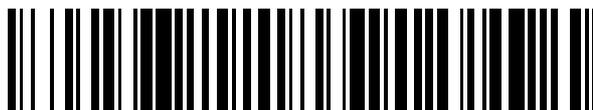


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 371**

51 Int. Cl.:

D21H 19/58 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2006 E 06821052 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 1966441**

54 Título: **Proceso para la preparación de masas de estucado que ofrecen una mayor retención de agua y de viscosidad Brookfield™ mejorada, el uso de un polímero de peine que tiene al menos una función de óxido de polialquileno enlazada**

30 Prioridad:

16.12.2005 FR 0512797

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

07.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 428 371 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

Proceso para la preparación de masas de estucado que ofrecen una mayor retención de agua y de viscosidad Brookfield™ mejorada, el uso de un polímero de peine que tiene al menos una función de óxido de polialquileño enlazada

La presente invención concierne al ámbito técnico de las masas de estucado que intervienen en la fabricación de los papeles y de los cartones estucados a partir de dichas masas, y más en particular el ámbito de los agentes de retención de agua y de los agentes modificadores de reología que interviene en la composición de dichas masas.

En el marco de la fabricación de la hoja de papel mediante estucado, se deposita sobre la superficie del papel soporte una composición acuosa denominada "masa de estucado" que contiene en particular agua, una o varias cargas minerales, uno o varios ligantes así como diversos aditivos.

Después del depósito sobre el soporte, la masa de estucado posee una tendencia natural a transferir al soporte, todo o parte del agua y sustancias hidrosolubles que ésta contiene. El profesional, formulador de estas masas de estucado, tiene entonces como objetivo reducir al máximo esta migración del agua y de las sustancias hidrosolubles, con el fin de evitar una evolución de la reología de la masa de estucado no utilizada y reciclada en el proceso de estucado. Se habla entonces de fenómeno de "retención de agua" que se busca mejorar, es decir en este caso a aumentar. Se utiliza para ello agentes retenedores de agua.

Es bien conocido utilizar como agentes retenedores de agua masas de estucado, almidón, alcohol polivinílico (PVOH), polímeros a base de carboximetilcelulosa (CMC), así como látex o emulsiones de polímeros altamente carboxilados, o incluso policarboxilatos como poliacrilatos, o por último la clase particular de los polímeros inflables con los álcalis.

Este tipo de productos, y su uso como agentes que permite mejorar la retención de agua de masas de estucado papeleras, están descritos en particular en el documento EP 0 509 878, como objeto de la invención en lo que se refiere a una mezcla de polímeros álcali inflante y de polímeros no álcali inflante, y en cuanto al estado de la técnica para los demás polímeros mencionados anteriormente. La Solicitante indica que estos agentes, además del hecho de tener una acción sobre la retención de agua de las masas de estucado, también se comportan como agentes espesantes; para ello, el profesional los designa bajo la expresión "agentes espesantes retenedores de agua".

Sin embargo, existe una segunda exigencia muy importante para el formulador de masas de estucado papeleras, que radica en la obtención de una viscosidad Brookfield™ poco elevada para dicha masa y eso, con el fin de obtener un producto fácilmente manipulable por el usuario final. Desafortunadamente para el profesional, ninguno de los compuestos indicados anteriormente permiten mejorar constantemente la retención de agua, manteniendo a la vez una viscosidad Brookfield™ de la masa de estucado suficientemente baja. Así, es particularmente bien conocido que los productos del arte anterior indicados anteriormente, además de las propiedades interesantes que confieran a las masas de estucado en términos de retención de agua, presentan una aplicación limitada a causa de las altas viscosidades Brookfield™ que desarrollan en estas mismas masas.

El profesional se enfrenta por tanto al problema de la optimización de la retención de agua y de la viscosidad Brookfield™ de la masa de estucado, que puede ser resumido a través de la doble problemática siguiente de obtención de una pareja retención de agua / viscosidad Brookfield™ mejorada, es decir obtener:

- para una viscosidad Brookfield™ determinada, una retención de agua mejor (más elevada) que con el uso de un agente espesante retenedor de agua del arte anterior en la masa de estucado;
- o para una retención de agua determinada, una viscosidad Brookfield™ mejor (más baja) que con un agente espesante retenedor de agua del arte anterior en la masa de estucado.

A día de hoy, el profesional conoce, con el fin de solucionar este problema, únicamente el documento EP 1 203 121 que describe el uso para la fabricación de masas de estucado papeleras, de copolímeros hidrosolubles en medio neutro o alcalino y constituidos por un monómero acrílico y un monómero vinílico con una temperatura de transición vítrea superior a 90 °C, tales como en particular el estireno y derivados estirénicos.

Estos copolímeros permiten mejorar la retención de agua de la masa de estucado y regular la viscosidad Brookfield™, o bien en un valor alto, o bien en un valor bajo. Sin embargo, esta solución es limitante para el profesional, ya que estos polímeros que se presentan en forma de emulsiones ácidas forman parte de los polímeros con los álcalis indicados anteriormente que deben ser neutralizados para cumplir su función de espesante y de retenedor de agua. Ahora bien, esta neutralización constituye una etapa adicional en la utilización de la masa de estucado: es no sólo una pérdida de tiempo sino también de dinero debido a la utilización de agentes de neutralización.

Por consiguiente, para solucionar el problema de la optimización de la retención de agua y de la viscosidad Brookfield™ de la masa de estucado, resumido a través de la doble problemática siguiente de obtención de una pareja retención de agua / viscosidad Brookfield™ mejorada, es decir de la obtención:

- 5
- para una viscosidad Brookfield™ determinada, con una retención de agua mejor (más elevada) que con el uso de un agente espesante retenedor de agua del arte anterior en la masa de estucado,
 - o para una retención de agua determinada, con una viscosidad Brookfield™ mejor (más baja) que con un agente espesante retenedor de agua del arte anterior en la masa de estucado,

10 la Solicitante ha puesto a punto una nueva utilización, en un proceso de fabricación de masas de estucado, que contiene:

- 15
- (a) al menos una materia mineral,
 - (b) al menos un ligante,
 - (c) agua,

20 un agente que es introducido en la composición mencionada anteriormente, y consistente en al menos un polímero peine, obtenido por enlazado de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

25 Dicho proceso conduce de manera muy sorprendente a la obtención de masas de estucado con una pareja retención de agua / viscosidad Brookfield™ claramente mejorada (siendo esta mejora explicitada anteriormente) con respecto a masas de estucado que contienen en lugar del polímero peine citado anteriormente un agente espesante retenedor de agua del arte anterior.

30 Por último, la Solicitante desea indicar un determinado número de documentos que describen el uso de polímeros de tipo peine, obtenidos por enlazado de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica. Estas utilizaciones, que serán detalladas a continuación por la Solicitante, se producen en aplicaciones a menudo alejadas de las del ámbito del papel, y de manera sistemática para solucionar problemas técnicos diferentes del objeto de la presente Solicitud.

35 Así, la Solicitante puede mencionar el documento EP 0 610 534 que muestra la preparación de polímeros obtenidos mediante copolimerización de un monómero isocianato y de monómeros apróticos, luego mediante funcionalización mediante aminas o éteres monoalquilados de polialquilenglicoles. Este tipo de agentes son particularmente eficaces para la molienda de pigmentos orgánicos, lo que es un ámbito totalmente diferente del objeto de la presente Solicitud.

40 Asimismo, ésta indica que el documento WO 00 / 077 058 describe polímeros a base de un derivado insaturado de un ácido mono o dicarboxílico, de un derivado insaturado de polialquilenglicol, de un compuesto polisiloxano insaturado o de un éster insaturado. Estos copolímeros están utilizados como agentes dispersantes en las suspensiones acuosas de cargas minerales, en particular en el ámbito de los cementos, ámbito muy alejado del ámbito del papel.

45 También conoce el documento WO 2004 / 041 882 que describe un copolímero iónico, hidrosoluble, y que dispone de una función enlazada alcoxi o hidroxí polialquilenglicol, cuya función es dispersar y / o ayudar a la molienda de los pigmentos y / o de las cargas minerales. Dicho copolímero permite obtener suspensiones acuosas de dichas materias afinadas, de concentración en materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo con la propiedad de presentar una superficie pigmentaria cuya carga iónica determinada mediante titración es débil: se trata por lo tanto de un problema técnico muy diferente del que busca solucionar la presente invención.

50 También conoce el documento WO 2004 / 041 883 que muestra el uso de un copolímero hidrosoluble y preferentemente débilmente iónico e hidrosoluble, que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilenglicol enlazada sobre al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora el brillo del producto final tal como una hoja de papel o una materia plástica. Ahora bien, la mejora del brillo no es en nada objeto de la presente invención.

60 Por último, la Solicitante también conoce el documento WO 2004 / 044 022 que describe el uso de un copolímero hidrosoluble que dispone de al menos una función alcoxi o hidroxí polialquilenglicol enlazada sobre al menos un monómero insaturado etilénico, como agente que mejora la activación del blanqueo óptico en los ámbitos del papel, del textil, de la detergencia y de la pintura. En el ejemplo 10 de este documento, se indica que 2 polímeros a base de ácido acrílico, de ácido metacrílico y de metacrilato de metoxipoliletilenglicol de peso molecular 2.000, mejoran la retención de agua de una masa de estucado papelera: esta mejora es relativa a una referencia constituida por una masa de estucado que no contiene ningún agente espesante retenedor de agua del arte anterior. Ahora bien, en el

65

marco de la presente Solicitud, se considera el caso de una referencia que ya contiene este agente espesante retenedor de agua del arte anterior, lo que constituye un problema técnico diferente. Nada sugería al profesional en el documento WO 2004 / 044 022 que polímeros de tipo peine según la presente Solicitud, conducirían a valores de retención de agua superiores a los obtenidos con masas de estucado que contienen un agente espesante retenedor de agua del arte anterior. Por último, el ejemplo 10 de este documento WO 2004 / 044 022 indica que las viscosidades Brookfield™ de las masas de estucado que contienen los 2 polímeros anteriormente descritos, son "compatibles con una utilización en el estucado del papel". Nada indicaba ni sugeriría la posibilidad de reducir la viscosidad Brookfield™ de la denominada masa añadiendo un polímero de tipo peine según la presente Solicitud, siendo medida esta disminución con respecto a la misma masa que contiene un agente espesante retenedor de agua del arte anterior.

También, un primer objeto de la invención es por tanto una utilización de dicho agente según la invención en un proceso de fabricación de masas de estucado, conteniendo dichas masas:

- (a) al menos una materia mineral,
- (b) al menos un ligante,
- (c) agua,

caracterizada en que es introducido en la composición mencionada anteriormente, como agente que permite aumentar la retención de agua y reducir la viscosidad Brookfield™ de la composición, al menos un polímero peine, obtenido por enlazado de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

La utilización de dicho agente según la invención también se caracteriza en que dicho polímero es introducido:

1. con la materia mineral, en forma de polvo seco, y / o de dispersión acuosa y / o de suspensión acuosa que resulta de las etapas de:
 - molienda y / o dispersión en medio húmedo y preferentemente acuoso de la materia mineral en presencia de dicho polímero, y eventualmente en presencia de al menos un agente de molienda en vía húmeda y / o de al menos un agente dispersante, conduciendo a la obtención de una dispersión y / o de una suspensión acuosa de la materia mineral;
 - y en el caso del polvo seco únicamente, del secado de la dispersión y / o de la suspensión acuosa de la materia mineral, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;
2. y / o con la materia mineral, en forma de dispersión acuosa y / o de suspensión acuosa, que resulta de las etapas de:
 - molienda en seco de la carga mineral, eventualmente en presencia de al menos un agente de molienda en seco, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;
 -
 - puesta en dispersión y / o en suspensión acuosa del polvo obtenido, con introducción de dicho polímero y eventualmente en presencia de un agente dispersante;
3. y / o con la materia mineral en forma de polvo seco, y / o de dispersión acuosa y / o de suspensión acuosa que resulta de las etapas de:
 - introducción de dicho polímero en una dispersión y / o en una suspensión acuosa que contiene la materia mineral;
 - y en el caso del polvo seco únicamente, del secado de la dispersión y / o de la suspensión acuosa de la materia mineral, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;
4. y / o en forma de polvo seco mezclado con los demás componentes a), b) y c);
5. y / o en forma de solución acuosa mezclada con los demás componentes a), b) y c);

La utilización de dicho agente según la invención también se caracteriza en que la masa de estucado:

- (a) contiene de 3 partes a 20 partes, preferentemente de 5 partes a 15 partes en peso seco de ligante, para 100 partes en peso seco de materia mineral,

(b) contiene de 0,1 partes a 2 partes, preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en peso seco de polímero peine, para 100 partes en peso seco de materia mineral,

5 (c) contiene agua en una cantidad en peso incluida entre 20 % y 80 %, con respecto al peso total de la masa de estucado.

La Solicitante indica que el profesional puede entonces añadir otros aditivos que intervienen en la composición habitual de una masa de estucado, como biocidas, agentes antiespumantes, blanqueantes ópticos y soportes de blanqueante óptico, sin embargo sin que esta lista sea exhaustiva.

10 Por ello, la utilización de dicho agente en el proceso de fabricación de la masa de estucado también se caracteriza en que también se puede utilizar eventualmente al menos un agente retenedor de agua y / o espesante que no sea el polímero peine utilizado.

15 La utilización de dicho agente según la invención también se caracteriza en que la materia mineral es elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético, las dolomías, el caolín, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica, el negro de carbono y la mezcla de estas cargas entre ellas, como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio.

20 La materia mineral es preferentemente elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético, el caolín, el talco y las mezclas de estas cargas.

25 La materia mineral es muy preferentemente una carga mineral que es un carbonato de calcio natural o sintético o sus mezclas.

La materia mineral es extremadamente preferente un carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

30 La utilización de dicho agente según la invención también se caracteriza en que el ligante es elegido entre los ligantes hidrosolubles y en particular el almidón, o entre los ligantes polímeros látex sintéticos como los estireno-acrílico y los estireno-butadieno o sus mezclas, o las mezclas de estos ligantes.

35 La utilización según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine tienen un peso molecular denominado M_w incluido entre 100.000 g/mol y 10.000.000 g/mol, preferentemente entre 1.000.000 g/mol y 7.000.000 g/mol.

40 La Solicitante indica que en la presente Solicitud, el peso molecular de los polímeros utilizados es determinado según el método GPC (Cromatografía en Fase Gel o Gel Permeability Chromatography) que utiliza un aparato de cromatografía líquida de la marca Waters™ dotado de dos detectores, de los cuales uno combina la difusión dinámica de la luz a la viscosimetría medida por un viscosímetro Viscotek™ y siendo el otro un detector de concentración refractométrica de marca Waters™.

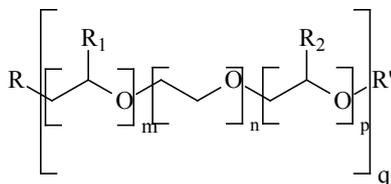
45 Este aparato de cromatografía líquida está dotado con columnas de exclusión estérica adecuadamente elegidas por el profesional con el fin de separar los diferentes pesos moleculares de los polímeros estudiados. La fase líquida de elución es una fase acuosa.

50 De manera detallada, se saca 1 ml de la solución de polimerización que es colocado sobre una copela, y luego es evaporado a temperatura ambiente bajo un vacío inferior a 1 mm de mercurio. El soluto es diluido a 0,9 % en el eluyente de la GPC, y el conjunto es inyectado posteriormente en el aparato de GPC. El eluyente de la GPC es una solución de NaHCO_3 : 0,08 mol/l, NaNO_3 : 0,1 mol/l, trietanolamina: 0,02 mol/l, NaN_3 0,03 % másico. La columna de GPC contiene una bomba isocrática (Waters 515) cuyo caudal es ajustado a 0,5 ml/min, un horno que contiene una precolumna de tipo "Guard Column Ultrahydrogel Waters™" una columna lineal de tipo "Ultrahydrogel Waters™" de 30 cm de largo y 7,8 mm de diámetro interior y un detector refractométrico de tipo RI Waters™ 410. El horno es calentado hasta la temperatura de 60 °C, y el refractómetro es calentado hasta la temperatura de 50 °C. El aparato de GPC es calibrado por una serie de 5 patrones de poliacrilato de sodio suministrado por Polymer Standard Service, y de índice de polimolecularidad incluido entre 1,4 y 1,7, así como con un poliacrilato de sodio de índice de polimolecularidad igual a 2,4 y de peso molecular igual a 5.600 g/mol.

La utilización de dicho agente según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine contienen al menos un monómero de fórmula (I):

(I)

en la cual:



5

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

10

15

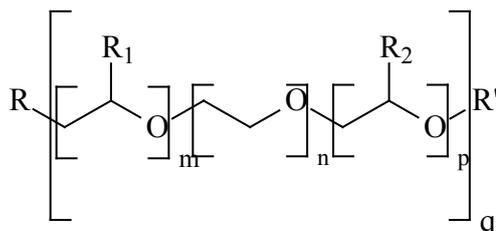
La utilización de dicho agente según la invención también se caracteriza en que los polímeros peine se componen:

20

- a) de al menos un monómero aniónico y de función carboxílica o dicarboxílica o fosfórica o fosfónica o sulfónica o su mezcla,
- b) de al menos un monómero no iónico, siendo constituido el monómero no iónico de al menos un monómero de fórmula (I):

25

(I)



en la cual:

30

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

35

40

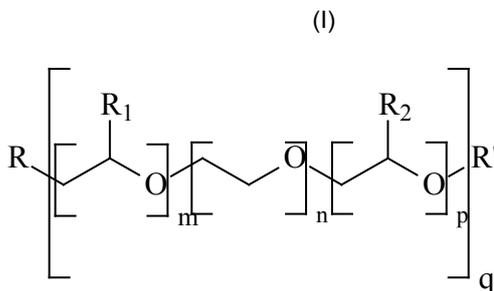
c)eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo,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

d)eventualmente de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas denominado en la continuación de la solicitud monómero reticulante,

La utilización de dicho agente según la invención también se caracteriza en que dicho polímero peine está constituido:

a)de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C₁ a C₄ de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

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

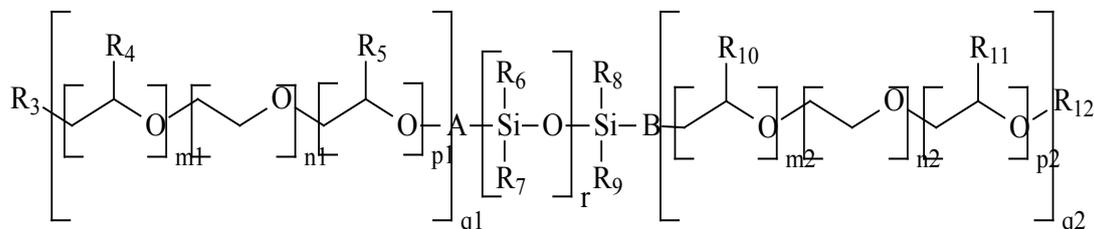


en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al

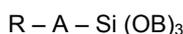
menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoixi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoixi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de dimetilodialilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetilamonio, o incluso de al menos un monómero organofluorado, o incluso de al menos un monómero organosililado elegido de manera preferente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) con fórmula (IIa)



en la cual:

- 10 - m_1 , p_1 , m_2 y p_2 representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n_1 y n_2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_1 y q_2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ y $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa un número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- 15 - R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- 20 - R_4 , R_5 , R_{10} y R_{11} , representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6 , R_7 , R_8 y R_9 , representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- 25 - A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

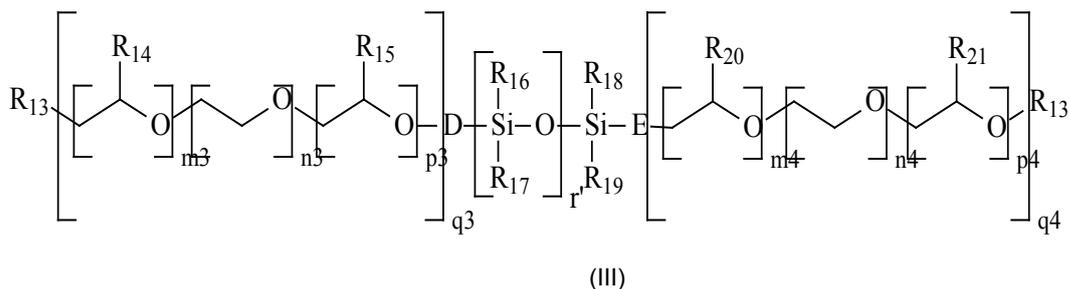


en la cual:

- 35 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- 40 - A es un agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la mezcla de varios de estos monómeros,

- 45 d) eventualmente de al menos un monómero reticulante elegido de una manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el triacrilato de trimetilolpropano, el acrilato de alilo, los maleatos de alilo, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



en la cual:

5

- m_3 , p_3 , m_4 y p_4 representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n_3 y n_4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16} , R_{17} , R_{18} y R_{19} , representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- o de la mezcla de varios de estos monómeros.

10

15

20

La utilización de dicho agente según la invención también se caracteriza en que dicho polímero peine está constituido, expresado en peso:

25

- a) de 2 % a 95 % e incluso más en particular de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico, o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfónico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,
- b) de 2 % a 95 % e incluso más en particular de 5 % a 90 % de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónico de fórmula (I):

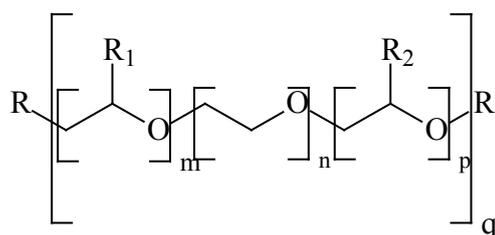
30

35

40

(I)

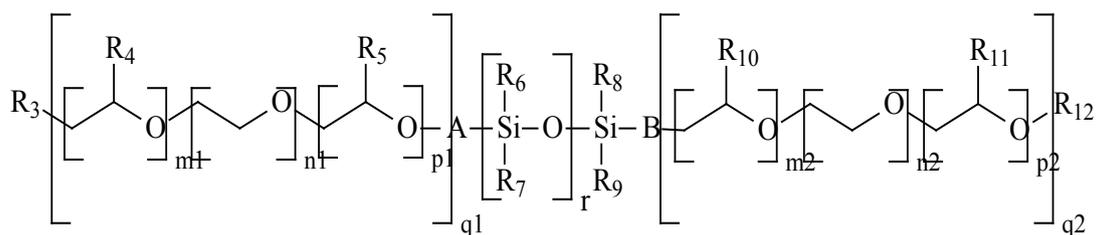
en la cual:



- m y p representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α'' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o de la 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 como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro de [3-(acrilamido) propilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de dimetildialilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetilamonio, o incluso de un monómero organofluorado, o incluso de un monómero organosililado elegido de manera preferente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

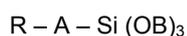
con fórmula (IIa)



en la cual:

- m₁, p₁, m₂ y p₂ representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n₁ y n₂ representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q₁ y q₂ representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ y $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa un número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α'' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₆, R₇, R₈ y R₉, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R₁₂ representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

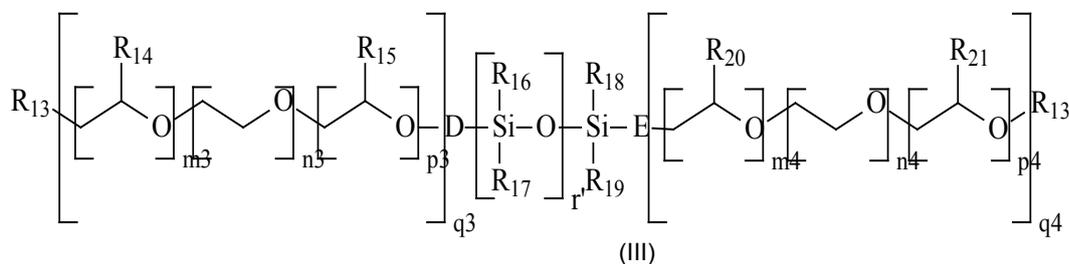
con fórmula (IIb)



en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o de la mezcla de varios de estos monómeros,

- d) de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido de una manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el triacrilato de trimetilolpropano, el acrilato de alilo, los maleatos de alilo, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



en la cual:

- m_3 , p_3 , m_4 y p_4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n_3 y n_4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α - α'' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16} , R_{17} , R_{18} y R_{19} , representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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

El polímero utilizado según la invención se obtiene mediante procesos conocidos de copolimerización radical en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos, o incluso por procesos de polimerización radical controlada 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.

Este polímero obtenido en forma ácida y eventualmente destilado, puede ser también parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente como por ejemplo para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias,

secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como por ejemplo la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el aminometilpropanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, así como por los cationes trivalentes, y en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

Cada agente de neutralización interviene entonces según porcentajes de neutralización propios a cada función de valencia.

Según otra variante, el polímero procedente de la reacción de polimerización puede eventualmente antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, ser tratado y separado en varias fases, según procesos estáticos o dinámicos conocidos por el profesional, por uno o varios disolventes polares pertenecientes en particular al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

Una de las fases corresponde entonces al polímero utilizado según la invención. Según otra variante, dicho polímero puede ser secado.

Otro objeto de la invención radica en las masas de estucado obtenidas por el proceso según la invención.

El último objeto de la invención es el uso de las masas de estucado según la invención para el estucado del papel y del cartón.

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

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la utilización según la invención, en el proceso de fabricación de masas de estucado, de un agente que se introduce directamente en dicha masa, en forma de una solución acuosa, consistiendo dicho agente en un polímero peine, obtenido por enlazado de al menos una función óxido de polialquileo sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

Fabricación de las masas de estucado

Para cada uno de los ensayos n°1 a 7, se realiza una masa de estucado por mezcla de:

- 100 partes en peso seco de una suspensión acuosa de carbonato de calcio que es mármol de Noruega y que es comercializado por la sociedad OMYA™ con el nombre de Hydrocarb™ 90, y cuyo contenido en peso seco de carbonato de calcio es igual a 78 % del peso total de la suspensión;
- 10 partes en peso seco de látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW™ CHEMICALS con el nombre de DL 966, para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio;
- una cierta cantidad del polímero a probar (según la invención o según el arte anterior), siendo expresada esta cantidad en partes en peso seco de polímero, para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio.

Se realiza así una masa de estucado para la cual se fija el contenido en peso seco a 69 % del peso total de dicha masa.

Medición de la viscosidad Brookfield™

Para cada una de las masas así formuladas, se realiza en primer lugar, a 25 °C, la medición de la viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto denominada μ_{100} según el método bien conocido por el profesional.

Medición de la retención de agua

A continuación, se determina para cada masa un valor de retención de agua, según el método siguiente.

La retención de agua se determina gracias a un aparato del tipo AAGWR comercializado por la sociedad GRADEK™.

Este aparato está constituido por una cámara de medición en la cual se dispone un papel test denominado "Test Blotter Paper", recubierto por un tela plástica perforada denominada "Test Filter PCTE", siendo el papel y la tela comercializados por la sociedad GRADEK™.

Posteriormente, se introduce en la cámara 10 ml de la masa de estucado a probar.

El aparato AAGWR permite ejercer una determinada presión sobre la masa de estucado, conduciendo todo o parte del agua y de las sustancias hidrosolubles contenidas en la masa, a atravesar la tela plástica perforada y a migrar al papel test.

Concretamente, se aplica una presión de 0,5 bar durante 90 segundos.

5 La diferencia entre el peso del papel test antes de la experiencia P_0 , y después de la experiencia P_1 , proporciona el peso de agua y de las sustancias hidrosolubles contenidas en la masa de estucado y que han migrado al papel test a lo largo de la experiencia.

Concretamente, se determina un valor relativo de aumento de la retención de agua igual a: $(P_1 - P_0) / P_0$.

10 Se determina este valor cuando no se utiliza ningún polímero en la masa de estucado:

$$R_0 = [(P_1 - P_0) / P_0]_{\text{cantidad de polímero} = 0}$$

Para cada uno de los polímeros utilizado, se determina el valor relativo de aumento de la retención de agua, en función de la cantidad de polímero x utilizada:

$$R_x = [(P_1 - P_0) / P_0]_{\text{cantidad de polímero} = x}$$

15 Se representa entonces, para una cantidad x de polímero utilizada:

$$R\% = (R_x - R_0) / R_0 * 100 \text{ en función de la viscosidad Brookfield } \mu_{100}.$$

Ensayo n° 1

20 Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza una carboximetilcelulosa comercializada por la sociedad HUBER™ con el nombre de Finnfix™ 10, en una proporción igual a, expresada en partes de CMC seco para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio:

- 0,2 para el ensayo 1-a
- 25 - 0,45 para el ensayo 1-b
- 0,7 para el ensayo 1-c

Ensayo n° 2

30 Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza un copolímero del ácido metacrílico y del acrilato de etilo, en una proporción igual a, expresada en partes en peso seco de copolímero para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio:

- 0,2 para el ensayo 2-a
- 0,3 para el ensayo 2-b
- 0,55 para el ensayo 2-c

35

Ensayo n° 3

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 40 - 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol, teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

45 Este polímero se utiliza en una proporción igual a, expresada en partes en peso seco de polímero para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio:

- 0,3 para el ensayo 3-a
- 0,8 para el ensayo 3-b
- 50 - 1,2 para el ensayo 3-c
- 3,0 para el ensayo 3-d

Ensayo n° 4

55 Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol, teniendo dicho polímero un peso molecular determinado por GPC igual a 950.000 g/mol.

60

Este polímero se utiliza en una proporción igual a, expresada en partes en peso seco de polímero para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio:

- 5
- 0,3 para el ensayo 4-a
 - 0,8 para el ensayo 4-b
 - 1,2 para el ensayo 4-c

Ensayo n° 5

10 Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 15
- 5,9 % de ácido acrílico
 - 1,6 % de ácido metacrílico
 - 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol, teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 4.350.000 g/mol.

Este polímero se utiliza en una proporción igual a, expresada en partes en peso seco de polímero para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio:

- 20
- 0,3 para el ensayo 5-a
 - 0,8 para el ensayo 5-b
 - 1,2 para el ensayo 5-c

25 Para cada uno de los ensayos n°1 a 5, los valores de la viscosidad Brookfield™ medida a 25 °C y a 100 revoluciones por minuto (μ_{100}) así como del aumento relativo de la retención de agua ($R\%$) están proporcionados en el cuadro 1.

30 Por otra parte, se indica que el valor de μ_{100} es igual a 112 mPa.s para la masa que no contiene ningún aditivo, y que el valor de la retención de agua $P_1 - P_0$ es igual a 239 gramos para esta misma masa que no contiene ningún aditivo.

Ensayo n°	Arte Anterior / Invención	μ_{100} (mPa.s)	$R\%$ (%)
1-a	Arte Anterior	800	33
1-b	Arte Anterior	1800	46
1-c	Arte Anterior	2800	49
2-a	Arte Anterior	1100	58
2-b	Arte Anterior	1450	69
2-c	Arte Anterior	2600	74
3-a	Invención	216	35
3-b	Invención	570	57
3-c	Invención	917	65
3-d	Invención	1600	83
4-a	Invención	198	32
4-b	Invención	575	49
4-c	Invención	940	61
5-a	Invención	436	37
5-b	Invención	704	63
5-c	Invención	1106	72

35 **Cuadro 1:** viscosidad Brookfield™ medida a 25 °C y a 100 revoluciones por minuto (μ_{100}) y aumento relativo de la retención de agua ($R\%$)

Estos resultados fueron representados en la figura 1.

40 El examen de esta figura demuestra claramente que el uso de los polímeros peine según la invención permite mejorar la pareja retención de agua / viscosidad Brookfield™, es decir obtener:

- para una viscosidad Brookfield™ determinada, una retención de agua mejor (más elevada) que con el uso de un agente espesante retenedor de agua del arte anterior en la masa de estucado,

- o para una retención de agua determinada, una viscosidad Brookfield™ mejor (más baja) que con un agente espesante retenedor de agua del arte anterior en la masa de estucado.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la utilización según la invención, en el proceso de fabricación de masas de estucado, de un agente que se introduce directamente en dichas masas, en forma de una solución acuosa, consistiendo dicho agente en un polímero peine, obtenido por enlazado de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

Fabricación de las masas de estucado

Para cada uno de los ensayos n° 6 a 14, se realiza una masa de estucado mediante la mezcla de:

- 100 partes en peso seco de una suspensión acuosa de carbonato de calcio que es mármol de Noruega y que es comercializado por la sociedad OMYA™ con el nombre de Hydrocarb™ 90, y cuyo contenido en peso seco de carbonato de calcio es igual a 78 % del peso total de la suspensión;
- 11 partes en peso seco de látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW™ CHEMICALS con el nombre de DL 966, para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio;
- 0,4 partes en peso seco de alcohol polivinílico para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio;
- 1 parte en peso seco de blanqueante óptico comercializado por la sociedad BAYER™ con el nombre de Blancophor™ P, para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio;
- el polímero a probar (según la invención o según el arte anterior), en 2 cantidades iguales a 0,4 y 0,6 partes en peso seco de dicho polímero, para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio.

De este modo, se realiza una masa de estucado para la cual se fija el contenido en peso seco a 68 % del peso total de dicha masa.

Medición de la viscosidad Brookfield™

Para cada una de las masas así formuladas, se realiza en primer lugar, a 25 °C, la medición de la viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto denominada μ_{100} según el método bien conocido por el profesional.

Medición de la retención de agua

Se determina luego para cada masa un valor de retención de agua, según el método descrito en el ejemplo 1.

Ensayo n° 6

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza un carboximetil celulosa comercializada por la sociedad METSA SERLA™ con el nombre de Finnfix™ 10.

Ensayo n° 7

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol, teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

Ensayo n° 8

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 6,0 % de ácido acrílico
- 94 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 750 g/mol teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 1.574.000 g/mol.

Ensayo n° 9

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 6 % de ácido acrílico
- 94 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 2.000 g/mol
teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.085.000 g/mol.

5

Ensayo n° 10

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 30 % de ácido acrílico
- 70 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol,
teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 60.000 g/mol.

10

Ensayo n° 11

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

15

- 40 % de ácido acrílico
- 60 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol,
teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 67.000 g/mol.

20

Ensayo n° 12

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

25

- 5,0 % de ácido acrílico
- 2,6 % de ácido acrilamido-metilpropanosulfónico
- 92,4 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol,
teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 460.000 g/mol.

30

Ensayo n° 13

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 15,6 % de fosfato de metacrilato de etilenglicol
- 84,4 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 5.000 g/mol,
teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

35

Ensayo n° 14

Este ensayo ilustra la invención y comprende la utilización de un polímero constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

40

- 6,0 % de ácido acrílico
- 94,0 % de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular igual a 3.000 g/mol
teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

45

Al igual que para el ejemplo 1, se representa, para una cantidad x (aquí igual a 0, 0,4 y 0,6 partes en peso seco de dicho polímero para 100 partes de carbonato de calcio) de polímero utilizada:

50

$$R_x = (R_x - R_0) / R_0 * 100 \text{ en función de la viscosidad Brookfield } \mu_{100}.$$

Esta representación está en la figura 2.

El examen de esta figura demuestra claramente que el uso de los polímeros peine según la invención permite mejorar la pareja retención de agua / viscosidad Brookfield™, es decir obtener:

55

- para una viscosidad Brookfield™ determinada, una retención de agua mejor (más elevada) que con el uso de un agente espesante retenedor de agua del arte anterior en la masa de estucado,
- o para una retención de agua determinada, una viscosidad Brookfield™ mejor (más baja) que con un agente espesante retenedor de agua del arte anterior en la masa de estucado.

60

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la utilización según la invención, en el proceso de fabricación de masas de estucado, de un agente que se introduce en dicha masa, consistiendo dicho agente en un polímero peine, obtenido por enlazado de al menos una función óxido de polialquileo sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico.

Este polímero está introducido en forma de una dispersión acuosa de carbonato de calcio, utilizando dicho polímero para dispersar dicho carbonato de calcio en el agua.

Fabricación de las masas de estucado

Para cada uno de los ensayos n° 15 a 17, se realiza una masa de estucado mediante la mezcla de:

- 100 partes en peso seco de una suspensión acuosa de carbonato de calcio que es un mármol de Noruega, cuyo contenido en peso seco de carbonato de calcio es igual a 78 % del peso total de la dispersión, y que contiene un polímero que ha servido para moler o dispersar dicho carbonato de calcio, siendo dicho polímero un polímero del arte anterior o el polímero según la invención;
- 11 partes en peso seco de látex estireno-butadieno comercializado por la sociedad DOW™ CHEMICALS con el nombre de DL 966, para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio;
- 0,6 partes en peso seco de una carboximetil celulosa comercializada por la sociedad METSA SERLA™ con el nombre de Finnfix™ 10;
- 0,3 partes en peso seco de alcohol polivinílico, para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio;
- 0,5 partes en peso seco de blanqueante óptico comercializado por la sociedad BAYER™ con el nombre de Blancophor™ P, para 100 partes en peso seco de carbonato de calcio;

De este modo, se realiza una masa de estucado para la cual se fija el contenido en peso seco a 67 % del peso total de dicha masa.

Medición de la viscosidad Brookfield™

Para cada una de las masas así formuladas, se realiza en primer lugar, a 25 °C, la medición de la viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto denominada μ_{100} según el método bien conocido por el profesional.

Medición de la retención de agua

Se determina luego para cada masa un valor de retención de agua, según el método descrito en el ejemplo 1.

Ensayo n° 15

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 2 % en peso seco de un homopolímero del ácido acrílico con respecto al peso seco de carbonato de calcio, para dispersar en el agua dicho carbonato de calcio.

Ensayo n° 16

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2 % en peso seco de un polímero (con respecto al peso seco de carbonato de calcio) constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular igual a 5.000 g/mol, teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

Este polímero ha servido a dispersar en el agua el carbonato de calcio.

Ensayo n° 17

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2 % en peso seco de un polímero (con respecto al peso seco de carbonato de calcio) constituido por, expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

- 5,9 % de ácido acrílico
- 1,6 % de ácido metacrílico
- 92,5 % de metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular igual a 5.000 g/mol, teniendo dicho polímero un peso molecular igual a 2.560.000 g/mol.

Este polímero ha servido para moler en el agua el carbonato de calcio.

ES 2 428 371 T3

Los valores de la viscosidad Brookfield medida a 100 vueltas / minuto y de la retención de agua tales como indicadas anteriormente, fueron indicadas en el cuadro 2, en lo que concierne a las masas de estucado correspondiente a los ensayos n° 15 a 17.

Ensayo n°	Arte Anterior / Invención	Viscosidad Brookfield 100 vueltas / minuto (mPa.s)	Retención de agua (g/m ²)
15	Arte Anterior	2800	138
16	Invención	1400	113
17	Invención	1150	105

5

Cuadro 3

La lectura del cuadro 3 demuestra que, los polímeros utilizados según la invención, permiten reducir la viscosidad Brookfield de las masas de estucado, mejorando a la vez su retención de agua.

REIVINDICACIONES

1. Utilización en un proceso de fabricación de masas de estucado, conteniendo dichas masas:

- 5 (a) al menos una materia mineral,
 (b) al menos un ligante,
 (c) agua,

como agente:

- 10 - con la función, para una viscosidad Brookfield™ dada, de aumentar la retención de la masa con respecto a un agente espesante retenedor de agua del arte anterior,
 - con la función, para una retención de agua dada, de reducir la viscosidad Brookfield™ de la masa con respecto a un agente espesante retenedor de agua del arte anterior,

15 un agente consistente en al menos un polímero peine, obtenido por enlazado de al menos una función óxido de polialquileno sobre la cadena polimérica, resultando dicha cadena de la polimerización de al menos un monómero insaturado etilénico,

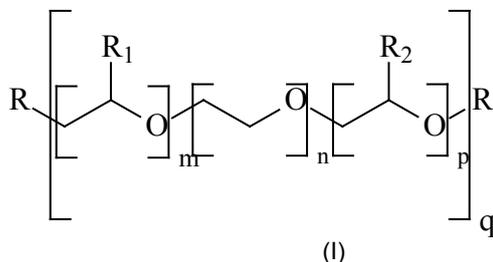
20 y caracterizado(s) en que:

dicho o dichos polímero(s) peine tiene(n) un peso molecular denominado M_w incluido entre 1.000.000 g/mol y 7.000.000 g/mol, determinado tal como se describe en la descripción

25 y en que se compone(n):

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

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



35 en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
 - n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
 - R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 o de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

50 (c) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilostireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-

(metacrililoiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoiloxi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de dimetilodialilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetilamonio, o incluso de al menos un monómero organofluorado u organosililado, o de la mezcla de varios de estos monómeros,

(d) eventualmente de al menos un monómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas,

2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada en que dicho polímero es introducido:

1. con la materia mineral, en forma de polvo seco, y / o de dispersión acuosa y / o de suspensión acuosa que resulta de las etapas de:

- molienda y / o dispersión en medio húmedo y preferentemente acuoso de la materia mineral en presencia de dicho polímero, y eventualmente en presencia de al menos un agente de molienda en vía húmeda y / o de al menos un agente dispersante, conduciendo a la obtención de una dispersión y / o de una suspensión acuosa de la materia mineral;

- y en el caso del polvo seco únicamente, del secado de la dispersión y / o de la suspensión acuosa de la materia mineral, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;

2. y / o con la materia mineral, en forma de dispersión acuosa y / o de suspensión acuosa, que resulta de las etapas de:

- molienda en seco de la carga mineral, eventualmente en presencia de al menos un agente de molienda en seco, luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;

- puesta en dispersión y / o en suspensión acuosa del polvo obtenido, con introducción de dicho polímero y eventualmente en presencia de un agente dispersante;

3. y / o con la materia mineral en forma de polvo seco, y / o de dispersión acuosa y / o de suspensión acuosa que resulta de las etapas de:

- introducción de dicho polímero en una dispersión y / o en una suspensión acuosa que contiene la materia mineral;

- y en el caso del polvo seco únicamente, del secado de la dispersión y / o de la suspensión acuosa de la materia mineral, y luego eventualmente tratamiento y clasificación del polvo obtenido;

4. y / o en forma de polvo seco mezclado con los demás componentes a), b) y c);

5. y / o en forma de solución acuosa mezclada con los demás componentes a), b) y c);

3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada en que la masa de estucado contiene, en porcentaje en peso de cada componente con respecto al peso total de la masa de estucado:

(a) de 3 partes a 20 partes, preferentemente de 5 partes a 15 partes en peso seco de ligante, para 100 partes en peso seco de materia mineral,

(b) de 0,1 partes a 2 partes, preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en peso seco de polímero peine, para 100 partes en peso seco de materia mineral,

(c) agua en una cantidad en peso incluida entre 20 % y 80 %, con respecto al peso total de la masa de estucado.

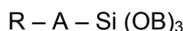
4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada en que también se utiliza al menos un agente retenedor de agua y / o espesante distinto al polímero peine utilizado.

5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada en que la materia mineral es elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético, las dolomías, el caolín, el talco, el yeso, el óxido de titanio, el blanco satén o incluso el trihidróxido de aluminio, la mica, el negro de carbono y la mezcla de estas cargas entre ellas, como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas de carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, preferentemente elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético, el caolín, el talco y las mezclas de estas cargas, muy preferentemente elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético o sus mezclas, e incluso más preferentemente elegida entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

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 el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₆, R₇, R₈ y R₉, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R₁₂ representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

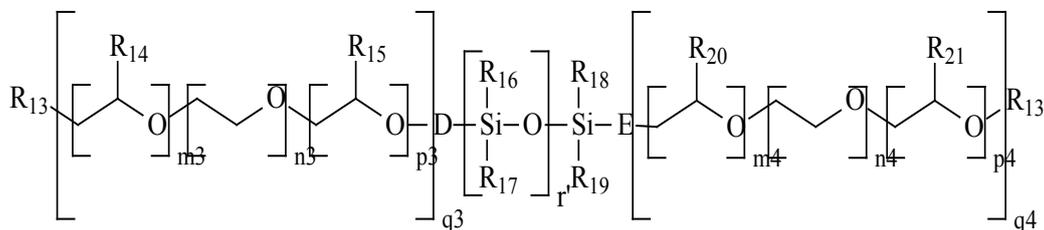
con fórmula (IIb)



en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 - B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- o de la mezcla de varios de estos monómeros,

- (d) eventualmente de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el triacrilato de trimetilolpropano, el acrilato de alilo, los maleatos de alilo, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetralioxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- m₃, p₃, m₄ y p₄ representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n₃ y n₄ representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q₃ y q₄ representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
 - r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
 - R₁₃ representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
 - R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
 - D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- o de la mezcla de varios de estos monómeros,

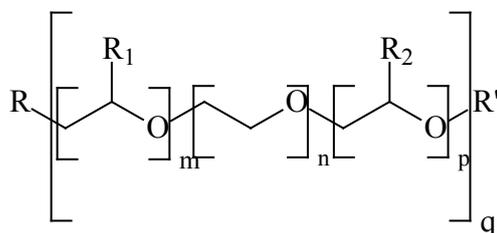
9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada en que dicho polímero peine está constituido, expresado en peso:

(a) de 2 % a 95 % e incluso más en particular de 5 % a 90 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico, o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C₁ a C₄ de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilpropanosulfónico, el metalisulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinilfosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas,

(b) de 2 % a 95 % e incluso más en particular de 5 % a 90 % de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónico de fórmula (I):

(I)

en la cual:

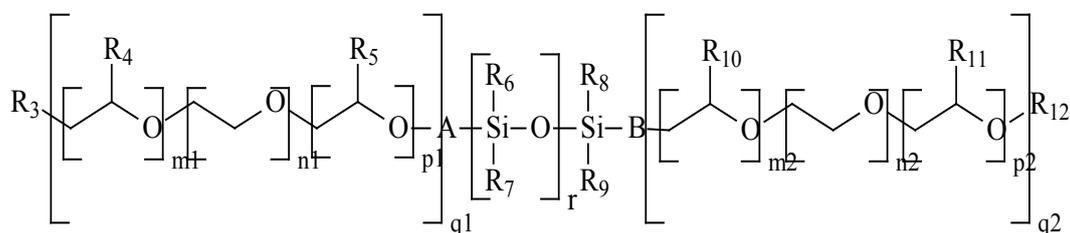


- m y p representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal como $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y preferentemente tal como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R₂ representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o de la 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 como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoixi) etilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoixi) etilo] trimetilamonio, el cloruro de [3-(acrilamido) propilo] trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de dimetilodialilamonio, el cloruro o el sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetilamonio, o incluso de un monómero organofluorado, o incluso de un monómero organosililado elegido de manera preferente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb):

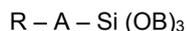
con fórmula (IIa)



en la cual:

- m_1, p_1, m_2 y p_2 representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n_1 y n_2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_1 y q_2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ y $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r representa un número tal como $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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_4, R_5, R_{10} y R_{11} , representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9 , representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

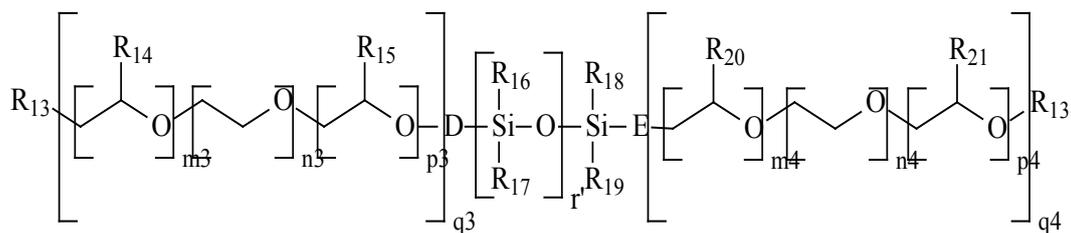
con fórmula (IIb)



en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 agrupamiento eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 - B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- o de la mezcla de varios de estos monómeros,

- (d) de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el triacrilato de trimetilolpropano, el acrilato de alilo, los maleatos de alilo, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetralioxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros, o elegido entre las moléculas de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- m_3, p_3, m_4 y p_4 representan un número de meros de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n_3 y n_4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q_3 y q_4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal como $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ y $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' representa un número tal como $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como 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 el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉, representan agrupamientos lineales o ramificados alquilo, o arilo, o alquilarilo, o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
 - D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- 5 o de la mezcla de varios de estos monómeros,

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

Figura 1/2

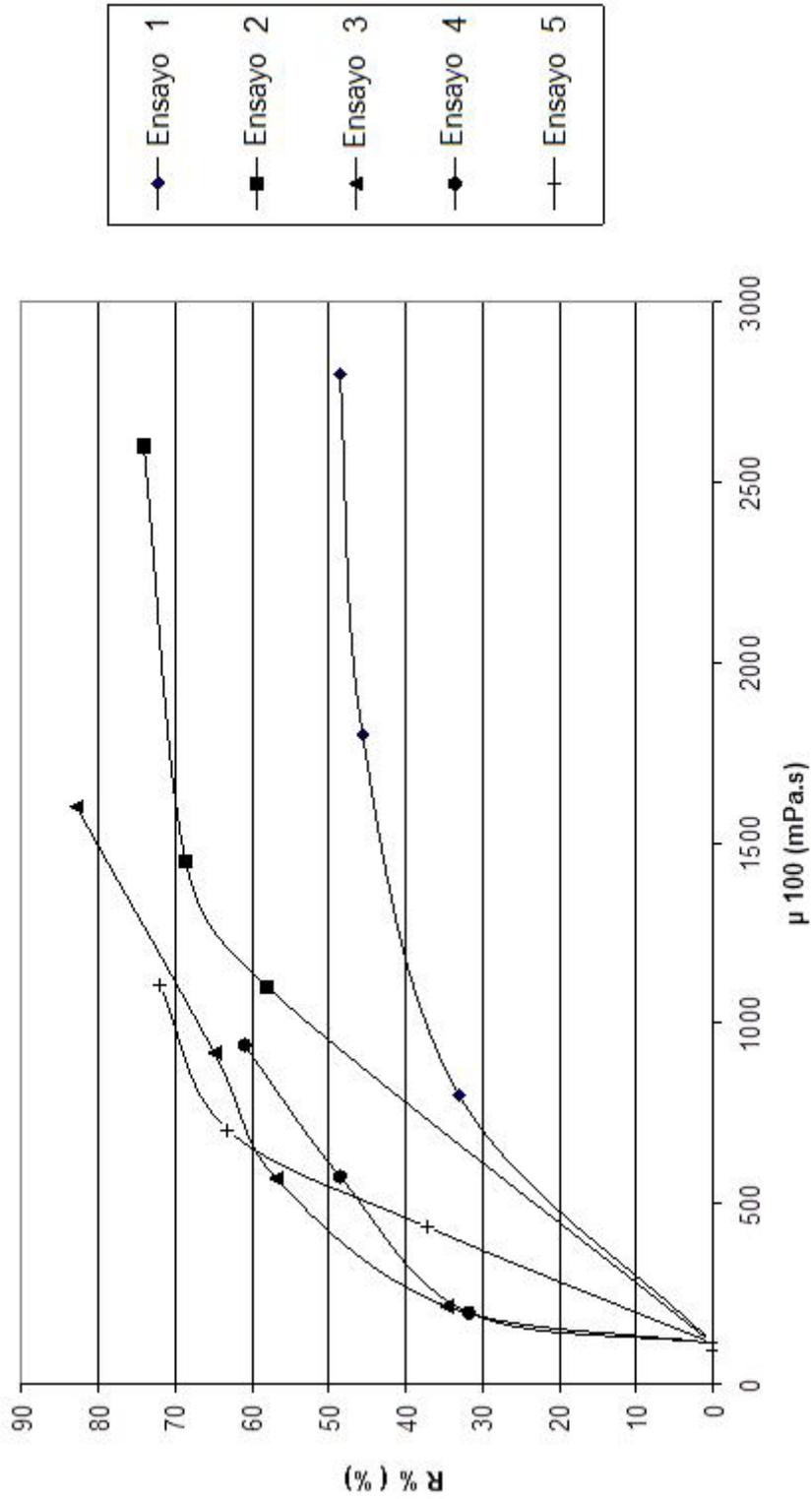


Figura 2/2

