

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 267**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

D21H 19/58 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2011 E 11725504 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2580259**

54 Título: **Polímeros de peine metacrílicos que tienen una función hidroxipolialquilen glicol, uso de los mismos como un agente de fluidificación por cizallamiento en dispersiones de revestimiento y dispersiones que contienen a los mismos**

30 Prioridad:

10.06.2010 FR 1054575

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

04.07.2014

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S (100.0%)
35 rue Ampère
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**DUPONT, FRANÇOIS;
GUILLOT, MURIELLE;
SOUZY, RENAUD y
SUAU, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 473 267 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

Polímeros de peine metacrílicos que tienen una función hidroxil polialquilen glicol, uso de los mismos como un agente de fluidificación por cizallamiento en dispersiones de revestimiento y dispersiones que contienen a los mismos

La presente invención se refiere al campo del papel y, más particularmente, se centra en determinados aditivos conocidos con la expresión "modificadores de la reología". Estos se usan en la formulación de dispersiones de revestimiento que son formulaciones acuosas diseñadas para su aplicación a la superficie de la hoja de papel.

Se basa en una tecnología que ahora se incluye en el estado de la técnica: la de polímeros de peine que presentan un esqueleto (met) acrílico con cadenas laterales del tipo hidroxil o alcoxi polialquilen glicol, y que entran en la composición de dispersiones para revestimiento de papel. Ofrece una mejora en base a la elección en particular de un grupo hidroxil en el extremo de la cadena lateral.

En comparación con sus predecesores de la técnica anterior, los polímeros de peine de la presente invención conducen a un mantenimiento de la retención de agua y la viscosidad con bajo gradiente de cizallamiento, pero reducen de forma muy significativa la viscosidad bajo alta tensión. Esta última propiedad, que pone de manifiesto los polímeros de la invención como agentes de fluidificación por cizallamiento, es particularmente interesante para la compensación del fenómeno de aumento de la presión de la cuchilla. Esto permite un revestimiento de depósito elevado de extracto seco y/o alta velocidad que corresponde con las necesidades actuales del fabricante de papel.

En la fabricación de la hoja de papel por revestimiento, se deposita sobre la superficie del papel base una composición acuosa denominada "dispersión de revestimiento", cuya función es la de transmitir a dicha lámina un número de propiedades tales como opacidad, brillo, blancura o de nuevo, capacidad de impresión mediante procesos de grabado o de impresión con dispositivos de desvío.

Estas dispersiones de revestimiento consisten en agua, una o más cargas minerales, tales como carbonato cálcico natural o sintético, caolín, talco, o de nuevo, óxido de titanio, uno o más aglutinantes de un origen natural (tales como los hidratos de carbono tales como almidón, caseína, carboximetilcelulosa - CMC), o de un origen sintético (tales como látex de estireno-butadieno, estireno-acrílico, copolímeros de vinilo), así como diversos aditivos (dispersantes, agentes de retención de agua, abrillantadores ópticos, etc.).

Entre estos aditivos, existe una categoría especial que permite la optimización de las características reológicas de la dispersión en relación con los parámetros del proceso de revestimiento y las propiedades buscadas para la dispersión mencionada: la de los modificadores de la reología. Tal como se indica por su nombre, estos productos tienen la función de controlar la reología de la dispersión, es decir, de ajustar su viscosidad como una función de la tensión que se aplica a la misma.

A este respecto, en primer lugar es importante tener una dispersión que se pueda bombear y filtrar fácilmente en los circuitos de alimentación del proceso de revestimiento, que no tenga tendencia a la formación de espuma o salpicaduras de revestimiento así como una sedimentación demasiado rápida. Este requisito se corresponde con un aumento de la viscosidad con gradiente de cizallamiento bajo, o una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 RPM y a 25 °C con el dispositivo del mismo nombre, sin el cual la dispersión es demasiado líquida.

Otra característica reológica importante es la viscosidad bajo un gradiente de cizallamiento elevado, tal como se expresa con una viscosidad ACAV a 25 °C, medida en un viscosímetro capilar en el que la dispersión se puede someter a gradientes de cizallamiento elevado (de 10^5 a $3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) del mismo orden de magnitud que los observados durante el proceso de revestimiento en la aplicación de la cuchilla de revestimiento que retira por raspado el exceso de dispersión depositada. La viscosidad con gradiente de cizallamiento elevado es un factor determinante de la presión a aplicar en la cuchilla. Cuanto mayor sea la viscosidad con gradiente de cizallamiento elevado, mayor debe ser la presión de la cuchilla para controlar el peso de la capa depositada.

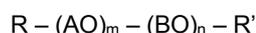
Sin embargo, el aumento del extracto seco de las dispersiones de revestimiento y el aumento de las velocidades de revestimiento son las tendencias que se han observado en los últimos años, debido a que tienen ventajas económicas y/o de calidad. De hecho, un aumento en el extracto seco de la dispersión de revestimiento permite una reducción de los costes: por lo tanto, la cantidad de energía necesaria para el secado de la dispersión se reduce. Esto también permite una mejora de la calidad del papel: la penetración de la dispersión en el papel base se reduce, lo que es favorable para el desarrollo del brillo. Pero este aumento en el extracto seco conduce a un aumento de la viscosidad bajo cizallamiento y, como consecuencia, a un aumento de las presiones requeridas en la cuchilla.

Las velocidades de revestimiento más elevadas generan un aumento de la fuerza hidráulica sobre la cuchilla y por lo tanto en la presión a ejercer. Por lo tanto, los aumentos en la presión de la cuchilla pueden alcanzar niveles inaceptables y unos que normalmente van acompañados de excesos de flujo de dispersión conocidos con los términos "espumas" o "perlas".

Por lo tanto, es útil para el experto en la materia tener un modificador de la reología para obtener la viscosidad con gradiente de cizallamiento bajo y para reducir la viscosidad con gradiente elevado para explotar los beneficios de un aumento en la velocidad o de un aumento del extracto seco en las dispersiones de revestimiento sin superar los límites de su proceso y evitar la formación de excesos de flujo. Este problema se informa en el documento WO 84 / 04491. Este problema doble de aumentar la Viscosidad de Brookfield™ y de reducir la viscosidad ACAV se pueden resumir como una búsqueda de un denominado agente de "fluidificación por cizallamiento".

En paralelo con estos aspectos reológicos aparece otra propiedad fundamental de la dispersión de revestimiento: su retención de agua: Después del depósito sobre el papel base, la dispersión tiene una tendencia natural a transferir parte o todas las sustancias solubles en agua que contiene en el papel base. Por lo tanto, se hace un intento para reducir tanto como sea posible la migración de agua y de sustancias solubles en agua para evitar una evolución de la reología de la dispersión de revestimiento sin usar que se recicla en el proceso de revestimiento. Esto se denomina fenómeno de retención de agua, que se busca mejorar, es decir, aumentar.

Durante décadas se ha conocido una categoría especial de modificadores de la reología, una que permite un aumento de la viscosidad de Brookfield™ de las dispersiones de revestimiento a la vez que mejora su retención de agua. Estas son polímeros de peine con un esqueleto (met) acrílico con cadenas laterales de alcoxi polialquilen glicol con la siguiente fórmula general:



en la que:

- m y n son números enteros que son menores o iguales que 150, con al menos uno siendo distinto de cero.
- A y B designan grupos alquilos que difieren entre sí y que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, el grupo AO designa preferentemente óxido de etileno y el grupo BO designa preferentemente óxido de propileno.
- R designa una función insaturada polimerizable,
- R' designa un grupo hidroxilo o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono.

Estas estructuras se describen ampliamente en el documento WO 01/96007 A1, el documento WO 04 / 044022 A1, el documento WO 04 / 041883 A1, el documento WO 07 / 069037 A1 y el documento WO 08 / 149226 A1. Estos polímeros se pueden introducir en la dispersión de revestimiento a través de la suspensión de sustancias minerales en las que mejoran la reología (documento WO 01/96007 A1). Además de su capacidad para aumentar la viscosidad de Brookfield™ de la dispersión, ayudan a mejorar la azuración óptica (documento WO 04 / 044022 A1) y el brillo (documento WO 04 / 041883 A1) de la misma. También se sabe que aumentan la retención de agua de la dispersión (documento WO 07 / 069037 A1). Sin embargo, también se sabe que aumentan muy significativamente la viscosidad con gradiente de alto cizallamiento (documento WO 08 / 149226 A1) que no es compatible con un revestimiento de extracto seco a alta velocidad y/o elevado.

Además, estos polímeros aparecen como estructuras complejas, en el sentido de que se definen a través de múltiples variables: las especies aniónicas para el monómero que forman la cadena principal, la posibilidad de poner en funcionamiento un termómetro y/o un agente de reticulación, y para la cadena lateral, la naturaleza de la función polimerizable R, la naturaleza y el número de unidades alcoxiladas, y, por último, la identidad del grupo terminal (hidroxilo o alcoxi con 1 a 5 átomos de carbono). Además, los polímeros ilustrados predominantemente en los documentos mencionados anteriormente son copolímeros de ácido acrílico y de ácido metacrílico, con metacrilato de metoxi polietileno glicol.

En la actualidad, de una forma inesperada y bastante ventajosa, el Solicitante ha demostrado que el desplazamiento de las cadenas laterales terminadas con grupos hidroxilo conduce a estructuras que a la vez son nuevas, y que permiten el mantenimiento de la retención de agua y la viscosidad de Brookfield™ en niveles comparables con los alcanzados con los polímeros de peine de la técnica anterior con alcoxi terminales, pero con una reducción extremadamente marcada de la viscosidad ACAV. Nadie había pensado en preparar incluso dicha sustitución al nivel del grupo terminal de la cadena lateral, y ningún factor podría permitir un predicamento de que esta elección conduciría a dicho beneficio en las condiciones de revestimiento que se han indicado anteriormente.

En términos de resultados, y con respecto a polímeros de peine similares, pero los que tienen las cadenas laterales terminadas con un grupo alcoxi de acuerdo con la técnica anterior, los polímeros de la presente invención se comportan como:

- agentes de retención de agua que al menos son equivalentes,
- agentes capaces de aumentar la viscosidad con gradiente de cizallamiento bajo, a un nivel comparable,
- agentes de fluidificación por cizallamiento, en el sentido de que éstos reducen considerablemente la viscosidad con gradiente de alto cizallamiento.

A partir de este momento, existen aditivos reológicos disponibles que se adaptan perfectamente para su uso en una dispersión de revestimiento con un extracto seco elevado y/o destinados a su aplicación a alta velocidad a la hoja de

papel.

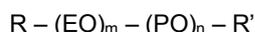
Es importante indicar que la sustitución del grupo alcoxi terminal con un grupo hidroxilo en la cadena lateral se hace posible con una tecnología muy específica que permite la preparación de dichos macromonómeros que a continuación se copolimerizan con monómeros (met) acrílicos. Esta tecnología es el objetivo de la patente de Estados Unidos N° 6 034 208 B1. Es importante indicar que el dominio técnico con respecto a esta patente es el del hormigón y el del cemento: el mérito del Solicitante es aún mayor, dado que fue capaz de identificar una solución técnica en un sector que está muy alejado del suyo. Por último, se debería indicar que los polímeros de peine que son el objetivo de esta última patente tienen una masa molar media en peso entre 5.000 g/mol y 100.000 g/mol, lo que es un punto notable de distinción con los polímeros de la presente invención en los que la masa molar media en peso es al menos igual a 1.000.000 g/mol.

Además, un primer objetivo de la presente invención consiste en los polímeros que se han mencionado anteriormente. De hecho, estos últimos son nuevos en comparación con las estructuras que se describen en las solicitudes de patente N° WO 01/96007 A1, N° WO 04 / 044022 A1, N° WO 04 / 041883 A1, N° WO 07 / 069037 A1 y N° WO 08 / 149226 A1, en la medida en la que su definición resulta de múltiples opciones a partir de las muchas listas que han definido anteriormente de una manera genérica los polímeros de peine de la técnica anterior. Además, son nuevos con respecto a las estructuras que se describen en la patente de Estados Unidos N° 6 034 208 B1, como resultado de su masa molar media en peso mucho más elevada.

Un segundo objetivo de la presente invención reside en la solución acuosa que consiste en agua y en estos polímeros. Un tercer objetivo consiste en el uso de estos polímeros como agentes que tienen la función de fluidificar por cizallamiento una dispersión de revestimiento. Un cuarto objetivo reside en la dispersión de revestimiento que contiene estos polímeros, y un objetivo final es un proceso de revestimiento para una hoja de papel que usa dicha dispersión.

El primer objetivo de la presente invención es un polímero de peine caracterizado por que consiste en, expresado en el porcentaje molar de cada uno de sus constituyentes:

- a) de un 60 % a un 90 % de ácido acrílico y/o metacrílico, y preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico,
- b) de un 10 % a un 40 % de un monómero con la fórmula:



en la que:

- m y n son números enteros distintos de cero menores o iguales que 150,
- EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
- R designa la función metacrilato,
- R' designa un grupo hidroxilo.

En una variante que es preferente y que se ha indicado anteriormente, el monómero a) es una mezcla de ácido acrílico y de ácido metacrílico. Se demuestra que está de acuerdo con esta variante que la reducción de la viscosidad más elevada se obtiene con gradiente de alto cizallamiento.

Este polímero también se caracteriza por que presenta una masa molar media en peso entre 1.000.000 y 6.000.000 g/mol, tal como se determina por GPC. Se puede hacer referencia a la técnica de medida que se describe en el documento WO 07 / 069037 A1.

El polímero mencionado se obtiene a partir de los métodos conocidos de copolimerización convencional de radicales libres en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes adecuados, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia conocidos, o mediante procesos de polimerización controlada de radicales tales como el método conocido como Transferencia por Fragmentación y Adición Reversible (RAFT), el método conocido como Polimerización de Radicales por Transferencia de Átomos (ATRP), el método denominado Polimerización Mediada por Nitróxido (NMP), o incluso el método denominado Polimerización de Radicales Libres Mediada por Cobaloxima.

Se obtiene en la forma ácida y posiblemente destilada. Además, se puede neutralizar parcial o totalmente con uno o más agentes de neutralización seleccionados preferentemente entre los hidróxidos de sodio y de potasio y sus mezclas.

Otro objetivo de la presente invención consiste en una solución acuosa caracterizada por que contiene agua y el polímero de peine que se ha mencionado anteriormente.

Esta solución se caracteriza por que presenta un extracto seco entre un 10 % y un 45 % en peso seco del polímero de peine mencionado en relación a su peso total.

Además, la solución acuosa de polímero puede contener otro aditivo reológico, que es preferentemente una emulsión del tipo ASE (emulsión hinchable en bases) formada por ácido (met) acrílico y un éster de este ácido (met) acrílico elegido entre acrilato de etilo y/o butilo, o una emulsión del tipo HASE (emulsión soluble en bases modificada de forma hidrofóbica). El método de preparación de estas mezclas se describe en el documento WO 08 / 149226 A1.

Un tercer objetivo de la presente invención es el uso del polímero de peine que se ha mencionado anteriormente en una dispersión de revestimiento de papel en forma de un agente de fluidificación por cizallamiento de la dispersión mencionada. Como ya se ha explicado, el carácter de fluidificación por cizallamiento aquí se refiere a que dicho polímero permite una reducción de la viscosidad con gradiente de alto cizallamiento (viscosidad ACAV), con respecto al mismo polímero de peine de la técnica anterior, pero que no tiene un grupo hidroxilo terminal en su cadena lateral.

Otro objetivo de la presente invención es una dispersión de revestimiento que contiene el polímero de peine que se ha mencionado anteriormente.

Esta dispersión también se caracteriza por que contiene:

(a) de 3 partes a 20 partes, preferentemente de 5 partes a 15 partes en peso seco de aglutinante por 100 partes en peso seco de sustancias minerales.

(b) de 0,1 partes a 2 partes, preferentemente de 0,1 partes a 1,5 partes en peso seco de polímero de peine por 100 partes en peso seco de sustancias minerales.

(c) agua en una cantidad en peso entre un 20 % y un 80 %, en relación con el peso total de la dispersión de revestimiento.

El Solicitante indica que el experto en la materia puede añadir a continuación otros aditivos usados en la composición habitual de una dispersión de revestimiento, tales como biocidas, agentes antiespumantes, abrillantadores ópticos y medios de abrillantador óptico, sin embargo, sin que sea esta lista exhaustiva.

La dispersión también se caracteriza por que la sustancia mineral se selecciona entre carbonato cálcico natural o sintético, caolín, talco y mezclas de estas sustancias.

Además, se caracteriza por que el aglutinante se elige entre los aglutinantes solubles en agua y en particular almidón, o entre los aglutinantes de polímero de látex sintético tales como estireno-acrílico y estireno-butadieno o sus mezclas, o mezclas de estos aglutinantes.

Por último, una variante en particular que corresponde a una dispersión denominada "de alto extracto seco", también se caracteriza por que contiene de un 20 % a un 35 % en peso de agua.

Un último objetivo de la presente invención consiste en un proceso para revestir una hoja de papel mediante la aplicación de la dispersión que se ha mencionado anteriormente a la superficie de la hoja mencionada.

Los siguientes ejemplos permitirán una mejor comprensión de la presente invención, sin limitar, sin embargo, su alcance.

EJEMPLOS

Este ensayo ilustra la preparación de 3 dispersiones de revestimiento de papel, cada una de las cuales usa una emulsión acuosa a un 25 % en peso seco de un polímero de peine de acuerdo con la técnica anterior (ensayo N° 1), o un polímero de peine de acuerdo con la invención (ensayos N° 2 y N° 3).

Para cada uno de estos ensayos, se prepara una dispersión de revestimiento que consiste en:

- 100 partes en peso seco de carbonato cálcico comercializado por la compañía OMYA™ con el nombre Hydrocarb™ 95 ME,
- 0,6 partes en peso seco (en relación con el peso seco del carbonato cálcico) del polímero a someter a ensayo,
- 8 partes en peso seco de un látex de estireno-butadieno comercializado por la compañía DOW™ CHEMICALS con el nombre DL 966,
- 0,4 partes en peso seco de alcohol de polivinilo comercializado por la compañía CLARIANT™ con el nombre Mowiol™ 4-98,
- 0,5 partes en peso seco de un abrillantador óptico comercializado por la compañía LANXESS™ con el nombre Blankophor™ P.

El extracto seco de la dispersión se establece en un 70,5 % de su peso total.

El ensayo N° 1 ilustra la técnica anterior y usa un polímero que consiste en un 67,5 % en moles de ácido acrílico, un 17,5 % en moles de ácido metacrílico y un 15 % en moles de un monómero de fórmula (I) en la que $m = 44$, $n = 0$ y R' es el grupo metilo.

5 El ensayo N° 2 ilustra la variante preferente de la invención en la que el monómero de ácido carboxílico es una mezcla de ácido acrílico y metacrílico, y que pone en práctica un polímero formado a partir de un 67,5 % en moles de ácido acrílico, un 17,5 % en moles de ácido metacrílico y un 15 % en moles de un monómero de fórmula (I) en la que $m = 30$, $n = 70$ y R' es el grupo hidroxilo.

10 El ensayo N° 3 ilustra la invención, y pone en práctica un polímero preparado con un 85 % en moles de ácido acrílico y un 15 % en moles de un monómero de fórmula (I) en la que $m = 30$, $n = 70$ y R' es el grupo hidroxilo.

Estos 3 polímeros tienen una masa molar media en peso del orden de 3.000.000 g/mol.

15 Las viscosidades de Brookfield™ (μ_B) y las viscosidades ACAV (μ_{ACAV}) (medidas a un gradiente de cizallamiento de 10^6 s^{-1}) se determinan a 25 °C así como la retención de agua (r_{H_2O}). Se puede hacer referencia al documento WO 07 / 069037 A1 y al documento WO 08 / 149226 A1 para su determinación y el aparato usado.

Los resultados obtenidos se enumeran en la tabla 1.

20

Tabla 1

| Ensayo N° | Invención de la Técnica Anterior | μ_B (mPa.s) | μ_{ACAV} (mPa.s) | r_{H_2O} |
|-----------|----------------------------------|-----------------|----------------------|------------|
| 1 | Técnica Anterior | 780 | 171 | 114 |
| 2 | Invención | 980 | 101 | 112 |
| 3 | Invención | 850 | 158 | 112 |

25 Estos resultados demuestran que mientras que se mantiene la viscosidad de Brookfield™ y la retención de agua a un nivel equivalente al de la técnica anterior, los polímeros de la presente invención permiten una reducción muy grande de la viscosidad con gradiente de alto cizallamiento.

Esta ventaja es decisiva para compensar el aumento de la presión de la cuchilla, en particular si se desea depositar esta dispersión sobre una hoja de papel a alta velocidad.

30 Además, los mejores resultados para el polímero se obtienen de acuerdo con el ensayo N° 2, que corresponde con la variante preferente de la invención que pone en práctica una mezcla de los ácidos acrílico y metacrílico.

35 El ensayo N° 4 ilustra la técnica anterior y usa un polímero que consiste en un 70 % en moles de ácido acrílico, un 15 % en moles de ácido metacrílico y un 15 % en moles de un monómero de fórmula (I) en la que $m = 4$, $n = 0$ y R' es el grupo metilo.

El ensayo N° 5 ilustra la técnica anterior y usa un polímero que consiste en un 85 % en moles de ácido metacrílico, un 15 % en moles de un monómero de fórmula (I) en la que $m = 4$, $n = 0$ y R' es el grupo metilo.

40 El ensayo N° 6 ilustra la técnica anterior y usa un polímero que consiste en un 85 % en moles de ácido metacrílico, 15 % en moles de un monómero de fórmula (I) en la que $m = 110$, $n = 0$ y R' es el grupo metilo.

45 El ensayo N° 7 ilustra la variante preferente de la invención en la que el monómero carboxílico es una mezcla de los ácidos acrílico y metacrílico, y usa un polímero que consiste en un 70 % en moles de ácido acrílico, un 15 % en moles de ácido metacrílico y un 15 % en moles de un monómero de fórmula (I) en la que $m = 15$, $n = 46$ y R' es el grupo hidroxilo.

50 El ensayo N° 8 ilustra la invención y usa un polímero que consiste en un 85 % en moles de ácido acrílico, un 15 % en moles de un monómero de fórmula (I) en la que $m = 15$, $n = 46$ y R' es el grupo hidroxilo.

Estos 5 polímeros tienen una masa molar media en peso del orden de 2.500.000 g/mol.

55 Las viscosidades de Brookfield™ (μ_B) y ACAV (μ_{ACAV}) (medidas a un gradiente de cizallamiento de 10^6 s^{-1}) se determinan a 25 °C así como la retención de agua (r_{H_2O}). Se puede hacer referencia al documento WO 07/069037 A1 y al documento WO 08/149226 A1 para su determinación y el aparato usado.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

| Ensayo N° | Invencción de la Técnica Anterior | μ_B (mPa.s) | μ_{ACAV} (mPa.s) | Γ_{H_2O} |
|-----------|-----------------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| 4 | Técnica Anterior | 800 | 170 | 112 |
| 5 | Técnica Anterior | 750 | 165 | 108 |
| 6 | Técnica Anterior | 820 | 171 | 108 |
| 7 | Invencción | 1020 | 102 | 110 |
| 8 | Invencción | 1000 | 160 | 110 |

Se alcanzan las mismas conclusiones que para la tabla 1.

- 5 Por último, los inventores añaden que en los ensayos N° 1 a N° 8, se introdujeron los polímeros en el revestimiento en la forma de una solución acuosa de un extracto de polímero seco igual a un 30 % en peso del peso total de la solución mencionada.

REIVINDICACIONES

1. Polímero de peine **caracterizado por que** consiste en, expresado como porcentajes molares de cada uno de sus constituyentes:
- 5 a) de un 60 % a un 90 % de ácido acrílico y/o metacrílico, y preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico,
b) de un 10 % a un 40 % de un monómero con la fórmula:
- $$R - (EO)_m - (PO)_n - R'$$
- 10 en la que:
- m y n son números enteros distintos de cero menores o iguales que 150,
 - EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
 - R designa la función metacrilato,
 - 15 - R' designa un grupo hidroxilo.
2. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** presenta una masa molar media en peso entre 1.000.000 y 6.000.000 g/mol, tal como se determina por GPC.
- 20 3. Solución acuosa, **caracterizada por que** contiene agua y el polímero de peine de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2.
4. Solución de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada por que** presenta un extracto seco entre un 10 % y un 45 % en peso seco del polímero de peine mencionado en relación con su peso total.
- 25 5. Solución de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada por que** contiene otro aditivo reológico que es preferentemente una emulsión del tipo ASE (emulsión hinchable en bases) constituida por ácido (met) acrílico y un éster de este ácido (met) acrílico elegido entre acrilato de etilo y/o butilo, o una emulsión del tipo HASE (emulsión soluble en bases modificada de forma hidrofóbica).
- 30 6. Uso, en una dispersión de revestimiento de papel como un agente de fluidificación por cizallamiento de la dispersión mencionada, del polímero de peine de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2.
- 35 7. Dispersión de revestimiento que contiene el polímero de peine de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2.
8. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada por que** contiene:
- (a) de 3 partes a 20 partes, preferentemente de 5 partes a 15 partes en peso seco de aglutinante por 100 partes en peso seco de sustancias minerales.
 - 40 (b) de 0,1 partes a 2 partes, preferentemente de 0,1 partes a 1,5 partes en peso seco de polímero de peine por 100 partes en peso seco de sustancias minerales.
 - (c) agua en una cantidad en peso entre un 20 % y un 80 %, en relación al peso total de la dispersión de revestimiento.
- 45 9. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 o 8, **caracterizada por que** contiene otros aditivos elegidos entre biocidas, agentes antiespumantes, abrillantadores ópticos y medios para abrillantador óptico.
10. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada por que** la sustancia mineral se selecciona entre carbonato cálcico natural o sintético, caolín, talco y mezclas de estas sustancias.
- 50 11. Dispersión de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizada por que** el aglutinante se elige entre los aglutinantes solubles en agua y en particular almidón, o entre los aglutinantes de polímero de látex sintético tales como estireno-acrílico y estireno-butadieno o sus mezclas, o mezclas de estos aglutinantes.
- 55 12. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizada por que** contiene de un 20 % a un 35 % en peso de agua.
13. Proceso de revestimiento para una hoja de papel, mediante aplicación de la dispersión a la superficie de la hoja mencionada de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12.