

PETITORIO



03 001297 00

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 03001297 00000000 Folios: 207
Fecha (AMD): 2002-01-10 15:44:04
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

① SOLICITUD DE:
☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.

② SOLICITANTE
(71)

Nombre: COATEX S.A.S.
Dirección: 35, rue Ampère, Z.I. Lyon, Nord
F-69730 Genay Francia.
Nacionalidad o Domicilio: Genay, Francia.
Lugar de Constitución: Francia.
Teléfono: 3264270 Fax: 6069701
E-mail: jllico@lloredacamacho.com

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

③ REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: JOSE ANTONIO LLOREDA
Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5o.
Teléfono: 3264270 Fax: 6069701
E-mail: jllico@lloredacamacho.com

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 17.159.681 TP 10.784

④ INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: SUAU, Jean-Marc; JACQUEMET, Christian; MONGOIN, Jacques y
GANE, Patrick.
Dirección: Le Perrault, F-69480 Lucenay, 24, allée Henriette, F-69005 Lyon;
Enchuel, F-69550 Quincieux y Studenweg 8, 4852 Rothrist.
Nacionalidad o Domicilio: Francia y Suiza.

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/FR01/01804 Fecha: 12-06-2001

Publicación Internacional No. WO 01/86007 A1 Fecha: 20-12-2001

⑥ Título (54) "UTILIZACION DE COPOLIMEROS DEBILMENTE ANIONICOS COMO AGENTE
DISPERSANTE Y/O DE AYUDA A LA TRITURACION DE SUSPENSION ACU SA DE
MATERIAS MINERALES, SUSPENSIONES ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS UTILIZACIONES"

⑦ Clasificación Internacional (51) B01F 17/52

⑧ Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	FR	15-06-00	00/07639

⑨ Comprobante de Pago No. 02-86,280
03-790 Fecha: Dic 24, 2002
Enero 7, 2003

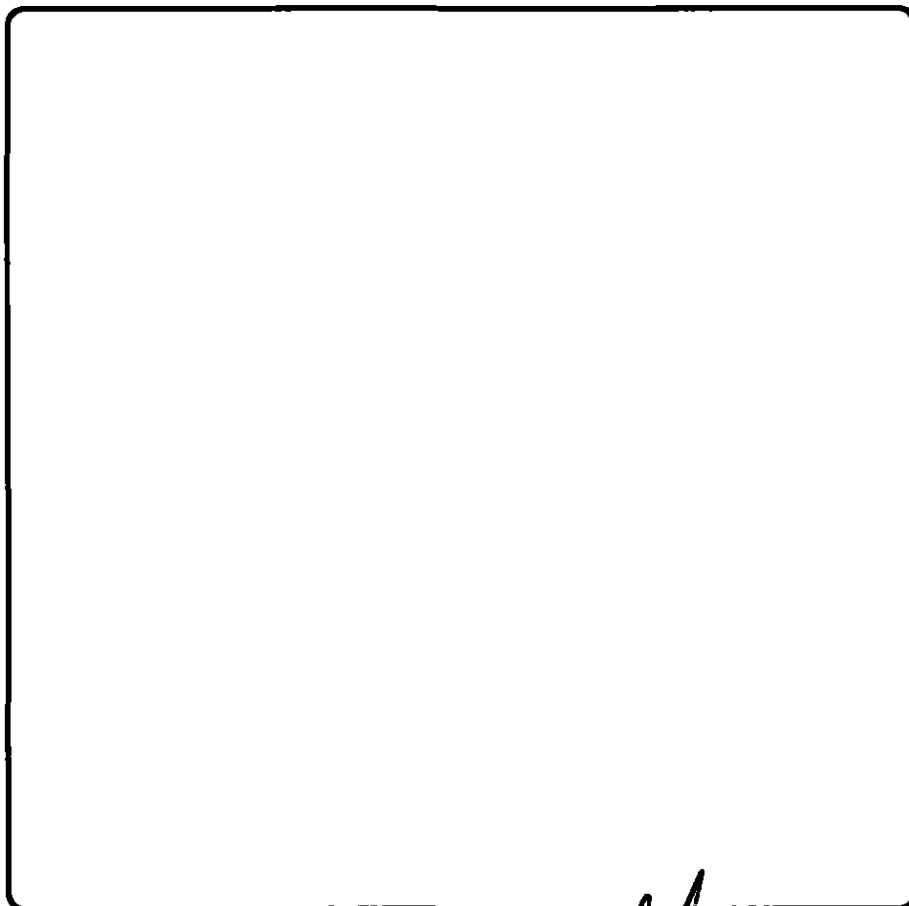
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Documento de Representación Legal. Protocolizado bajo el número 17.634
- ☒ Documento de cesión del Inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones)
- ☒ Copia del examen preliminar Internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar Internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ Arte Final 12X12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros reporte de búsqueda internacional con su traducción y sus documentos anexos, publicación con su traducción y Anexo Explicativo de Modificaciones.

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JOSE ANTONIO LLOREDA

FIRMA:

C.C. 17.159.681 Btá. T.P. 10.784


SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 03001297 00000000
 Fecha (AMB) : 2002-01-10 15:44:04
 Folios: 207
 Trámite : 011 PET-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTA
 Dependencia: 2029 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 02 - 86,200
 FECHA : DICIEMBRE 24 DE 2002

***** CONSIGNACION *****

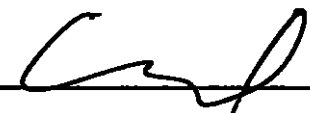
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	3139931	24/12/2002	149,623,700.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	378,000.00
	TOTAL :	378,000.00

SON: TRESCIENTOS SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
 Conmutador 382 0840
 Fax 350 5220
 E-mail: info@sic.gov.co
 www.sic.gov.co
 Bogotá, D.C., Colombia



Industria y Comercio

Radicacion : 03001297 00000000 Folios: 207
 Fecha (HUB): 2003-01-10 15:44:04
 Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176090-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 03 - 790
 FECHA : ENERO 7 DE 2003

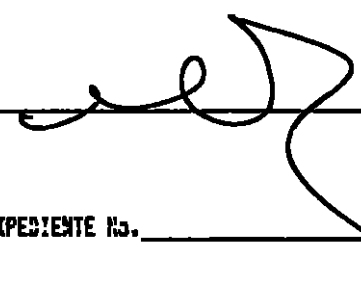
******* CONSIGNACION *******

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
LLERENA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	6382701	07/01/2003	2,001,000.00

******* CONCEPTO *******

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD :	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	22,000.00
		TOTAL :	\$ 22,000.00

SEN: VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

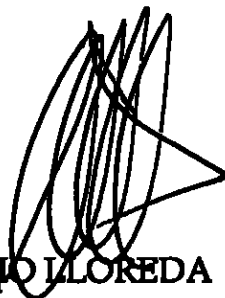
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
 Conmutador: 334 12 21
 Fax: 281 31 25
 Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

ANEXO

El documento que acredita la calidad de REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores JOSE ANTONIO LLOREDA y/o AURA DUEÑAS RODRIGUEZ y/o GUSTAVO TAMAYO y/o ANGELA MARIA RESTREPO para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se encuentra protocolizado ante esa División bajo el No. 17.634. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.



JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. No. 10.784

Código 231

5 9

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

Remitente: LA ADMINISTRACIÓN ENCARGADA
DE LA BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Destinatario:
COATEX S.A.
Atención de Hesseant Eric
35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord
69730 Genay
Francia

PCT
NOTIFICACIÓN DE TRANSMISIÓN DEL INFORME DE
BÚSQUEDA INTERNACIONAL
O DE LA DECLARACIÓN
(regla 44.1 del PCT)

	Fecha de entrega (día/mes/año) 18/10/2001
Referencia del expediente del solicitante o mandatario BR0088/PCT	PARA DAR CURSO Ver párrafos 1 y 4 a continuación
Solicitud internacional nº PCT / FR 01/01804	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 12/08/2001
Solicitante COATEX S.A.S.	

1. ☒ Se notifica al solicitante que el informe de búsqueda internacional se estableció y le es transmitido adjunto.

Presentación de modificaciones y de una declaración según el artículo 18:
Si lo desea, el solicitante puede modificar las reivindicaciones de la solicitud internacional (ver regla 46)

¿Cuándo? El plazo en el cual se debe presentar las modificaciones de la solicitud internacional es de dos meses contados a partir de la fecha de transmisión del informe de búsqueda internacional; para mayor información, ver las notas en la hoja adicional.

¿Dónde? Directamente ante la Oficina Internacional de la OMPI
34, Chemin des Colombettes, 1211 Ginebra 20, Suiza
nº de fax (41-22)740.14.35

Para obtener una información más detallada, ver las notas en la hoja adicional.

2. ☐ Se le notifica al solicitante que no se establecerá ningún informe de búsqueda internacional y que la declaración a este efecto, prevista en el artículo 17.2(a), se transmite adjunto.

3. ☐ En cuanto a la reserva que se puede formular, de conformidad con la regla 40.2, con respecto al pago de una o varias tasas adicionales, se notifica al solicitante que:

☐ la reserva así como la declaración respectiva fueron transmitidas a la Oficina Internacional al mismo tiempo que la solicitud del solicitante en el sentido de que el texto de la reserva y aquel de la declaración de marra sean notificados a las Oficinas designadas.

☐ todavía la reserva no ha sido objeto de ninguna declaración; tan pronto se emita una declaración, se avisará al solicitante.

4. Medida(s) consecutiva(s): Se informa al solicitante lo siguiente:

Poco después del vencimiento del plazo de 18 meses contados a partir de la fecha de prioridad, la Oficina Internacional publicará la solicitud internacional. Si el solicitante desea evitar o diferir la publicación, debe hacer llegar a la Oficina Internacional una declaración de retiro de la solicitud internacional, o de la reivindicación de prioridad, de conformidad con las reglas 90bis.1 y 90bis.3, respectivamente, antes de la terminación de la preparación técnica de la publicación internacional.

Dentro de un plazo de 19 meses contados a partir de la fecha de prioridad, el solicitante debe presentar la solicitud de examen preliminar internacional si desea que la apertura de la fase nacional en la Oficina sea postergada de 30 meses contados a partir de la fecha de prioridad (o inclusive más allá en ciertas oficinas).

Dentro de un plazo de 20 meses contados a partir de la fecha de prioridad, el solicitante debe cumplir con los requisitos prescritos para la apertura de la fase nacional antes todas las oficinas designadas que no hayan sido elegidas en la solicitud de examen preliminar internacional o en una elección posterior antes del vencimiento de un plazo de 19 meses contados a partir de la fecha de prioridad o que no podían ser elegidos ya que no están vinculados al capítulo II.

Nombre y dirección postal de la administración encargada de la búsqueda internacional
Oficina Europea de Patentes, PB. 5818 Patentzen 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 exp nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Funcionario encargado
Toñi Muñoz-Manneken

NOTAS RELATIVAS AL FORMULARIO PCT/ISA/220

Las presentes notas están destinadas para dar las instrucciones básicas relativas a la solicitud de modificación según el artículo 19. Las notas están fundadas en los requisitos del Tratado de Cooperación en materia de Patentes (PTC), del reglamento de ejecución y de las instrucciones administrativas del PCT. En caso de divergencias entre las presentes notas y dichos requisitos, estos últimos son los que priman. Para obtener más información, también se puede consultar la guía del solicitante del PCT, la cual es una publicación de la OMPI.

En las presentes notas, los términos "artículo", "regla" e "instrucción" hacen referencia a las disposiciones del tratado, de su reglamento de ejecución y de las instrucciones del PCT, respectivamente.

INSTRUCCIONES RELATIVAS A LAS MODIFICACIONES SEGÚN EL ARTÍCULO 19

Después de recibir el informe de búsqueda internacional, el solicitante tiene la posibilidad de modificar una sola vez las reivindicaciones de la solicitud internacional. Sin embargo, se puede notar que, como todas las partes de la solicitud internacional (reivindicaciones, descripción y dibujos) pueden ser modificadas durante el proceso de examen preliminar internacional, generalmente no es necesario presentar modificaciones de las reivindicaciones según el artículo 19 salvo, por ejemplo, en caso de que el solicitante desee que estas últimas sean publicadas para los fines de una protección provisional u otra razón de modificar las reivindicaciones antes de la publicación internacional. Además, es conveniente recordar que la obtención de una protección provisional solo es posible en ciertos Estados.

¿Cuáles son las partes de la solicitud internacional que pueden ser modificadas?

Según el artículo 19, exclusivamente las reivindicaciones.

Durante la fase internacional, también se puede modificar las reivindicaciones (o modificar nuevamente) según el artículo 34 ante la administración encargada del examen preliminar internacional. La descripción y los dibujos sólo pueden ser modificados según el artículo 34 ante la administración encargada del examen preliminar internacional.

Durante la apertura de la fase nacional, todas las partes de la solicitud internacional pueden ser modificadas según el artículo 28 o, el fuese el caso, según el artículo 41.

¿Cuándo?

Dentro de un plazo de dos meses contados a partir de la fecha de transmisión del informe de búsqueda internacional o de 16 meses contados a partir de la fecha de prioridad, según el vencimiento más lejano. Sin embargo, es conveniente notar que se considera que las modificaciones serán recibidas a tiempo en la Oficina internacional si llegan después del vencimiento del plazo aplicable, pero antes de la terminación de la preparación técnica de la publicación internacional (regla 48.1).

¿Dónde no se debe presentar las modificaciones?

Las modificaciones sólo se pueden presentar ante la Oficina internacional; no se pueden presentar ni ante la oficina receptora ni ante la administración encargada de la búsqueda internacional (regla 48.2).

Cuando se presenta / fue presentada una solicitud de examen preliminar, ver más adelante.

¿Cómo?

Bien sea eliminando en su totalidad una o varias reivindicaciones, o agregando una o varias reivindicaciones nuevas o también, modificando el texto de una o varias reivindicaciones tales y como fueron presentadas.

Se debe entregar una hoja de reemplazo por cada hoja de las reivindicaciones la cual, debido a una o varias modificaciones, difiere de la hoja original inicialmente presentada.

Todas las reivindicaciones que figuran en una hoja de reemplazo deben ser numeradas en cifras árabes. Si se elimina una reivindicación, no es obligatorio numerar nuevamente las demás reivindicaciones. Cada vez que se numera reivindicaciones, se debe hacer de manera continua (Instrucción 205b).

Las modificaciones se deben hacer en el idioma en el cual se publica la solicitud internacional.

¿Que clase de documentos deben / pueden acompañar las modificaciones?

Carta (Instrucción 205b)):

Las modificaciones deben ser acompañadas por una carta.

No se publicará la carta con la solicitud internacional y las reivindicaciones modificadas. No se debe confundir la carta con la "declaración según el artículo 19.1)" (ver más adelante "Declaración según el artículo 19.1)").

La carta debe ser redactada en inglés o en francés, a la elección del solicitante. Sin embargo, si el idioma de la solicitud internacional es el inglés, la carta debe ser redactada en inglés; si el idioma de la solicitud internacional es el francés, la carta debe ser redactada en francés.

NOTAS RELATIVAS AL FORMULARIO PCT/ISA/220 (CONTINUACIÓN)

La carta debe indicar las diferencias existentes entre las reivindicaciones tales y como fueron presentadas y las reivindicaciones tales y como fueron modificadas. Especialmente, debe indicar para cada reivindicación que figure en la solicitud internacional (siendo entendido que se pueden reagrupar indicaciones idénticas relacionadas con varias reivindicaciones), si:

- i) no se modifica la reivindicación,
- ii) se elimina la reivindicación,
- iii) la reivindicación es nueva,
- iv) la reivindicación reemplaza una o varias reivindicaciones tales y como fueron presentadas,
- v) la reivindicación resulta de la división de una reivindicación tal y como fue presentada.

Los siguientes ejemplos muestran la manera como las modificaciones deben ser explicadas en la carta de acompañamiento:

1. [Cuando el número de las reivindicaciones inicialmente presentadas era de 48 y que, luego de una modificación de ciertas reivindicaciones, es de 51]:
"Reivindicaciones 1 a 15 reemplazadas por las reivindicaciones modificadas con los mismos números; reivindicaciones 30, 33 y 36 sin modificar; nuevas reivindicaciones 49 a 51 agregadas."
2. [Cuando el número de las reivindicaciones inicialmente presentadas era de 16 y que, luego de una modificación de todas las reivindicaciones, es de 11]:
"Reivindicaciones 1 a 16 reemplazadas por las reivindicaciones modificadas 1 a 11."
3. [Cuando el número de las reivindicaciones inicialmente presentadas era de 14 y que las modificaciones consisten en eliminar ciertas reivindicaciones y agregar nuevas]:
"Reivindicaciones 1 a 6 y 14 sin modificar; reivindicaciones 7 a 13 eliminadas; nuevas reivindicaciones 15, 16 y 17 agregadas." o
"Reivindicaciones 7 a 13 eliminadas; nuevas reivindicaciones 15, 16 y 17 agregadas; todas las demás reivindicaciones sin modificar."
4. Cuando se hacen varios tipos de modificaciones:
"Reivindicaciones 1-10 sin modificar; modificaciones 11 a 13, 16 y 19 eliminadas; reivindicaciones 14, 15 y 16 reemplazadas por la reivindicación modificada 14; reivindicación 17 dividida en reivindicaciones modificadas 15, 16 y 17; nuevas reivindicaciones 20 y 21 agregadas."

"Declaración según el artículo 19.1)" (Regla 46.4)

Las modificaciones pueden ser acompañadas por una declaración que explica las modificaciones y precisa la incidencia que pueden tener estas últimas sobre la descripción y los dibujos (los cuales no se pueden modificar según el artículo 19.1)).

La declaración se publicará con la solicitud internacional y las reivindicaciones modificadas.

Debe ser redactada en el idioma en el cual fue publicada la solicitud internacional.

Debe ser sucinta (no más de 500 palabras si se establece o se traduce al inglés).

No debe ser confundida con la carta que explica las diferencias existentes entre las reivindicaciones tales y como fueron presentadas y las reivindicaciones tales y como fueron modificadas, y no la reemplaza. Debe figurar en una hoja distinta y debe tener un título que permita identificarla como tal e incluya preferiblemente las palabras "Declaración según el artículo 19.1)".

No debe incluir ningún comentario denigrante relacionado con el informe de búsqueda internacional o la pertinencia de las citas contenidas en el mismo. Solo puede hacer referencia a citas relacionadas con una reivindicación dada y contenidas en el informe de búsqueda internacional, con respecto a una modificación de dicha reivindicación.

Consecuencia de que una solicitud de examen preliminar internacional haya sido ya presentada

Cuando, en el momento de la presentación de modificaciones efectuadas en virtud del artículo 18, una solicitud de examen preliminar internacional ya ha sido presentada, el solicitante preferiblemente también debe presentar, en el momento de la presentación de las modificaciones ante la Oficina Internacional, una copia de dichas modificaciones ante la administración encargada del examen preliminar internacional (ver la regla 82.2^a), primera fase).

Consecuencia con respecto a la traducción de la solicitud internacional de la apertura de la fase nacional

Se llama la atención del solicitante sobre el hecho que es posible que tenga la obligación de entregar a las oficinas designadas o elegidas, al momento de la apertura de la fase nacional, una traducción de las reivindicaciones tales y como fueron modificadas en virtud del artículo 19 en vez de la traducción de las reivindicaciones tales y como fueron presentadas o además de aquellas.

Para mayor información acerca de los requisitos de cada oficina designada o elegida, consultar el volumen II de la Guía del solicitante del PCT.

12
3

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES
PTC

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(Artículo 18 y reglas 43 y 44 del PTC)

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario BR0088 / PCT	PARA DAR CURSO	ver la notificación de transmisión del Informe de búsqueda Internacional (formulario PCT/ISA/Z20) , y al fuese el caso, el punto 5 a continuación
Solicitud Internacional n°	Fecha de presentación Internacional (día/mes/año)	Fecha de prioridad (la más antigua) (día/mes/año)
PCT / FR 01 / 01804	12/08/2001	18/08/2000
Solicitante		
COATEX S.A.S.		

El presente Informe de búsqueda Internacional, establecido por la administración encargada de la búsqueda Internacional, se transmite al solicitante de conformidad con el artículo 18. Se envía una copia del mismo a la Oficina Internacional.

Dicho Informe de búsqueda Internacional incluye 3 hojas.

X También contiene una copia de cada documento relativo al estado de la técnica mencionado en él.

1. Base del Informe

a. En cuanto al idioma se refiere, la búsqueda Internacional se realizó con base en la solicitud Internacional en el idioma en la cual ha sido presentada, salvo indicación contraria dada en el mismo punto.

 La búsqueda Internacional se realizó con base en una traducción de la solicitud Internacional entregada a la administración

b. En cuanto a las secuencias de nucleótidos o ácidos aminados divulgadas en la solicitud Internacional (al fuese el caso), la búsqueda Internacional se realizó con base en el listado de las secuencias:

- contenido en la solicitud Internacional, en forma escrita.
- presentado con la solicitud Internacional, bajo una forma descifrable por computador.
- entregado posteriormente a la administración, en forma escrita.
- entregado posteriormente a la administración, bajo una forma descifrable por computador.
- la declaración, según la cual el listado de las secuencias presentado por escrito y suministrado posteriormente no va más allá de la divulgación hecha en la solicitud tal y como fue presentada por escrito, fue suministrada.
- La declaración, según la cual las informaciones registradas bajo una forma descifrable por computador son idénticas a aquellas del listado de las secuencias presentada por escrito, fue suministrada.

2. Se consideró que ciertas reivindicaciones no podían ser objeto de una búsqueda (ver cuadro 1)

3. No existe ninguna unidad de la invención (ver cuadro II)

4. En cuanto al título,

 se aprobó el texto tal y como lo entregó el solicitante.
X El texto fue establecido por la administración y tiene el siguiente tenor:

UTILIZACIÓN DE COPOLÍMEROS POCO ANIÓNICOS COMO AGENTE DISPERSANTE Y/O DE AYUDA A LA TRITURACIÓN DE UNA SUSPENSIÓN ACUOSA DE MATERIAS MINERALES.

5. En cuanto al resumen,

X se aprobó el texto tal y como lo entregó el solicitante
 el texto (reproducido en el cuadro III) fue establecido por la administración de conformidad con la regla 38.2b). El solicitante puede presentar observaciones a la administración dentro de un plazo de un mes contado a partir de la fecha de expedición del presente Informe de búsqueda Internacional.

6. La figura de los dibujos a publicar con el resumen es la Figura n°

- sugerida por el solicitante.
- porque el solicitante no sugirió ninguna figura.
- porque esta figura caracteriza mejor la invención.
- X ninguna de las figuras se debe publicar.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional N°
PCT / FR 01 / 01804

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIB 7 B01F17/52 D21H19/58 D21H19/60 C08K7/02 D21H17/43
C08F220/00 C08F222/00 C08C3/04 B01F17/00 C09D7/02

Según la clasificación internacional de las patentes (CIB) o al mismo tiempo según la clasificación nacional y la CIB

B. CAMPOS SOBRE LOS CUALES SE EFECTUÓ LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación utilizado de los símbolos de clasificación)

CIB 7 B01F D21H C08K C08F C08C C08D

Documentación consultada diferente a la documentación mínima en la medida en que estos documentos se refieren a los campos sobre los cuales se realizó la búsqueda

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos, y en lo posible, términos de búsqueda utilizados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS COMO PERTINENTES

Categoría *	Identificación de los documentos citados con, si es el caso, la indicación de los pasajes pertinentes	N° de las reivindicaciones involucradas
A	EP 0 887 214 A (ICI PLC) 27 de octubre de 1993 (1993-10-27) el documento en su totalidad	1-12
A	EP 0 184 894 A (CALGON CORP) 16 de junio de 1986 (1986-06-16) el documento en su totalidad	6-9
A	EP 0 003 235 A (BASF AG) 8 de agosto de 1979 (1979-08-08) el documento en su totalidad	6-8
A	EP 0 028 886 A (ICI PLC ; DULUX AUSTRALIA LTD (AU)) 20 de mayo de 1981 (1981-05-20) El documento en su totalidad	3

☒ Ver la continuación del cuadro C para el final de la lista de los documentos

☒ Los documentos de familia de patentes están señalados en anexo

* "A" "E" "L" "O" "P"	Categorías especiales de documentos mencionados documento que define el estado general de la técnica, no considerado como especialmente pertinente documento anterior, pero publicado a la fecha de presentación internacional o después de esta fecha documento que puede cuestionar una reivindicación de prioridad o citado para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (tal y como indicada) documento que hace referencia a una divulgación oral, un uso, una exposición o cualquier otro medio documento publicado antes de la fecha de presentación internacional, pero posteriormente a la fecha de prioridad reivindicada.	"T" "X" "Y" "G"	documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o la fecha de prioridad y que no pertenece al estado de la técnica pertinente, pero citado para entender el principio o la teoría que constituye la base de la invención documento especialmente pertinente: la invención reivindicada no puede ser considerada como nueva o como implicando una actividad inventiva con respecto al documento considerado de forma aislada documento especialmente pertinente: la invención reivindicada no puede ser considerada como implicando una actividad inventiva cuando el documento esté asociado a uno o varios documentos de la misma naturaleza, siendo evidente esta combinación para una persona versada en la materia documento que pertenece a la misma familia de patentes
--------------------------------------	--	--------------------------	--

Fecha en la cual se terminó efectivamente la búsqueda internacional

11 DE OCTUBRE DE 2001

Fecha de expedición del presente informe de búsqueda internacional

18 / 10 / 2001

Nombre y dirección postal de la administración encargada de la búsqueda internacional

Oficina Europea de Patentes, PB. 5818 Patentien 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 esp nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado

De La Morinerie, B

44
10

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional N° PCT / FR 01 / 01804		
C (continuación) DOCUMENTOS CONSIDERADOS COMO PERTINENTES		
Categoría *	Identificación de los documentos citados con, si es el caso, la indicación de los pasajes pertinentes	N° de las reivindicaciones involucradas
A	EP 0 892 020 A (COATEX SA) 20 de enero de 1999 (1999-01-20) el documento en su totalidad	1-15
A	— EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 de octubre de 1998 (1998-10-14) citado en la solicitud	1, 6
A	reivindicaciones 1 – 16 — EP 0 248 612 A (CROWN DECORATIVE PROD LTD) 9 de diciembre de 1987 (1987-12-09) el documento en su totalidad	6
	—	

INF RME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes			Solicitud internacional N° PCT / FR 01 / 01804		
Documento patentes citado en el Informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patente(s)			Fecha de publicación
EP 0587214 A	27-10-1993	AT	152141	T	15-05-1997
		AU	3705293	A	28-10-1993
		BR	9301598	A	28-10-1993
		CA	2092598	A1	22-10-1993
		CN	1077718	A, B	27-10-1993
		DE	69310011	D1	28-05-1997
		DE	69310011	T2	28-08-1997
		EP	0587214	A1	27-10-1993
		ES	2100455	T3	18-08-1997
		JP	2113497	C	21-11-1998
		JP	6100842	A	12-04-1994
		JP	8018201	B	28-02-1998
		KR	238021	B1	15-12-1999
		MX	9302274	A1	29-07-1994
		NZ	247208	A	22-12-1994
		US	5349038	A	20-09-1994
		ZW	4293	A1	15-12-1993
EP 0184894 A	18-08-1988	AT	38820	T	15-12-1988
		AU	615353	B2	28-09-1991
		AU	4359889	A	01-02-1990
		AU	4819285	A	15-05-1988
		AU	8115991	A	31-10-1991
		CA	1239742	A1	28-07-1988
		DE	3568387	D1	29-12-1988
		EP	0184894	A1	18-08-1988
		HK	80790	A	12-10-1990
		JP	1955214	C	28-07-1995
		JP	6085919	B	02-11-1994
		JP	81114797	A	02-08-1988
		NZ	213578	A	29-04-1988
		SG	42080	G	29-01-1993
		US	4818448	A	21-10-1988
		ZA	8507324	A	28-05-1988
EP 0003235 A	08-08-1979	DE	2758122	A1	05-07-1979
		DE	2861088	D1	28-11-1981
		DK	577378	A	25-08-1979
		EP	0003235	A1	08-08-1979
		NO	784356	A	28-08-1979
EP 0028888 A	20-05-1981	AT	5198	T	15-11-1983
		AT	4508	T	15-09-1983
		AU	537259	B2	14-08-1984
		AU	6358080	A	29-04-1982
		AU	545201	B2	04-07-1985
		AU	6358480	A	30-04-1981
		CA	1152881	A1	23-08-1983
		CA	1183980	A1	12-03-1985
		CS	223835	B2	25-11-1983
		CS	228416	B2	19-03-1984
		DE	3084845	D1	29-09-1983
		DE	3085475	D1	08-12-1983
		EP	0028489	A1	13-05-1981
		EP	0028888	A1	20-05-1981
		ES	498121	DO	01-10-1981
		ES	8107281	A1	18-12-1981
		ES	498122	DO	01-10-1981

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°
PCT / FR 01 / 01804

Documento patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patente(s)		Fecha de publicación
EP 0028888 A		ES	8107277 A1	18-12-1981
		GB	2080857 A, B	07-05-1981
		GB	2081980 A, B	20-05-1981
		IE	50330 B1	02-04-1988
		IE	51121 B1	15-10-1988
		JP	1492400 C	20-04-1989
		JP	58087372 A	08-08-1981
		JP	63039027 B	03-08-1988
		JP	1582157 C	11-10-1990
		JP	2005787 B	05-02-1990
		JP	58087355 A	08-08-1981
		MX	155840 A	11-04-1988
		MY	101285 A	31-12-1985
		MY	101485 A	31-12-1985
		NZ	195311 A	12-04-1983
		NZ	195342 A	12-04-1983
		PT	71942 A, B	01-11-1980
		PT	71945 A, B	01-11-1980
		US	4390958 A	28-08-1983
		ZA	8008483 A	28-10-1981
		ZA	8008504 A	28-08-1981
		ZW	24880 A1	19-05-1982
EP 0892020 A	20-01-1999	FR	2788108 A1	22-01-1999
		AU	7730798 A	28-01-1999
		BR	9802509 A	14-09-1999
		CA	2240854 A1	18-01-1999
		CN	1210752 A	17-03-1999
		CZ	9802242 A3	17-02-1999
		EP	0892020 A1	20-01-1999
		HU	9801823 A2	28-11-2000
		JP	11104479 A	20-04-1999
		NO	983312 A	19-01-1999
		PL	327528 A1	01-02-1999
		SK	97098 A3	14-02-2000
		TR	9801358 A2	21-10-1999
		US	6093784 A	25-07-2000
		ZA	9808371 A	20-04-1999
EP 0870784 A	14-10-1998	AT	404730 B	25-02-1999
		AT	57987 A	15-08-1998
		AU	6068888 A	08-10-1998
		BR	9800889 A	13-03-2001
		CA	2234210 A1	07-10-1998
		CZ	9800738 A3	14-10-1998
		EP	0870784 A1	14-10-1998
		SK	40598 A3	14-02-2000
		US	6043329 A	28-03-2000
EP 0248812 A	09-12-1987	DE	3773432 D1	07-11-1991
		EP	0248812 A2	09-12-1987
		ES	2028812 T3	18-05-1992
		GB	2191208 A, B	09-12-1987
		US	4784554 A	18-08-1988

Página 2 de 2

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
OU DE LA DECLARATION

(règle 44.1 du PCT)

Destinataire

COATEX S.A.
A l'att. de Hessant, Eric
35 Rue Ampere, Z.I. Lyon Nord
69730 Genay
FRANCE

Date d'expédition
(jour/mois/année)

18/10/2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
BR0088/PCT

POUR SUITE A DONNER

voir les paragraphes 1 et 4 ci-après

Demande internationale n°
PCT/FR 01/01804

Date du dépôt international
(jour/mois/année)

12/06/2001

Déposant

COATEX S.A.S.

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.
Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :
Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):

Quand? Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.

Où? Directement auprès du Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse
n° de télécopieur: (41-22)740.14.35

Pour des instructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.
2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2(a), est transmise ci-joint.
3. ☐ En ce qui concerne la réserve pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que
☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.
☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.
4. Mesure(s) consécutive(s) : Il est rappelé au déposant ce qui suit:
Peu après l'expiration d'un délai de 18 mois à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.
Dans un délai de 19 mois à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices).
Dans un délai de 20 mois à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire international ou dans une election ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la
recherche internationale



Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Toñi Muñoz-Manneken

Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou à une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains États.

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiés que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renumérotiser les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Quels documents doivent/pouvent accompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 16 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)".

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquences du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquences au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0088/PCT	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 01/01804	Date du dépôt international(jour/mois/année) 12/06/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 15/06/2000
Déposant COATEX S.A.S.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☒ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

UTILISATION DE COPOLYMERS FAIBLEMENT ANIONIQUES COMME AGENT DISPERSANT ET/OU D'AIDE AU BROUAGE DE SUSPENSION AQUEUSE DE MATIERES MINERALES

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

21
17

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01F17/52 D21H19/58 D21H19/60 C09K7/02 D21H17/43 C08F220/00 C08F222/00 C09C3/04 B01F17/00 C09D7/02					
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01F D21H C09K C08F C09C C09D					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
A	EP 0 567 214 A (ICI PLC) 27 octobre 1993 (1993-10-27) le document en entier ---				1-12
A	EP 0 184 894 A (CALGON CORP) 18 juin 1986 (1986-06-18) le document en entier ---				6-9
A	EP 0 003 235 A (BASF AG) 8 août 1979 (1979-08-08) le document en entier ---				6-8
A	EP 0 028 886 A (ICI PLC ; DULUX AUSTRALIA LTD (AU)) 20 mai 1981 (1981-05-20) le document en entier ---				3
-/--					
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe					
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
11 octobre 2001			18/10/2001		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Palantlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			De La Morinerie, B		

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 892 020 A (COATEX SA) 20 janvier 1999 (1999-01-20) le document en entier -----	1-15
A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 octobre 1998 (1998-10-14) cité dans la demande revendications 1-16 -----	1,6
A	EP 0 248 612 A (CROWN DECORATIVE PROD LTD) 9 décembre 1987 (1987-12-09) le document en entier -----	6

RAPP RT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/01804

23
19

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0567214	A	27-10-1993	AT 152141 T	15-05-1997
			AU 3705293 A	28-10-1993
			BR 9301596 A	26-10-1993
			CA 2092598 A1	22-10-1993
			CN 1077718 A , B	27-10-1993
			DE 69310011 D1	28-05-1997
			DE 69310011 T2	28-08-1997
			EP 0567214 A1	27-10-1993
			ES 2100455 T3	16-06-1997
			JP 2113497 C	21-11-1996
			JP 6100642 A	12-04-1994
			JP 8019201 B	28-02-1996
			KR 236021 B1	15-12-1999
			MX 9302274 A1	29-07-1994
			NZ 247206 A	22-12-1994
			US 5349036 A	20-09-1994
			ZW 4293 A1	15-12-1993
EP 0184894	A	18-06-1986	AT 38820 T	15-12-1988
			AU 615353 B2	26-09-1991
			AU 4359889 A	01-02-1990
			AU 4819285 A	15-05-1986
			AU 8115991 A	31-10-1991
			CA 1239742 A1	26-07-1988
			DE 3566387 D1	29-12-1988
			EP 0184894 A1	18-06-1986
			HK 80790 A	12-10-1990
			JP 1955214 C	28-07-1995
			JP 6085919 B	02-11-1994
			JP 61114797 A	02-06-1986
			NZ 213578 A	29-04-1988
			SG 42090 G	29-01-1993
			US 4618448 A	21-10-1986
			ZA 8507324 A	28-05-1986
EP 0003235	A	08-08-1979	DE 2758122 A1	05-07-1979
			DE 2861066 D1	26-11-1981
			DK 577378 A	25-06-1979
			EP 0003235 A1	08-08-1979
			NO 784356 A	26-06-1979
EP 0028886	A	20-05-1981	AT 5196 T	15-11-1983
			AT 4508 T	15-09-1983
			AU 537259 B2	14-06-1984
			AU 6356080 A	29-04-1982
			AU 545201 B2	04-07-1985
			AU 6356480 A	30-04-1981
			CA 1152681 A1	23-08-1983
			CA 1183980 A1	12-03-1985
			CS 223835 B2	25-11-1983
			CS 226416 B2	19-03-1984
			DE 3064645 D1	29-09-1983
			DE 3065475 D1	08-12-1983
			EP 0028469 A1	13-05-1981
			EP 0028886 A1	20-05-1981
			ES 496121 D0	01-10-1981
			ES 8107281 A1	16-12-1981
			ES 496122 D0	01-10-1981

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/01804

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0028886 A		ES 8107277 A1	16-12-1981
		GB 2060657 A ,B	07-05-1981
		GB 2061960 A ,B	20-05-1981
		IE 50330 B1	02-04-1986
		IE 51121 B1	15-10-1986
		JP 1492400 C	20-04-1989
		JP 56067372 A	06-06-1981
		JP 63039027 B	03-08-1988
		JP 1582157 C	11-10-1990
		JP 2005787 B	05-02-1990
		JP 56067355 A	06-06-1981
		MX 155640 A	11-04-1988
		MY 101285 A	31-12-1985
		MY 101485 A	31-12-1985
		NZ 195311 A	12-04-1983
		NZ 195342 A	12-04-1983
		PT 71942 A ,B	01-11-1980
		PT 71945 A ,B	01-11-1980
		US 4390658 A	28-06-1983
		ZA 8006463 A	28-10-1981
		ZA 8006504 A	26-08-1981
		ZW 24980 A1	19-05-1982
EP 0892020 A	20-01-1999	FR 2766106 A1	22-01-1999
		AU 7730798 A	28-01-1999
		BR 9802509 A	14-09-1999
		CA 2240854 A1	18-01-1999
		CN 1210752 A	17-03-1999
		CZ 9802242 A3	17-02-1999
		EP 0892020 A1	20-01-1999
		HU 9801623 A2	28-11-2000
		JP 11104479 A	20-04-1999
		NO 983312 A	19-01-1999
		PL 327526 A1	01-02-1999
		SK 97098 A3	14-02-2000
		TR 9801356 A2	21-10-1999
		US 6093764 A	25-07-2000
		ZA 9806371 A	20-04-1999
EP 0870784 A	14-10-1998	AT 404730 B	25-02-1999
		AT 57997 A	15-06-1998
		AU 6068998 A	08-10-1998
		BR 9800999 A	13-03-2001
		CA 2234210 A1	07-10-1998
		CZ 9800738 A3	14-10-1998
		EP 0870784 A1	14-10-1998
		SK 40598 A3	14-02-2000
		US 6043329 A	28-03-2000
EP 0248612 A	09-12-1987	DE 3773432 D1	07-11-1991
		EP 0248612 A2	09-12-1987
		ES 2026912 T3	16-05-1992
		GB 2191206 A ,B	09-12-1987
		US 4764554 A	16-08-1988



⑪ Publication number : **0 567 214 A1**

⑫

EUROPEAN PATENT APPLICATION

⑳ Application number : **93301806.1**

㉑ Int. Cl.⁶ : **C08F 220/28, C08F 299/00**

㉒ Date of filing : **10.03.93**

㉓ Priority : **21.04.92 GB 9208535**

㉔ Date of publication of application :
27.10.93 Bulletin 93/43

㉕ Designated Contracting States :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

㉖ Applicant : **IMPERIAL CHEMICAL
INDUSTRIES PLC**
Imperial Chemical House, Millbank
London SW1P 3JF (GB)

㉗ Inventor : **Simpson, Michael Albert Derek**
36 Chiltern Road
Burnham, Bucks SL1 7NH (GB)
Inventor : **Sayer, Trevor Stephen Beverley**
2 Sheridan Way, Woosehill
Wokingham, Berks RG11 9AP (GB)

㉘ Representative : **Johnston, Walter Paul et al**
ICI Group Patents Services Dept. PO Box 6
Shire Park Bessemer Road
Welwyn Garden City Herts, AL7 1HD (GB)

㉙ Co-polymers.

㉚ An amphipathic co-Polymer having a weight average molecular weight of from 2,500 to 20,000 inclusive and comprising an addition polymer backbone and at least one C₁₋₄ alkoxy polyethylene or Polyethylene copropylene glycol acrylate or methacrylate stabilizer unit where the backbone comprises up to 30% by weight of non-functional structural units and at least 70% by weight in total of stabilizer units and functional units where the functional units are optionally substituted styrene-containing units, hydroxy group-containing units and carboxyl group containing units, such that the proportions of hydroxy groups to carboxyl groups to styrene groups to propylene-oxy or ethylene-oxy groups are respectively 1 : 0.10-26.1 ; 0.28-25.0 ; 0.80-66.1.

EP 0 567 214 A1

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

This invention relates to certain novel co-polymers having amphipathic character that are useful as pigment dispersants, and to their preparation and use.

An amphipathic co-polymer is one that has a hydrophobic and hydrophilic character.

The amphipathic co-polymers of this invention belong to the structural class known as "combs" or "comb co-polymers". Such co-polymers consist of an addition polymer back-bone, which provides the hydrophobic character and a number of alkoxy or hydroxy terminated polyoxyalkylene groups which extend from the back bone and provide the hydrophilic character. The particular utility of comb co-polymers depends upon their molecular weight, the identity of the polyoxyalkylene groups and the presence or absence of any other functional groups on the back-bone.

Various comb co-polymers are known. For example EP-A-0011806 of the Dow Chemical Company discloses an aqueous emulsion co-polymer of:

A: 15-80 weight percent based on total monomers of at least one C_3-C_8 α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer of the formula:



where

R is H and R' is H, C_1-C_4 alkyl, or $-CH_2COOX$;

R is $-COOX$ and R' is H or $-CH_2COOX$; or

R is CH_3 and R' is H; and

X is H or C_1-C_4 alkyl;

B: 15-80 weight percent of at least one non-ionic, copolymerizable C_2-C_{12} α,β -ethylenically unsaturated monomer of the formula:



where

Y is H and Z is $-COOR$, $-C_6H_4R'$, CN, Cl,



or $-CH=CH_2$;

Y is CH_3 and Z is $-COOR$, $-C_6H_4R'$, CN or $-CH=CH_2$; or

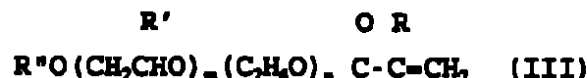
Y and Z are Cl; and

R is C_1-C_8 alkyl or C_2-C_8 hydroxyalkyl;

R' is H, Cl, Br, or C_1-C_4 alkyl; and

R'' is C_1-C_8 alkyl; and

C: 1-30 weight percent based on total monomers of at least one non-ionic vinyl surfactant ester of the formula:



where

R is H or CH_3 , each R' is C_1-C_2 alkyl,

R'' is C_8-C_{20} alkyl or C_8-C_{18} alkyl/phenyl,

n is an average number from about 8-100 and m is an average number from about 0-50 provided that $n \geq m$ and

$\Sigma(n+m)$ is about 8-100;

said polymer being stable as an aqueous colloidal dispersion at a pH lower than about 5.0 but becoming an effective thickener for aqueous systems upon adjustment to a pH of 5.5 - 10.5 or higher.

The compounds disclosed here are pH responsive thickeners for water-borne systems and especially latex paints. EP-A-0011806 is regarded in the paint art as a key publication because it is one of the first patent application to be published relating to thickeners known as associative thickeners.

26
22

EP-A-0157928 Dia Nippon Ink and Chemicals Inc. is concerned with aqueous dispersions of vinyl co-polymer resins. The co-polymer resins is obtained by the polymerisation of 1 to 15 parts by weight of a polyoxyalkylene-containing hydrophilic polymerisable vinyl monomer of which the polyoxyalkylene moiety has an average molecular weight of 1,500 to 15,000 and 99 to 85 parts by weight of another polymerisable vinyl monomer.

The concept of the invention disclosed in EP-A-0157928 is to produce self-stabilizing film forming resins for emulsion paints. One of the most important components of a paint is the film-forming resin. This resin is responsible for the performance characteristics (i.e. toughness, mar-resistance and weather resistance) and appearance (i.e. gloss and surface characteristics) of the applied film. Physically drying film formers as described in EP-A-0157928 are designed to have a relatively high molecular weight and to be able to coalesce to a film when the liquid carrier for the paint evaporates. The resins disclosed will have a molecular weight of more than 100,000. Assuming a structure where each molecule of co-polymer contains at least one polyoxyalkylene moiety to confer stability, then for the smallest such moiety of molecular weight 1,500 present at 1% by weight, the molecular weight of the co-polymer as a whole must be 150,000. When present at 15% by weight, the molecular weight of the co-polymer must be of the order of 140,000.

The resins described in EP-A-0157928 are unusual in that as compared with other film-forming resins for aqueous systems, they are self-stabilizing and do not require an emulsifier or a protective colloid to produce a stable dispersion. Moreover, these resins have superior film-forming ability and possess coatibility and a gloss finish comparable with solvent-based resins. Such film properties were unusual for water-borne resins at the date of this application.

A related, albeit older film-forming resin system is disclosed in US Patent 4170582 of Mori et al, also from Dia Nippon Ink and Chemicals Inc. This resin system is based on polyoxyalkyleneacrylate and methacrylate stabilizers, hydroxyalkyl acrylates and methacrylates and optionally another ethylenically unsaturated monomer. These film-formers are intended for use with curing agents. They are unusual in that they have low viscosity and high solids and also have good mechanical and storage stability.

Another water-borne paint system based on a comb co-polymer is described in Chemical Abstracts Vol 91 1979 Abstract No. 91:58804K. Here, the comb co-polymer is based on polyethyleneglycol (meth)acrylate and various other unsaturated monomers including hydroxyalkyl(meth)acrylate, acrylic acid, itaconic acid or crotonic acid and C₁₋₈ alkyl esters of acrylic or methacrylic acid. These paints are aerosol based paints and are said to have drying times of 30 to 35 mins with good gloss and adhesion.

In contrast to these water-borne thickeners and resin systems described above, GB-A-974,473 discloses a further family of comb co-polymers that are also based on ethylenic addition polymers with polyoxyalkylene side chains. These compounds are oil soluble and have detergent properties.

This brief review of the art illustrates the broad range of uses to which comb co-polymers can be put and how their utility is dependant upon their molecular weight, the identity of the polyoxyalkylene side chains and other features of structure.

References more relevant to the present invention are EP-A-0395243 of Imperial Chemical Industries and EP-A-0028886 of Dulux Australia Ltd. The former is concerned with certain comb dispersants useful for dispersing inorganic particulate material. The latter, which is the most pertinent prior art concerns comb dispersants used to disperse pigment.

Pigments for paints can be organic or inorganic and can have charged or neutral surfaces, that is the surface can be polar or non-polar. The role of a pigment dispersant is to attach to the surface of a pigment particle and keep it colloidally stabilised in the liquid paint.

Known pigment dispersants and especially the comb dispersants disclosed in EP-B-0028,886 tend to be able to associate with and disperse only a limited number of pigments depending on their polarities. Relatively non-polar pigments for example Hostaperm Red-Violet ER02 and Pallogen Red L3910 are relatively easy to disperse but more polar pigments for example Sicotrans Red L2817 and much less polar pigments for example Hellogen Blue L7101F are very much more difficult to deal with.

This presents the paint formulator designing of an otherwise standard range of paints (for example in the production of a range for motor vehicle manufacture or in a mixing scheme for industrial or domestic use) with having to use a different dispersant or blend of dispersants for each combination of pigments so as to produce a range of colours having the necessary storage stability. The problem becomes particularly acute when the paint manufacturer needs to provide paints of very close technical specification but in a large number of colours. For this purpose, a broad spectrum dispersant is called for that is capable of dispersing organic and inorganic pigments with charged or neutral surfaces.

We have now discovered a new class of co-polymer dispersants that contain alkoxypolyethylene or ethylene copropylene glycol stabilizing units, and styrene, hydroxy and carboxyl groups. These co-polymers are capable of dispersing a broader range of pigments than comparable dispersants described in EP-B-0028,886.

Accordingly the present invention provides an amphipathic co-polymer having a weight average molecular

weight of 2,500 to 20,000 inclusive and comprising an addition polymer backbone and at least one C₁₋₄ alkoxypolyethylene or polyethylene copropylene glycol acrylate or methacrylate stabilizer unit where the backbone comprises up to 30% by weight of non-functional structural units, and at least 70% by weight in total of stabilising units and functional units, where the functional units are optionally substituted styrene-containing units, hydroxy group-containing units, and carboxyl group-containing units, such that the molar proportions of hydroxy groups to carboxyl groups to styrene to ethyleneoxy or propyleneoxy groups are respectively 1:0.1-28.1; 0.28-25.0; 0.80-86.1.

Weight average molecular weight for the co-polymers of the invention can be determined by Gel Permeation Chromatography (GPC) using polystyrene as a standard in tetrahydrofuran as solvent. Alternatively it can be measured by light scattering using an OTSUCAL DLS 700 apparatus.

Generally the weight average molecular weight of the co-polymer is in the range 20,000 to 2,500. For example the molecular weight can be up to 15,000. More usually it will be greater than 7,000 for example it can be between 12,000 to 7,000 or 12,000 to 8,000.

Examples of non-functional structural units are C₁₋₄ alkyl acrylate and methacrylate esters for example methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate and butyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate and butyl methacrylate.

The co-polymer can contain amounts of such monomers up to 30% by weight of the total polymer. Usually they will contain maximum amounts of 25%, 15% or 10% by weight. In practice they will contain a maximum of 5% by weight. Preferably they will contain no non-functional structural units, that is the co-polymer will consist of stabilizer and functional units only.

The stabilizer units forming part of the co-polymers of the invention are C₁₋₄ alkoxy polyethylene or polyethylene copropylene glycol acrylate or methacrylate.

Examples of C₁₋₄ alkoxy groups are methoxy, ethoxy, propoxy and butoxy. Preferably the alkoxy group is methoxy.

The polyethylene glycol contains repeat ethyleneoxy groups.

The polyethylene copropylene glycol contains both ethyleneoxy and propyleneoxy groups.

The molecular weight of the stabilizer unit is from 250 to 3,000. The polyethylene and polyethylene copropylene glycols from which these stabilizer units are formed are commercially available. The molecular weights referred to here are those used in commerce and by their manufacturers and are weight averages.

Preferably the stabilizer is a methoxypolyethylene glycol. Preferably the polyethylene glycol has a molecular weight from 350 to 2550. In particular it can be 350 to 2,000. Particular polyethylene glycol units have molecular weights of 2000, 1000, 750, 550 or 350.

Preferably the stabilizer unit is a methacrylate.

The functional units are optionally substituted styrene-containing units, hydroxy containing units and carboxyl group-containing units. At least some of the carboxyl groups can be in the form of carboxylate salts. Such salts are formed with ammonia, organic amines for example mono-, di- and tri C₁₋₄ alkylamines and mono-, di- and tri-hydroxy C₂₋₄ alkanolamines, and metal ions for example alkali metal cations in particular sodium and potassium. Examples of degrees of neutralisation are 100% or more usually 0 to 70% or 0 to 50%.

Substituted styrenes are of course vinyl benzenes where the benzene ring bears a substituent. Examples of such substituents are C₁₋₄ alkyl, particular methyl, or halogen, for example fluorine or chlorine. In particular this functional group is unsubstituted or is substituted with a methyl group. Preferably it is unsubstituted.

Hydroxy containing units can be derived from ring opening of ethylenically unsaturated epoxy monomers for example glycidyl methacrylate and ethylene unsaturated hydroxyesters particularly hydroxy-C₂₋₄ alkyl acrylates and methacrylates.

Examples of hydroxy-C₂₋₄ alkyl groups are 2-hydroxy-ethyl, 2-hydroxypropyl, 3-hydroxypropyl, 3-hydroxybutyl, 4-hydroxybut-2-yl and 1-hydroxybut-2-yl. A particular such group is 3-hydroxyprop-2-yl.

Preferably the unit is derived from 3-hydroxyprop-2-yl methacrylate also referred to colloquially as hydroxy isopropyl methacrylate.

The carboxyl group-containing unit can be derived from ethylenically unsaturated mono- and di-functional acids and di-functional acid anhydrides which are subsequently hydrolysed.

Examples of mono functional acids from which the carboxyl group-containing unit can be derived include acrylic and methacrylic acid.

Examples of di-functional acids from which the carboxyl group-containing units of this invention can be derived include maleic acid, fumaric acid and itaconic acid and their anhydrides.

Preferably the unit is derived from methacrylic acid.

One preferable class of co-polymer within the scope of this invention is that where the polyethylene glycol part of the stabilizer units has a molecular weight of 2,000 and a molar ratio of hydroxy to carboxyl to styrene

to ethyleneoxy of 1:0.4-4.5; 2.5-4.5; 4.0-7.5. This class of co-polymer includes two subclasses of co-polymer.

One such subclass of co-polymers within the scope of this invention is that where the polyethylene glycol part of the stabilizer unit has a molecular weight of 2,000 and a molar ratio of hydroxy to carboxyl to styrene to ethyleneoxy of 1:0.4-2.0; 3.0-4.5; 5.0-7.0.

The other subclass of co-polymers within the scope of this invention is that where the polyethylene glycol part of the stabilizer unit has a molecular weight of 1,000 and a molar ratio of hydroxy to carboxyl to styrene to ethyleneoxy of 1:1.5-2.0; 2.5-4.0; 4.0-7.5.

Another class of co-polymers of this invention is one containing relatively higher molar proportions of methoxypolyethylene glycol stabilizer units. Within this class of co-polymer, the polyethylene glycol part of the stabilizer can have a molecular weight of 350 to 2000 inclusive and the proportion of hydroxy to carboxyl to styrene to ethyleneoxy is 1:4-5; 5-6; 40-60.

The co-polymers of the invention can be prepared by a process which comprises polymerising, in solution or dispersion, a C_{1-4} alkoxypolyethylene glycol or polyethyleneoxy copropylene glycol acrylate or methacrylate with ethylenically unsaturated monomers capable of supplying the structural units and functional units in question.

Examples of monomers capable of supplying structural and functional units have been discussed above.

When carried out in solution, the process will employ an inert organic liquid medium. Inert organic liquid media are liquid media that act as solvents for the reagents and which do not react to any significant degree with the reagents or products.

Examples are C_{1-8} alkanols and C_{3-8} ketones.

Examples of C_{1-8} alkanols are propanol, butanol and pentanol.

Examples of C_{3-8} ketones are acetone and methyl ethyl ketone.

The process can also be carried out in dispersion. Generally the dispersion will be in the form of an aqueous emulsion. The monomers are maintained in dispersion by conventional surfactants. These can be ionic or non-ionic. Examples are nonyl phenol-ethylene oxides or alcohol ethoxylates. Especially suitable are alkali metal salts of long chain acids for example sodium bis tridecyl sulphosuccinate and its alkyl analogues.

The process is preferably carried out with an initiator. Examples are butylperoxyl-2-ethyl hexanoate, 2,2'-azobis(2-methyl butyronitrile), tertiary butyl-isopropyl percarbonate, ascorbic acid with hydrogen peroxide, tertiary butyl hydrogen peroxide with sodium meta bi-sulphite and ammonium persulphate. The initiator in question is selected depending upon the particular monomers being polymerised, the solubility of the initiator in the liquid medium and the temperature at which the process is carried out.

The overall molecular weight of the co-polymer can be controlled by chain transfer agents. Examples are alkyl thiols especially C_{8-20} alkyl thiols particularly octan-1-thiol.

The reaction can be carried out at moderate temperatures. The reaction temperature will depend upon the reactivity of the monomers employed, the initiator and the liquid medium for the reaction. Where the reaction is carried out in organic liquid media, the temperature can be for example 70 to 130°C particularly 90 to 110°C. In some cases, the reaction temperature can be controlled conveniently by carrying out the reaction at the reflux temperature of the liquid medium. Where the reaction is carried out in water, the temperature is generally in the range of 50 to 95°C.

Preferably also the reaction is carried out under an inert atmosphere for example under nitrogen.

When the reaction has been carried out in an organic medium, the organic medium can be converted into a partially or wholly aqueous medium by standard techniques. For example where the polymer and the organic medium are insoluble in water, the mixture can be emulsified under shear. Alternatively, enough of the carboxyl group can be converted into carboxylate salts to render it water miscible and the mixture in the organic medium can be diluted with water. Such salts can be prepared by standard techniques. Equally the organic medium can be removed for example by distillation and replaced with water.

Where the organic medium is water soluble, the mixture can be diluted with water or the organic liquid can be replaced, at least in part, by azeotropic distillation or steam distillation.

Co-polymers of the invention can be converted into carboxylate salts by reacting the co-polymer in solution with a solution of an appropriate base. For convenience this conversion can be carried out at moderate temperatures up to 80°C.

The co-polymers of the present invention can be used as pigment dispersants for use in pigmented waterborne coating compositions and intermediates for such compositions.

Examples of such coating compositions from vehicle painting are basecoats, clearcoats and one coat topcoats. The clearcoats and one coat topcoats can be either physically drying or two component curing systems. Examples from domestic and architectural painting include waterborne gloss paints, mid-sheen paints and matt emulsions. Other examples are primers, surfacers and undercoats for either automotive or domestic and ar-

chitectural use.

Examples of paint intermediates include single pigment paints that form components or mixing basics used in automotive respray mixing schemes and pigment concentrates and tinters used in mixing schemes for domestic and architectural paints.

Waterborne coating compositions comprise an aqueous dispersion or solution of film-forming resin, pigment, and other components for example extenders, rheological control agents, crosslinking agents, plasticizers, metallic flake, pearlescent particles (especially mica), and a liquid carrier that is predominantly or exclusively water. Single pigment paints are formulated in the same way. Pigment concentrates and tinters comprise a dispersion of pigment in water with a dispersant of the invention and optionally mixing auxiliaries, humectants and flow aids to improve flow properties and mixing characteristics.

The coating compositions are made by mixing a dispersion or solution of film-former and other ingredients with a dispersion of pigment stabilized in aqueous media by a pigment dispersant of the invention. The concentrates and tinters are made by standard methods, that is by dispersing the pigment in water and adding any of the optional ingredients.

The following Examples 1 to 27 illustrate the invention. Example 28 is comparative.

Example 1

A mixture of styrene (23.75g), hydroxyisopropyl methacrylate (10.82g), methacrylic acid (10.82g), 2',2'-azo bis (2-methyl butyronitrile) (1.50g) and tertiary butyl isopropyl percarbonate (0.6g) was added drop wise at a uniform rate to a refluxing solution of methoxy polyethylene glycol 2000 methacrylate (20g) and octan-1-thiol (1.5g) in n-butanol (30.16g) under an inert atmosphere.

Heating under reflux was continued for 1hr and a solution of butylperoxyl-2-ethyl hexanoate (0.12g) in butanol (0.5g) was added to the reaction mixture. After a further 0.5hr heating under reflux a further solution of butylperoxyl-2-ethyl hexanoate (0.12g) in butanol (0.5g) was added, heating under reflux was continued for a further 0.5hr and the reaction mixture was cooled to yield a solution of co-polymer.

60 parts of water were added to the cooling vessel and 40 parts of co-polymer solution were added to the stirring water. Shear was applied during the mixing process to produce the final product - an emulsion with a non volatile content of 26%.

The co-polymer of Example 2 - Example 18 were made by analogy with the method described in Example 1 using the monomers set out in Table 1 below.

In the Tables below the abbreviations have the following meanings:

HIPMA : hydroxy isopropyl methacrylate

MAA : methacrylic acid

2-EHA : 2-ethylhexyl acrylate

MeOPEG (2000) MA methoxy polyethylene glycol 2000 methacrylate. In this and the other methoxy polyethylene glycol methacrylates, the number in brackets means the molecular weight of the polyethylene glycol.

In Tables 1 and 2 below, the amounts in moles are given sufficient to prepare 1kg of product. The molar amount in the MeOPEG MA column is the number of moles of methoxypolyethylene glycol methacrylate. The number of ethyleneoxy units (from which the number of moles of ethyleneoxy can be calculated) per polyethylene glycol is given in the table below.

PEG Molecular Weight	Ethyleneoxy Units
2000	45
1000	23
750	17
550	12.5
350	8

7
BIBDCCD EP_0507214 A1

24

TABLE 1

EXAMPLE NO	STYRENE wt% / moles	HIPMA wt% / moles	MAA wt% / moles	MeOPEG (2000)MA wt% / moles	OHV mg KOH/g	AV mg KOH/g
NO 2	30 39/2 92	16 34/1 14	16 34/ 1 9	36 92/0 17	64	106
NO 3	36 54/3 51	16 34/1 14	16 34/ 1 9	30 77/0 15	64	106
NO 4	44 23/4 25	16 34/1 14	16 34/ 1 9	23 08/0 11	64	106
NO 5	38 18/3 67	16 34/1 14	14 71/1 71	30 77/0 15	64	96
NO 6	39 81/3 83	16 34/1 14	13 07/1 52	30 77/0 15	64	85
NO 7	41 44/3 99	16 34/1 14	11 44/1 33	30 77/0 15	64	75
NO 8	43 15/4 15	16 37/1 14	9 67/1 12	30 82/0 15	64	63
NO 9	44 71/4 30	16 34/1 13	8 17/0 95	30 77/0 15	64	53
NO 10	46 43/4 47	16 32/1 13	6 53/0 76	30 72/0 15	64	43
NO 11	48 07/4 62	16 32/1 13	4 89/0 57	30 72/0 15	64	32

EP 0 507 214 A1

7

28

2 2 2 2 2 2 2 2 2 2

TABLE 1 CONTINUED

EXAMPLE	MMA wt% / moles	STYRENE wt% / moles	HIPMA wt% / moles	MAA wt% / moles	MeOPEG (2000)MA wt% / moles
NO 12	29 49 / 2 95	14 74 / 1 42	16 34/ 1 14	16 34/ 1 90	23 07/ 0 11
NO 13	22 12 / 2 21	22 12 / 2 13	16 34/ 1 14	16 34/ 1 90	23 07/ 0 11
NO 14	14 74 / 1 47	29 49 / 2 84	16 34/ 1 14	16 34/ 1 90	23 07/ 0 11
NO 15	12 20 / 1 22	24 40 / 2 35	16 3 / 1 13	16 3 / 1 90	30 77/ 0 15
NO 16	24 40 / 2 44	12 20 / 1 17	16 3 / 1 13	16 3 / 1 90	30 77/ 0 15

EP 0 567 214 A1

EXAMPLE	STYRENE wt% / moles	HIPMA wt% / moles	MAA wt% / moles	MeOPEG (1000)MA wt% / moles
NO 17	36 53/ 3 51	16 3/ 1 13	16 3/ 1 90	30 77 / 0 28
NO 18	30 38/ 2 92	16 3/ 1 13	16 3/ 1 90	36 92 / 0 34

29
25

Example 19

A mixture of styrene (106.9g), hydroxyisopropyl methacrylate (28.4 g), methacrylic acid (87.3), octan-1-thiol (13.2g) 2'2'-azo bis (2 - methyl butyronitrile) (13.2g) and methyl ethyl ketone (88.4g) were added at a uniform rate over a period of 2 hrs to a refluxing solution of methylethyl ketone (514.8g) and methoxypolyethylene glycol 2000 methacrylate (467.3g). Reflux was continued for 1hr and a solution of 2',2' azo bis (2 - methyl butyronitrile) (1.3g) and methyl ethyl ketone (10g) was added. Heating under reflux was continued for a further 2 hrs and further solution of 2',2' azo bis (2 - methyl butyronitrile) (1.3g) and methylethyl ketone (10g) was added and reflux was continued for a further 2 hrs. This resulted in a clear methylethyl ketone solution. The polymer was steam distilled to remove the solvent.

The resulting polymer was neutralised to 70% degree of neutralisation (relative to methacrylic acid charge) using 10% aqueous sodium hydroxide. The non-volatile content was adjusted to 40% solids.

The co-polymer of Example 20 - Example 24 were made by analogy with the method in Example 19 using the monomers set out in Table 2 below.

25 20 15 10 5 0 5 10 15 20 25

TABLE 2

EXAMPLE	STYRENE wt% / moles	HIPMA wt% / moles	MAA wt% / moles	MeOPEG (2000)MA wt% / moles
NO 20	16 0/ 1 54	3 95/ 0 27	10 08/ 1 17	69 97/ 0 33

EXAMPLE	STYRENE wt% / moles	HIPMA wt% / moles	MAA wt% / moles	MeOPEG (1000)MA wt% / moles
NO 21	16 0 / 1 54	3 95 / 0 27	10 08/ 1 17	69 97/ 0 63

EXAMPLE	STYRENE wt% / moles	HIPMA wt% / moles	MAA wt% / moles	MeOPEG (750)MA wt% / moles
NO 22	16 0 / 1 54	3 95 / 0 27	10 07/ 1 17	69 98/ 0 81

EXAMPLE	STYRENE wt% / moles	HIPMA wt% / moles	MAA wt% / moles	MeOPeg (550)MA wt% / moles
NO 23	16 0/ 1 54	4 00 / 0 28	10 00/ 1 16	70 00/ 1 05

EXAMPLE	STYRENE wt% / moles	HIPMA wt% / moles	MAA wt% / moles	MeOPEG (350)MA wt% / moles
NO 24	16 0/ 1 54	3 95 / 0 27	10 08/ 1 17	69 97/ 1 50

EP 0 587 214 A1

Example 25

Styrene (13.89g), hydroxyisopropyl methacrylate (5.733g), methacrylic acid (4.580g) and sodium bistridecyl sulphosuccinate (0.700g) were mixed together. 5% of this mixture (1.245g) was added to octan-1-thiol (0.75g), demineralised water (50.891g) and to a solution of methoxy polyethylene glycol 2000 methacrylate (80% non volatile in water, 17.98g) under nitrogen atmosphere. The temperature was raised to 60°C.

An aqueous solution of ascorbic acid (0.0062g) was added and the temperature was maintained at 60°C for ten minutes when hydrogen peroxide (0.0125g) was added to the reacting mixture. After a further 0.5hr the remainder of the styrene, hydroxyisopropyl methacrylate, methacrylic acid and sodium bis tri-decyl sulphosuccinate mixture was added at a uniform rate over 3hrs. Concurrent with this addition an aqueous solution of ascorbic acid (0.0387g) and hydrogen peroxide (0.0775g) were added to the reaction mixture.

After a further 0.5hr where the temperature was maintained and stirring was continued, a final addition of aqueous solution of ascorbic acid (0.005g) followed by the final addition of hydrogen peroxide (0.010g) was made. The temperature was maintained for a 0.5hr and then the reaction was allowed to cool to room temperature. As the product cooled tertiary butyl hydrogen peroxide (0.1g) was added at 50°C and sodium metabisulphite (0.1g) was added at 40°C to give the final product.

Example 26

An aqueous-butanol solution of methoxy polyethylene glycol methacrylic and octan-1-thiol was prepared by mixing aqueous methoxy polyethylene glycol 2000 methacrylate solution (12.84g; 60% solids) with butanol (10.56g) distilling off a portion (5.13g) of water and butanol at reduced pressure and adding a portion (0.58g) of octan-1-thiol

A mixture of styrene (12.71g), hydroxyisopropyl methacrylate (4.14g), methacrylic acid (1.24g), 2,2' - azobis (2-methyl butyronitrile) (0.58g) and tertiary butyl isopropyl percarbonate (0.93g) was added drop wise at a uniform rate to the solution of methoxy polyethylene glycol 2000 methacrylate and octan-1-thiol prepared as described above under reflux and in an inert atmosphere.

Heating under reflux was continued for 3hrs and a solution of butylperoxyl-2-ethyl hexanoate (0.06g) in butanol (0.12g) was added to the reaction mixture. After a further 0.5hr heating under a reflux a further solution of butylperoxyl-2-ethyl hexanoate (0.06g) in butanol (0.12g) was added, heating under reflux was continued for a further 0.5hr.

Thereafter, a further portion of the aqueous reaction medium was diluted with the butanol distillate obtained above. Optionally, the resulting solution can be emulsified with demineralised water (40.97g) and any aqueous distillate produced above.

Example 27

A mixture of styrene (13.38g), hydroxyisopropyl methacrylate (7.19g), methacrylic acid (7.19g), 2,2' - azobis (2-methyl butyronitrile) (1.02g) and tertiary butyl isopropyl percarbonate (0.4g) was added drop wise at a uniform rate to a refluxing solution of methoxy polyethylene glycol 1000 methacrylate (32.47g; 50% solids in water) and octan-1-thiol (1.5g) in butanol (3.20g) under an inert atmosphere.

Heating under reflux was continued for 1.5hr and a solution of butylperoxyl-2-ethyl hexanoate (0.12g) in butanol (0.71g) was added to the reaction mixture. After a further 0.5hr heating under reflux a further solution of butylperoxyl-2-ethyl hexanoate (0.12g) in butanol (0.71g) was added, heating under reflux was continued for a further 0.5 hr and the reaction mixture was cooled (80°C)

The solution so obtained was neutralised by adding dimethylaminoethanol (6.55g) in de-mineralised water (22.76g) in two portions with stirring.

Example 28 - Comparative

The pigment dispersant described in EP-B-0028886 that is closest in structure to the class described here is that found on page 4 lines 57 and 58 and comprises styrene, 2-ethylhexyl acrylate, methacrylic acid and methoxypolyethyleneglycol₂₀₀₀ methacrylate in particular proportions. This known dispersant, referred to here in as Dispersant B, was synthesised and compared for performance as a pigment dispersant with the most closely related example from the present application, the dispersant of Example 20 referred to herein as Dispersant A.

Preparation of Dispersant B

A mixture of styrene (106.9g), 2-ethylhexylacrylate (67.3g), methacrylic acid (26.4g) octan-1-thiol (13.2g) 2'2'azobisisobutyronitrile in methylethyl ketone (88.4g) was added dropwise with stirring over 2 hours to a solution of methoxypolyethyleneglycol 2000 methacrylate while it was being heated under reflux.

Heating was continued for a further 1 hours and a further portion of 2'2'azobis(2-methylbutyronitrile) (1.3g) was added. Heating was continued for a further 2 hours and yet a further portion of 2'2'azobis(2-methylbutyronitrile) (1.4g) was added. Heating was continued for two hours or more and the organic solvent was removed by distillation at reduced pressure. The residue so obtained was taken up in water and neutralised with dilute sodium hydroxide.

Compositions of dispersants:-

	Styrene	2-EHA	HIPMA	MAA	MeOPE (2000) MA
Dispersant A	16		3.95	10.08	69.96
Dispersant B	15.9	11.4		3	69.7

COMPARATIVE TESTING**1. Preparation of Scotrans Mill Bases**

(a) A portion of Dispersant B (3.33g: 7.20g at 48.3% solids) in aqueous media was added to demineralised water (27.59g) in a standard screw topped honey jar with stirring and the stirring was continued until a clear solution was obtained. Scotrans Red L2817 pigment (8.91g) defoamer (0.44g) and 2mm steel shot (510g) were added to the clear solution and the mixture was shaken on a mechanical shaker for 2 hrs. The mill base so obtained was filtered to remove the metal shot and used in testing.

(b) A mill base was made up exactly as described above but substituting Dispersant A (3.33g: 7.26g at 45.9% solids) for Dispersant B and using 27.53g of demineralised water.

2. Preparation of Other Millbases

Millbases were made up using Heliogen Blue 7101F, Hostaperm Red-Violet ER02 and Paliogen Red L3910 by the method referred to in paragraph 1(a) above but using the following amounts of materials, in grms.

Ingredient		
Dispersant A Solution	-	7.31
Dispersant B Solution	7.24	-
Demineralized Water	24.36	24.29
Pigment	8.00	8.00
Defoamer	0.40	0.40

3. Preparation of Paints for testing

The mill bases were converted into tinted white paints and into tinted clear paints to test respectively for colour strength (by the white reduction test) and for transparency. The tinted white paint was prepared by mixing the mill base with a commercially available water-borne white paint. The tinted clear paint was made by mixing the mill base with a commercially available water-borne blending clear. The proportions used are set out below:-

34
27

6

10

	Tinted White	Clear
Milbase	5.0g	10g
White Paint		
For Sicotrans Red	55.18g	
For other three pigments	54.68g	
Blending Clear		50g

18

Testing Schedule

The dispersants were assessed for their ability to disperse pigment by examining the two paints (one containing the known dispersant B and one containing the dispersant of the invention Dispersant A) for transparency and colour strength by visual inspection and instrumental measurement and for gloss by instrumental measurement.

20

1. Transparency and Colour Strength: Visual Assessment

25

Visual assessment of transparency was carried out by applying the two paints one to each of two glass panels and side by side to Moresst Charts using a block spreader (8thou) and allowing the paints to dry in air at ambient temperature. The paint films prepared by draw-down were assessed in side by side comparisons by ten volunteers. The volunteers were asked to say which paint film was the more transparent and which had the greater colour strength.

Colour strength was assessed by applying one of each of the tinted white paints to MELINEX sheets as described above for Moresst Charts and assessing the strength of the colour by side by side comparison.

30

TEST	TRANSPARENCY		COLOUR STRENGTH	
DISPERSANT	A	B	A	B
Pigment				
Sicotrans Red L2817	10	0	10	0
Hostaperm Red	0	10	10	0
Violet		marginal	marginal	
Hellogen Blue L7101F	10	0	10	0
Pellogen Red L3910	-	-	substantially the same	

35

40

45

2. Transparency : Near Infra-Red

Transparency was measured instrumentally using a Bruker IFS66 Raman spectrophotometer equipped with a tungsten lamp source and a lead sulphide detector. The glass panels prepared, as described above were illuminated with infra-red light incident normal to the paint film. The transmitted light was recorded in the near infra-red region from 12,000 to 4,000cm⁻¹. The percentage transmission at 7,500 cm⁻¹ being in the region of least interference was taken as a relative measure of transparency.

50

The results are shown in the summary table.

55

3. White Strength Reduction

White strength reduction is determined by measuring the reflectance of light over the visible region of the spectrum (400 to 700nm) using a Zeiss spectrophotometer.

The reflectance of each tinted white paint film on MELINEX sheets prepared as described above, is measured and standard x,y and z colour co-ordinates are calculated. These are used to determine colour strength values

13

relative to 100%. The difference in colour strengths or white reduction is expressed as a percentage increase in strength of the white reduction strength.

The results are shown in the summary table.

Discussion of results

The tests carried out demonstrate the effectiveness of the comb stabilizers in stabilizing the four selected pigments. The pigments have been selected to illustrate behaviour of the dispersants with very polar pigments, typified by Sicotrans Red L2817 iron oxide, through medium polarity organic pigments typified by Hostaperm Red-violet ER02 and Paliogen Red L3910 to non-polar Hellogen Blue L7101F.

The more effective the dispersant is at dispersing, the smaller will be the size of the pigment particles obtained. Thus for a transparent pigment, the resulting clear paints will have better transparency in visual and instrumental tests, and will have better colour strength as determined visually and as measured by the white reduction test. The paints used to carry out these tests are gloss paints. Hence the more glossy the paint, the more effective is the pigment dispersant.

Referring to Sicotrans Red, dispersant A produces a clear paint that is more transparent by eye and by near infra red, and a tinted white that has a stronger colour to the eye and produces a white strength reduction increase of 15%. These two results are supported by the Clelab colour difference measurement which shows that the dispersant A paint is deeper (-0.71DL) but is more red (0.74DA) and yellow (4.29DB) in the white reduction test.

Hence dispersant A is a much more effective dispersant for the pigment than dispersant B. The film is more transparent, has greater colour strength and is more glossy. The pigment is more finely divided hence it is better dispersed and stabilised.

Referring to Hostaperm Red-violet, the visual and near infra red results show that the transparency of both paint films is very similar. The visual colour strength test and the white reduction test show that colour strength is similar. That observation is confirmed by the Clelab measurement where the differences are small. Dispersant A produces a film that overall is more appealing to the eye because of the slightly better colour strength and greater red/blueness coupled with slightly better gloss.

Referring to Paliogen Red, the results here are very similar to those obtained for Hostaperm Red Violet. As Paliogen Red is an opaque pigment, the visual transparency and near infra red test do not apply. Colour strength by eye shows no real difference. This is confirmed by the white strength reduction test and Clelab result. It is to be expected from the instrumental results that the two paint films would appear to be the same. Dispersant A and B are equally effective with this pigment.

Referring to Hellogen Blue, visual assessment and instrumental measurements show that Dispersant A - containing film is more transparent and strongly coloured. This is confirmed by the Clelab test which shows that the paint has a more blue-green hue. Gloss levels are the same.

Dispersant A produces more finely dispersed particles than does Dispersant B and hence is a more effective dispersant at stabilising this non-polar pigment in the aqueous paint.

Overall Conclusion

A comparison of the performance of a typical dispersant from EP-B-0028886 and a comparable dispersant from the present application shows that the dispersants of the present application perform effectively in dispersing and stabilising pigments with a broader range of polarity than do those of EP-B-0028886.

15

29

SUMMARY TABLE

DISPER SANT	PIGMENT	VISUAL TRANS PARENCY	N I R % TRANS MISSION AT 7500CM 1	STRENGTH IN WHITE REDUCTION 90/10	COLOUR DIFFERENCE IN WHITE REDUCTION CIELAB D65 (ILLUMINANT)			GLOSS 60 Deg
					DL	DA	DB	
A	SICOTRANS RED L2817	EXCELLENT	78	STRONGER 16%	0 71	+0 79	+4 29	69
B		VERY POOR	54					16
A	HOSTAPERM RED VIOLET BR02	GOOD	64	SLIGHTLY STRONGER 2%	0 21	+0 16	0 15	66
B		GOOD	65					63
A	HELIOGEN BLUE L7101F	VERY GOOD	58	STRONGER 5%	0 40	0 35	1 0	54
B		GOOD	45					55
A	PALIOGEN RED L3910	OPAQUE	OPAQUE		+0 39	+0 43	0 08	73
B		OPAQUE	OPAQUE	SLIGHTLY STRONGER 1%				75

EP 0 567 214 A1

32

Claims

- 5 1. An amphipathic co-polymer having a weight average molecular weight of from 2,500 to 20,000 inclusive and comprising an addition polymer backbone and at least one C₁₋₄ alkoxy polyethylene or polyethylene copropylene glycol acrylate or methacrylate stabilizer unit where the backbone comprises up to 30% by weight of non-functional structural units and at least 70% by weight in total of stabilizer units and functional units where the functional units are optionally substituted styrene-containing units, hydroxy group-containing units and carboxyl group-containing units, such that the proportions of hydroxy groups to carboxyl groups to styrene groups to propylene-oxy or ethylene-oxy groups are respectively 1 : 0.10-28.1; 0.28-25.0; 0.80-68.1.
- 10 2. A co-polymer as claimed in Claim 1 and having a weight average molecular up to 15,000.
3. A co-polymer as claimed in Claim 1 or Claim 2 and having a weight average molecular weight of at least 7,000.
- 20 4. A co-polymer as claimed in any one of Claims 1 to 3 and having a weight average molecular weight in the range 12,000 to 7,000 inclusive.
5. A co-polymer as claimed in anyone of Claims 1 to 4 and having a weight average molecular weight in the range 12,000 to 8,000 inclusive.
- 25 6. A co-polymer as claimed in any one of Claims 1 to 5 and containing stabilising units and functional units only.
7. A co-polymer as claimed in any one of Claims 1 to 6 where the stabilizer is a methoxypolyethylene glycol.
- 30 8. A co-polymer as claimed in Claim 7 where the polyethylene glycol has a molecular weight of 250 to 3,000.
9. A co-polymer as claimed in Claim 8 where the polyethylene glycol has a molecular weight of 2000.
10. A co-polymer as claimed in any one of Claims 1 to 8 where the polythene glycol has a molecular weight of 1000.
- 35 11. A co-polymer as claimed in any one of Claims 1 to 8 where the polyethylene glycol has a molecular weight of 750, 550 or 350.
- 40 12. A co-polymer as claimed in anyone of Claims 1 to 11 where the functional units are derived from hydroxyisopropylmethacrylate, styrene and methacrylic acid.
13. A co-polymer as claimed in any one of Claims 1 to 12 where at least some of the carboxyl groups are in the form of carboxylate salts.
- 45 14. A process for preparing a co-polymer as claimed in any one of Claims 1 to 13 which comprises polymerising in solution or dispersion, a C₁₋₄ alkoxy polypropyleneoxy or ethyleneoxy glycol acrylate or methacrylate and ethylenically unsaturated monomers supplying structural units and functional units as defined in claims 1 to 13 and optionally converting at least some of the carboxyl groups into carboxylate salts.
- 50 15. A process as claimed in Claim 14 where the reaction is carried out in an inert organic liquid medium and following the formation of the co-polymer, the organic liquid medium is exchanged at least in part for an aqueous medium.
- 55 16. A pigmented waterborne coating composition or intermediate therefor including a co-polymer as claimed in any one of Claim 1 to 13.



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 93 30 1806

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
D,X	EP-A-0 011 806 (DOW CHEMICAL CO) * claims 1,3 *	1-12	C08F220/28 C08F299/00
D,X	EP-A-0 157 928 (DAINIPPON INK CHEM K K) * page 4, line 35 - page 5, line 22; claims 1,2 *	1-12	
A	DE-A-1 198 561 (ROHM & HAAS COMPANY) * claims 1,2 *	1	
D,A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 8, 20 August 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 58804k, 'aerosol water-thinned materials' page 96 ;column 2 ; * abstract * & JP-A-7 923 640 (GOOH CHEMICAL INDUSTRY CO.,)	1	
			TECHNICAL FIELD SEARCHED (Int. Cl.5)
			C08F
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 16 AUGUST 1993	Searcher NEULEMANS R.A.M.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons A : number of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 120 (01.02.92)

34
50

⑫ **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

⑰ Application number: 85308894.8

Date of filing: 27.08.85

⑱ Int. Cl.: **C 02 F 5/10, C 02 F 5/12,**
C 23 F 11/173, C 08 F 220/06,
C 08 F 222/02

Priority: 08.11.84 US 858903

Date of publication of application: 18.08.86
Bulletin 88/25

Designated Contracting States: AT BE CH DE FR GB IT
LI LU NL SE

⑲ Applicant: **CALGON CORPORATION,**
Route 60-Campbell's Run Road, Robinson Township
Pennsylvania 15306 (US)

⑳ Inventor: **Cha, Charles Y., 123 Druid Drive, McMurray**
Pennsylvania 15317 (US)
Inventor: **Vasanth, Richard G., 101 Great Oaks Drive,**
Coraopolis Pennsylvania 15108 (US)
Inventor: **Chen, Shih-Ruey T., 114 Fifth Drive, Coraopolis**
Pennsylvania 15108 (US)

㉑ Representative: **Crampton, Keith John Allen et al, D**
YOUNG & CO 10 Staple Inn, London WC1V 7RD (GB)

Carboxylic-sulfonic-polyalkylene oxide polymers and their use as scale and corrosion inhibitors.

① A method of inhibiting corrosion and the formation and deposition of scale and iron oxide in aqueous systems comprises adding to the system at least 0.1 ppm of a water-soluble polymer having an intrinsic viscosity of 0.05 to 2.5 dl/g, prepared from:

- (a) 35 to 90% by weight of an unsaturated carboxylic acid or its salt; and
(b) 5 to 40% by weight of an unsaturated sulfonic acid or its salt; and
(c) 5 to 40% by weight of an unsaturated polyalkylene oxide compound.

A novel water soluble polymer having an intrinsic viscosity of 0.05 to 2.5 dl/g is prepared from:

- (a) 35 to 90% by weight of an unsaturated carboxylic compound that is acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, a salt of such an acid or a mixture of two or more such compounds;
(b) 5 to 40% by weight of an unsaturated sulfonic compound that is 2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, 2-methacrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, methallylsulfonic acid, allylsulfonic acid, vinylsulfonic acid, styrenesulfonic acid; a salt of such an acid or a mixture of two or more such compounds; and
(c) 5 to 40% by weight of an unsaturated polyalkylene oxide compound.

ACTORUM AG

TITLE MODIFIED

see front page

**CARBOXYLIC/SULFONIC/POLYALKYLENE OXIDE POLYMERS
FOR USE AS SCALE AND CORROSION INHIBITORS
AND IN CONTROLLING DEPOSITS OF IRON OXIDE**

Most industrial waters contain alkaline-earth metal cations, such as those of calcium, barium and magnesium, and several anions such as bicarbonate, carbonate, sulfate, oxalate, phosphate, silicate and fluoride. When combinations of these anions and cations are present in concentrations that cause the solubility products of the corresponding salts to be exceeded, precipitates form until these concentrations are no longer exceeded. For example, when the concentrations of calcium ion and carbonate ion are such that the solubility product of calcium carbonate is exceeded, a solid phase of calcium carbonate will form.

Solubility product concentrations are exceeded for various reasons, such as partial evaporation of the water phase, change in pH, pressure or temperature, and the introduction of additional ions that form insoluble compounds with the ions already present in the solution.

As these reaction products are precipitated on surfaces of the water-carrying system, they accumulate as scale or deposits. This accumulation prevents effective heat transfer, interferes with fluid flow, facilitates corrosive processes, and harbours bacteria. Scale is an expensive problem in many industrial water systems causing delays and shutdowns for cleaning and removal.

The precipitation of scale-forming compounds can be prevented by inactivating their cations with chelating or sequestering agents, so that the solubility product is not exceeded. Generally, this requires large quantities of chelating or sequestering agent as cation, since chelation is a stoichiometric reaction, and these amounts are not always desirable or economical.

Almost 50 years ago, it was discovered that certain inorganic polyphosphates would prevent such precipitation when added in amounts far less than the concentrations needed for sequestering or chelating. The term "polyphosphates" means phosphates having a molar ratio of metal oxide : P_2O_5 in the range from 1:1 to 2:1.

When a precipitation inhibitor is present in a potentially scale-forming system at a markedly lower concentration than that required for stoichiometric binding of the scale-forming cation, it is said to be present in "threshold" amounts. See for example, Hatch and Rice, "Industrial Engineering Chemistry", Vol. 31, pages 51 to 53 (Jan. 1939); Reitemeier and Buehrer, "Journal of Physical Chemistry", Vol. 44, No. 5, pages 535 to 536 (May 1940); and US Patent Specifications US-A-2,358,222 and 2,539,305.

Usually, sequestering takes place at a weight ratio of threshold active compound to scale-forming cation components of greater than 10:1, depending on the anion components in the water. Threshold inhibition generally takes place at a weight ratio of threshold active compound to scale-forming cation components of less than 0.5:1.0.

Certain water-soluble polymers, including groups derived from acrylamide and acrylic acid, have been used to condition water containing scale-forming compounds. As for example, see U.S. Patent Specifications US-A-2,783,200; 3,514,476; 2,980,610; 3,285,886; 3,463,730 and 3,518,204.

U.S. Patent Specification US-A-3,928,196 discloses the use of a copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid and acrylic acid in inhibiting scale.

Japanese Patent Specifications 58-149911 and 58-147413 disclose the use carboxylic/polyalkylene oxide copolymers as pigment dispersants. Pendant alkylene oxide chains may be capped with sulfonic acid groups.

Japanese Patent 57-84794 discloses the use of copolymers of acrylic acid and allyl polyethylene glycol as scale inhibitors.

The present invention provides a method of inhibiting corrosion and the formation and deposition of scale and iron oxide in aqueous systems, that comprises adding to the system at least 0.1 ppm of a water-soluble polymer having an intrinsic viscosity of 0.05 to 2.5 dl/g, prepared from:

- (a) 35 to 90% by weight of an unsaturated carboxylic acid or its salt; and
- (b) 5 to 40% by weight of an unsaturated sulfonic acid or its salt; and
- (c) 5 to 40% by weight of an unsaturated polyalkylene oxide compound.

The invention also provides a water soluble polymer having an intrinsic viscosity of 0.05 to 2.5 dl/g prepared from:

- (a) 35 to 90% by weight of an unsaturated carboxylic compound that is acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, a salt of such an acid or a mixture of two or more such compounds;

- (b) 5 to 40% by weight of an unsaturated sulfonic compound that is 2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, 2-methacrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, methallylsulfonic acid, allylsulfonic acid, vinylsulfonic acid, styrenesulfonic acid; a salt of such an acid or a mixture of two or more such compounds; and
- (c) 5 to 40% by weight of an unsaturated polyalkylene oxide compound.

The percentage of solids in the reaction mixture, though critical, is preferably in the range 1 to 50% by weight solids.

In the method and compositions of the present invention, the amounts are preferably 50-70% by weight of the unsaturated carboxylic acid or salt; 10 to 40% by weight of the unsaturated sulfonic acid or salt; and 10 to 30% by weight of the unsaturated polyalkylene oxide compound. The preferred intrinsic velocity is 0.05 to 0.5 dl/g. It is measured in 1.0 M sodium chloride on a 75 Cannon Ubbelohde capillary viscometer.

The phrase "inhibiting the formation and deposition" includes threshold inhibition, colloid stabilization, dispersion, solubilization, and particle size reduction.

The word "scale" includes any scale that forms in an aqueous solution. Examples include calcium carbonate, calcium sulfate, calcium phosphate, calcium phosphonate (including calcium hydroxyethylidene diphosphonic acid), calcium oxalate, barium sulfate, silica, alluvial deposits, metal oxides (including iron oxide), and metal hydroxides, (including magnesium hydroxide and zinc hydroxide).

The phrase "aqueous system" includes any system containing water, e.g. heat rejection (cooling) systems, boilers, evaporators, desalination plants, gas scrubbers, sewage sludge thermal conditioning equipment, reverse osmosis equipment, sugar evaporators, paper processing plants and mining circuits.

Any unsaturated carboxylic acid or salt may be used to prepare the polymer. Examples include acrylic acid, methacrylic acid, α -haloacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, vinylacetic acid, allylacetic acid, fumaric acid, β -carboxyethyl acrylate, their salts, and mixtures of such compounds. The preferred carboxylic acids are acrylic acid, methacrylic acid, β -carboxyethylacrylate, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, mono and diesters of maleic and/or fumaric and/or itaconic acid, and their salts. Especially preferred are acrylic acid, methacrylic acid and their salts.

Any unsaturated sulfonic acid or salt may be used. Examples include 2-acrylamido-2-methylpropyl-sulfonic acid, 2-methacrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, styrenesulfonic acids, vinylsulfonic acid, sulfoalkyl acrylates or methacrylates, allyl sulfonic acid, methallyl sulfonic acid, 3-methacrylamido-2-hydroxypropyl sulfonic acid, sulfonic acid acrylate, their salts, and mixtures of such compounds. The especially preferred sulfonic acids are 2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid and 2-methacrylamido-2-methylpropylsulfonic acid and their salts.

Any unsaturated polyalkylene oxide compound may be used. Examples include allyl polyethylene glycol, methallyl polyethylene glycol, polyethylene glycol acrylate, polyethylene glycol methacrylate, methoxy allyl polyethylene oxide, the corresponding polypropylene compounds, and the ether derivatives of all such compounds. Also, mixtures of polyethers formed from polyethylene oxide with other polyalkylene oxides, such as propylene or butylene oxide, may be used. The polyether chain may be capped, with an alkyl, aralkyl, sulfonate or phosphonate group, or a metal ion, or uncapped.

Mixtures of the various monomers may be used. Non-ionic monomers (such as acrylamide, methacrylamide and acrylonitrile) may also be present in the polymers. Terpolymers are preferred.

The polymers may be prepared by mixing the monomers preferably in the presence of a free-radical initiator. Any free-radical initiator may be used. Examples include peroxides, azo initiators and redox systems. The polymerization may also be initiated photochemically. The preferred catalysts are sodium persulfate and sodium metabisulfite.

The polymerization may be conducted by any of a variety of procedures, for example, in solution, suspension, bulk and emulsion.

The reaction temperature is not critical. The reaction will generally occur between 10 and 100 °C. The reaction, depending on the temperature, generally takes from 5 minutes to 12 hours. Measuring for residual monomer will verify when the reaction is complete.

The pH of the reaction mixture is not critical. The pH is generally in the range 3.0 to 9.0.

The polymers of the invention are used in a minimum dosage of 0.1 ppm, preferably 0.1 to 100 ppm, particularly 0.1 to 25 ppm.

Polymers of the invention have surprisingly been found effective as scale inhibitors alone and in the presence of hydroxyethylidene diphosphonic acid and other scale control agents. They may be used in conjunction with other corrosion inhibitors such as PO_4^{-3} .

5 The following Examples illustrate the present invention and compare it with prior art. All parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

EXAMPLES

10 The following abbreviations are used in the examples and are defined as indicated:

AA is acrylic acid,

AMP5 is 2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, and

Allyl PEG is $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ and

15 Methoxy Allyl PEG is $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, where n is 5 to 10, particularly 7 in Allyl PEG.

Polymerization

Synthesis of Allyl Ether of Methoxy Polyethylene Glycol

20 Methoxy PEG (Carbowax 350) was reacted with an excess of allyl bromide (added slowly) in the presence of sodium hydroxide. The unreacted allyl bromide and water were then distilled off at a reduced pressure. NaBr was precipitated and filtered off. The monomer solution was diluted with methanol, then neutralized with concentrated HCl. Methanol and water were removed by rotary evaporation at 70 °C. A clear light-brown solution was obtained after filtration. The resultant allyl ether structure of the product was confirmed by IR and NMR. An equimolar concentration of methoxy group and alkyl group was observed.

25

34
33

0184894

Synthesis of Polymers

Methoxy allyl PEG and water were added in the reactor as a heel and heated to 80°C. A 38% sodium acrylate solution and an ammonium persulfate (APS) solution and a sodium metabisulfite solution were fed in over 2 hours. The final polymer solution had 30% solids. For the preparation of AA/AMPS/Methoxy Allyl PEG terpolymer, the only modification was to add NaAMPS solution into the monomer mix and feed it in.

Intrinsic viscosities were measured in 1 M NaCl in a size 75 Cannon Ubbelohde capillary viscometer. Measurements at 2.0, 1.0, and 0.5 g/dl were taken. The Huggins equation was used to determine the intrinsic viscosity.

Composition (Wt. %)

20	Exam- ples	AA	AMPS	Methoxy Allyl PEG	Initiator	Amount of Initiator
	1	58	0	42	APS	2.5%
	2	60	0	40	APS/SMBS	2.7%/4.0%
25	3	60	10	30	APS/SMBS	2.4%/3.6%
	4	60	20	20	APS/SMBS	2.0%/2.0%

APS: Ammonium Persulfate
SMBS: Sodium Metabisulfite

30

7

Calcium Carbonate Inhibition

Calcium carbonate stabilization was determined by adding a given concentration of the polymers of the invention to a solution containing 200 mg/l Ca^{+2} (as CaCl_2), 600 mg/l HCO_3^{-1} (as NaHCO_3) at pH 8.0 ± 0.1 . The solution was stored in a stagnant flask for 24 hours at 60°C (140°F). Poor performing samples allow a precipitate of CaCO_3 to form. To remove these 'solids' the solution is filtered through a $2.5 \mu\text{m}$ filter. The inhibitor effectiveness under these conditions is obtained by determination of the soluble calcium content of the test solutions using the Schwarzenbach titration method (EDTA, chrome black T indicator).

The soluble calcium ion concentration in the absence of inhibitor is equivalent to 0% scale inhibition. The percent inhibition for a given test is determined by:

$$\frac{V_e - V_o}{V_t - V_o} \times 100 = \% \text{ inhibition}$$

V_o = the Schwarzenbach titration volume with no inhibitor present (control)

V_t = the Schwarzenbach titration volume when no precipitation occurs

V_e = the experimental Schwarzenbach titration volume when inhibitors are present in the test solution

Calcium Phosphate Inhibition

Calcium phosphate stabilization was determined by adding a given concentration of the polymer of the invention to a solution containing 200 mg/l Ca^{+2} (as CaCl_2) and 9 mg/l PO_4^{-3} (as Na_2HPO_4). The solution is buffered at pH 8.5 by adding a 16:1 solution of NaHCO_3 : Na_2CO_3 . This solution was stored for 24 hours at 60°C (140°F). Poor performing samples allow CaPO_4 precipitation to occur so the stored solutions are filtered through 2.5µm filter paper to remove 'solids'. The inhibitor effectiveness under these conditions is obtained by determination of the soluble phosphate content of the test solution using a photometric method (ascorbic acid as indicator). The range of the test is about 0 to 1.6 mg/l phosphate when the color is measured in a 1-inch cell at a wavelength of 880 nm. Higher levels can be determined by: 1) diluting the sample; 2) measuring the test color in a smaller tube or cell; and/or 3) making the color measurement at 625 nm. The percent inhibition for a given test is determined by:

$$\frac{(\text{mg/l PO}_4 \text{ in inhibitor treated flask}) - (\text{mg/l PO}_4 \text{ in control flask})}{(\text{mg/l PO}_4 \text{ theoretical (9 mg/l)}) - (\text{mg/l PO}_4 \text{ in control flask})} \times 100 = \% \text{ inhibition}$$

30

TABLE I

							<u>CaCO₃ *</u>		<u>CaPO₄ **</u>			
<u>Composition (Wt. %)</u>												
Examp-	Methoxy			Amount								
nos	AA	ANPS	Allyl PSE	Initiator	Initiator	(dl/g)	1 ppm	2 ppm	4 ppm	8 ppm	10 ppm	12 ppm
1	58	0	42	APS	2.5%	0.85	--	--	--	3	9	23
2	60	0	40	APS/SMBS	2.7%/4.0%	0.2	95	100	100	--	--	35
3	60	10	30	APS/SMBS	2.4%/3.6%	0.1	77	88	100	19	89	96
4	60	20	20	APS/SMBS	2.0%/2.0%	0.09	50	90	100	94	100	--

* CaCO₃ Test 200 mg/l Ca⁺⁺ pH = 8.0 60°C 24 Hours

**Ca/PO₄ Test 200 mg/l Ca⁺⁺ 9 mg/l PO₄⁻³ pH = 8.5 60°C 24 Hours

APS Ammonium Persulfate
SMBS Sodium Metabisulfite

0184894

The tendency of the polymer to prevent coagulation and precipitation of iron oxide in the presence of calcium ion was tested. The results are summarized in Table II.

TABLE II

Iron Oxide Dispersion in Ca^{+2} (pH 8.2, 5 mg/l iron oxide, 5 mg/l polymer)		
<u>Example</u> <u>Polymer</u>		<u>Max. Ca^{+2} level before coagulation</u>
5	AA/Methoxy AllylPEG 60/40	5 mmoles
6	AA/AMPS 60/40	100 mmoles
15	7 AA/AMPS/Methoxy AllylPEG 60/20/20	400 mmoles

Preparation of Amorphous Iron Oxide

Fresh X-ray amorphous iron oxide was prepared by the addition of NaOH to FeCl_3 solution at an OH:Fe ratio of 4:1 and left overnight (19 hours) at 40°C. The resulting iron oxide particles was reported to be approximately 6 nm. The amorphous iron oxide thus formed is diluted with a testing solution to give desired level of iron oxide usually 5 mg/l.

Dispersion Testing

100 cc of cooling water standard (CWS) or given Ca^{++} ion concentrations containing 5 mg/l iron oxide was used for testing colloids and 5 mg/l polymer (on a solid basis) was added. The pH of these solutions was 8.0-9.0. The solutions were kept in 70°C water bath for 24 hours. An aliquot portion of supernatant was taken at 24 or 72 hours and transmission at 415 nm was measured.

11

CLAIMS

1. A method of inhibiting corrosion and the formation and deposition of scale and iron oxide in aqueous systems, comprises adding to the system at least 0.1 ppm of a water-soluble polymer having an intrinsic viscosity of 0.05 to 2.5 dl/g, prepared from:
 - (a) 35 to 90% by weight of an unsaturated carboxylic acid or its salt; and
 - (b) 5 to 40% by weight of an unsaturated sulfonic acid or its salt; and
 - (c) 5 to 40% by weight of an unsaturated polyalkylene oxide compound.
2. A method as claimed in Claim 1, in which the polymer is prepared from:
 - (a) 50 to 70% by weight of the unsaturated carboxylic acid or its salt;
 - (b) 10 to 40% by weight of the unsaturated sulfonic acid or its salt; and
 - (c) 10 to 30% by weight of the unsaturated polyalkylene oxide compound.
3. A method as claimed in Claim 1 or 2, in which the polymer has an intrinsic viscosity of 0.05 to 0.5 dl/g.
4. A method as claimed in any preceding claim, in which from 0.1 to 100 ppm of polymer is added.
5. A method as claimed in Claim 1, in which
 - (a) the carboxylic compound is acrylic acid, methacrylic acid, α -halo acrylic acid, itaconic acid, vinyl acetic acid, alkyl acetic acid, β -carboxyethyl acrylate, fumaric acid, or maleic acid, or a salt of such an acid;
 - (b) the sulfonic compound is 2-acrylamido-2-methyl propyl sulfonic acid, allyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid or vinyl sulfonic acid or a salt of such a compound; and
 - (c) the polyalkylene oxide compound is allyl polyalkyl glycol, methallyl polyalkyl glycol, polyalkylene glycol acrylate, polyalkylene glycol methacrylate or methoxy allyl polyalkylene oxide or an ether derivative of such a compound.

40
36

0184894



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application number

EP 85 30 6894

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.4)
X	EP-A-O 003 235 (BASF) * Claim 1; page 12, example 8 *	7,8	C 02 F 5/10 C 02 F 5/12 C 23 F 11/173 C 08 F 820/06 C 08 F 222/02
X	FR-A-2 497 514 (SHOWA DENKO K.K.) * Claims 1-3; page 4, line 5 - page 5, line 11 *	7	
A	US-A-3 898 037 (K.R. LANGE) * Claims 1-3; column 3, line 66 - column 4, line 44 *	1-6	
A	EP-A-O 123 108 (KAO CORP.) * Claims 1,2,5,6 *		
A	DE-A-2 123 732 (BASF) * Claims 1,3; page 6, line 29 *	7	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.4)
E	EP-A-O 133 210 (B.F. GOODRICH) * Claim 1 *	1-5,7	C 02 F 5/00 C 23 F 11/00 C 08 F 220/00
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 22-01-1986	Examiner TORFS F.M.G.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date O : document cited in the application L : document cited for other reasons A : member of the same patent family, corresponding document	

EPO Form 1503 (03/82)

6. A method as claimed in Claim 5, in which the carboxylic compound is acrylic acid or methacrylic acid or one of their salts, the sulfonic compound is 2-acrylamido-2-methyl propyl sulfonic acid, 2-methacrylamido-2-methylpropylsulfonic acid or one of their salts, and the polyethylene oxide compound is allyl polyethylene glycol or methallyl polyethylene glycol.
7. A water soluble polymer having an intrinsic viscosity of 0.05 to 2.5 dl/g prepared from:
- (a) 35 to 90% by weight of an unsaturated carboxylic compound that is acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, a salt of such an acid or a mixture of two or more such compounds;
 - (b) 5 to 40% by weight of an unsaturated sulfonic compound that is 2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, 2-methacrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, methallylsulfonic acid, allylsulfonic acid, vinylsulfonic acid, styrenesulfonic acid; a salt of such an acid or a mixture of two or more such compounds; and
 - (c) 5 to 40% by weight of an unsaturated polyalkylene oxide compound.
8. A polymer as claimed in Claim 7, in which the unsaturated carboxylic compound and unsaturated sulfonic compound are as defined in Claim 6.
9. A polymer as claimed in Claim 7, prepared from 50 to 70% by weight of acrylic acid or its salt; 10 to 40% by weight of 2-acrylamido-2-methyl propyl sulfonic acid and 10 to 30% by weight of allyl methoxy polyethylene glycol.
10. A polymer as claimed in any one of Claims 7 to 9 having an intrinsic viscosity of 0.05 to 0.5 dl/g.

49
39

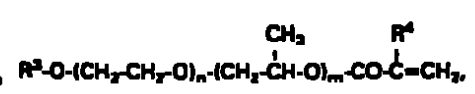
⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 78101795.9
⑱ Anmeldetag: 21.12.78
⑳ Int. Cl.²: C 08 F 220/28
C 08 F 220/34, C 08 F 220/04
C 08 F 220/58, C 08 F 228/02
C 08 L 33/14

⑲ Priorität: 24.12.77 DE 2758122	⑴ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38 D-6700 Ludwigshafen(DE)
⑳ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.08.79 Patentblatt 79/18	⑵ Erfinder: Becker, Ernst, Dr. Fichtastrasse 18 D-6700 Ludwigshafen(DE)
㉑ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB NL SE	⑶ Erfinder: Geethaar, Hans Joachim, Dr. Max-Slevogt-Strasse 7 D-6710 Frankenthal(DE)
	⑷ Erfinder: Ley, Gregor, Dr. In den Tranktsuecken D-6719 Wattenheim(DE)
	⑸ Erfinder: Schlottarbeck, Dietrich, Dr. Mahrer Strasse 38 D-6703 Limburgerhof(DE)

㉒ **Wasserlösliche Copolymerisate auf der Basis von hydrophilen äthylenisch ungesättigten Monomeren; Verfahren zur Herstellung dieser Copolymerisate und ihre Verwendung.**

㉓ Die Erfindung betrifft wasserlösliche Copolymerisate, die aus (a) 80 bis 2 Gew.% einer äthylenisch ungesättigten C₇- bis C₉-Carbonsäure, Acrylamidodimethylpropensulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphorsäure oder eines Dialkylaminoalkyl(meth)acrylesters oder Mischungen der genannten Monomeren und (b) 20 bis 98 Gew.% einer polymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Verbindung der Formel

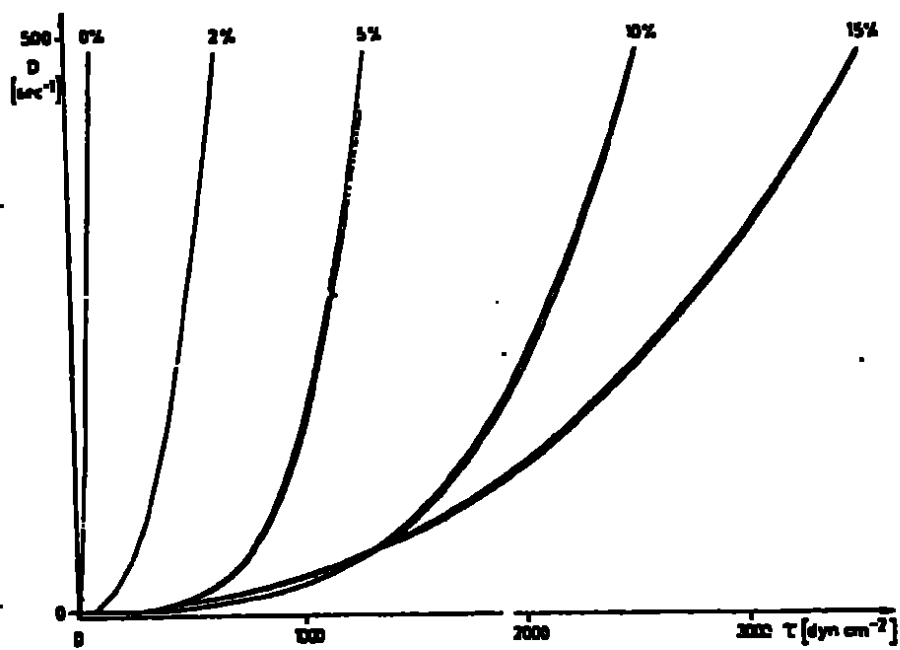


in der R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine gegebenenfalls C₁- bis C₁₂-alkylsubstituierte Phenylgruppe, R⁴ = H oder -CH₃, n = 2 bis 100 und m = 0 bis 50 bedeuten, als charakteristischen Monomeren aufgebaut sind, und die Verwendung der Copolymerisate als Zusatz zu wässrigen Polymerlösungen, Dispersionen der daraus hergestellten Zubereitungen, wie Farben, Streichmassen, Dichtungs- und Klebemittel.

EP 0 003 235 A1

-/- . .

15



BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BASF Aktiengesellschaft

0003235

O.Z. 0050/032968

Wasserlösliche Copolymerisate auf der Basis von
hydrophilen Äthylenisch ungesättigten Monomeren
und Verwendung der Copolymerisate

- 5 Die Erfindung betrifft wasserlösliche Copolymerisate auf der Basis von hydrophilen Äthylenisch ungesättigten Monomeren.

- 10 Aus der DE-OS 24 54 971 sind Copolymerisate bekannt, die im wesentlichen aus Einheiten von Polyäthylenglykolacrylat oder -methacrylat und Methylacrylat bestehen; sie dürfen jedoch keine ionisierbaren Comonomeren enthalten. Diese Copolymerisate enthalten somit einen hydrophilen und einen lipophilen Teil. Sie werden als Verdickungsmittel für
15 Anstrichdispersionen verwendet.

Aufgabe der Erfindung ist es, Copolymerisate aus ionisierbaren hydrophilen Monomeren zur Verfügung zu stellen.

- 20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch wasserlösliche Copolymerisate, die aus

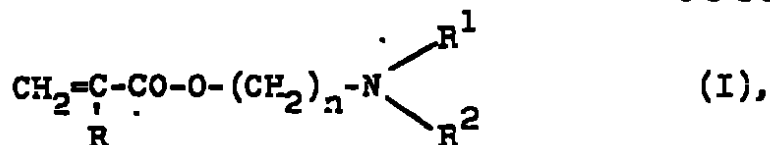
- 25 (a) 80 bis 2 Gew.-% einer Äthylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäure, Acrylamidodimethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphorsäure oder eines Esters der Formel

Ks/Fe

L

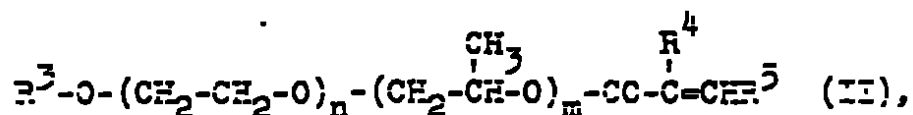
157

0003235



5 in der R = H, -CH₃, n = 1 bis 4 und R¹, R² = Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, oder Mischungen der genannten Monomeren und

10 (b) 20 bis 98 Gew.-% einer polymerisierbaren Äthylenisch ungesättigten Verbindung der Formel

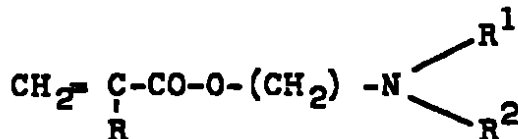


15 in der R³ = eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine gegebenenfalls C₁- bis C₁₂-alkylsubstituierte Phenylgruppe, R⁴ = H oder -CH₃, R⁵ = H, n = 2 bis 100 und m = 0 bis 50, bedeuten,

20 als charakteristischen Monomeren aufgebaut sind.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Copolymerisate vereinigen in bislang unbekannter Weise die Eigenschaften von fast idealen Dispergiermitteln und ausgezeichneten Verdickern in einer Substanz. Sie werden vor allem als Zusatz zu wässrigen Polymerisatlösungen, Dispersionen oder daraus hergestellter Zubereitungen verwendet.

30 Geeignete Monomere der Gruppe (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Acrylamidodimethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphorsäure sowie basische Acrylate oder Methacrylate der Formel



35

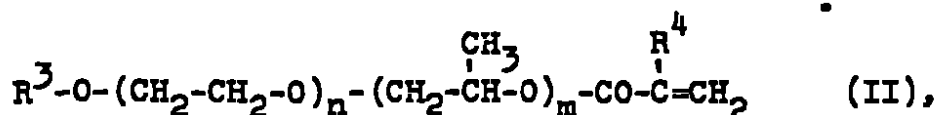
0003235

In der $R = H, -CH_3, n = 1$ bis 4 und $R^1, R^2 =$ gesättigte Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

Geeignete basische Acrylate oder Metacrylate sind beispielsweise Dimethylaminomethylacrylat oder -methacrylat, Dimethylaminoäthylacrylat oder -methacrylat, Diäthylaminoäthylacrylat oder -methacrylat, Diäthylaminopropylacrylat oder -methacrylat und Dimethylaminopropylacrylat oder -methacrylat. Die genannten Verbindungen können allein oder in Mischung bei der Copolymerisation eingesetzt werden. In Betracht kommen z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Acrylsäure und Vinylphosphorsäure, Acrylsäure und Acrylamidodimethylpropansulfonsäure, Methacrylsäure und Vinylsulfonsäure sowie Methacrylsäure und Dimethylaminoäthylmethacrylat, Acrylsäure und Diäthylaminoäthylacrylat, Acrylsäure und Diäthylaminopropylacrylat sowie Mischungen aus Dimethylaminoäthylacrylat und Diäthylaminoäthylmethacrylat, Dimethylaminoäthylacrylat und Dimethylaminopropylacrylat. Die Monomeren der Gruppe (a) sind zu 80 bis 2, vorzugsweise zu 10 bis 70 Gew.-% am Aufbau der erfindungsgemäßen Copolymerisate beteiligt.

Die Monomeren der Gruppe (b) sind polymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel

25



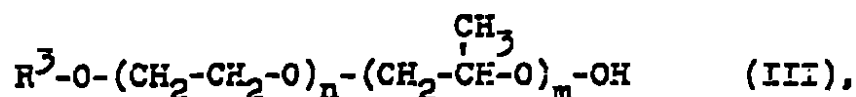
in der R^3 ein gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine gegebenenfalls C_1 - bis C_{12} -alkylsubstituierte Phenylgruppe, $R^4 = H$ oder $-CH_3$, $n = 2$ bis 100, vorzugsweise 25 bis 90 und $m = 0$ bis 50, vorzugsweise 0 bis 20 ist. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten 20 bis 98 Gew.-% mindestens eines Monomeren der Gruppe (b).

19

0003235

Diese Verbindungen können auch als polymerisierbare, nicht-ionische Emulgatoren angesprochen werden. Man erhält sie beispielsweise durch Veresterung von Verbindungen der Formel

5



wobei R^3 , n und m die in Formel II angegebene Bedeutung haben, mit Acrylsäure oder Metacrylsäure oder durch Umesterung von Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure, die sich von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ableiten. Die Verbindungen der Formel III erhält man durch Umsetzung von Alkoholen oder Phenolen mit Äthylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid. Verbindungen dieser Art sind im Handel erhältlich. Sie werden für den Einsatz als Emulgatoren empfohlen.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können als Monomer (c) bis zu 50 Gew.-% mindestens eines anderen Äthylenisch ungesättigten, mit den Monomeren der Gruppe (a) und (b) copolymerisierbaren anderen Monomeren einpolymerisiert enthalten. Geeignete Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Ester, Amide und Nitrile von Äthylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Methacrylsäureäthylester, Acrylsäurebutylester, Laurylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Maleinsäuremono- oder -di-butylester, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Monomeren (c) bilden, wenn sie für sich alleine polymerisiert werden, wasserunlösliche Homopolymerisate. Die Verwendung derartiger Comonomerer sind durch die Forderung nach Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate sowie durch die bei höheren Gehalten an diesen Monomeren zu beobachtenden Verschlechterung der Eigenschaften als Verdicker und Dispergiermittel Grenzen gesetzt.

20

0003235

Zumindest die Salzform der erfindungsgemäßen Copolymerisate ist in Wasser löslich. Sofern als Monomere der Komponente (a) Säuren eingesetzt werden, verwendet man zur Neutralisierung der Copolymerisate Alkalilaugen, Ammoniak oder Amine.

- 5 Sofern als Monomere der Gruppe (a) basische Acrylate der allgemeinen Formel I verwendet werden, erfolgt eine Neutralisierung des Copolymerisates mit Hilfe anorganischer Säuren, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

10

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden hergestellt, indem man die Monomeren der Gruppen (a), (b) und gegebenenfalls (c) in wässriger Lösung, in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel oder in Mischungen aus

- 15 beiden mit Hilfe radikalischer Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert. Als organische Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind, kommen z.B. ein- oder mehrwertige Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Ätheralkohole, Ketone, wie Aceton oder Methyläthylketon und Äther, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran in Betracht. Diese organischen Lösungsmittel haben die Aufgabe, die Löslichkeit der Monomeren im Polymerisationsmedium zu vermitteln, die Viskosität der Polymerisationslösungen nicht zu stark ansteigen zu lassen und die Polymerisate auch in der nicht neutralisierten Form in Lösung zu halten. Durch die Verwendung der organischen Hilfslösungsmittel ist es außerdem möglich, auch diejenigen Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, die in Wasser schwer löslich sind, beispielsweise
- 20 Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril, Perester, Peroxide und Hydroperoxide. Die Polymerisation kann mit allen üblichen radikalischen Polymerisationsinitiatoren durchgeführt werden. Zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts der Copolymeren können bei der Polymerisation die üblichen "Regler" verwendet werden.

35

21

0003235

Die Auswahl eines bestimmten Hilfslösemittels hat auch einen Einfluß auf das Molekulargewicht der erhaltenen Copolymerisate. Führt man beispielsweise die Polymerisation in Mischungen aus Wasser und Isopropanol durch, so stellt man fest, daß der K-Wert der Copolymerisate bei gleicher Bruttozusammensetzung mit steigendem Gehalt an Isopropanol im Lösungsmittelgemisch fällt.

Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, unter Normaldruck sowie auch unter verminderten, wie auch unter erhöhtem Druck vorgenommen werden. Die Polymerisationstemperaturen liegen in dem Bereich von 0 bis 150°C. Im allgemeinen polymerisiert man in einem Temperaturbereich von 20 bis 100°C. Der K-Wert der erfindungsgemäßen Copolymerisate beträgt 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 40 (gemessen in Dinethylformamid bei einer Temperatur von 20°C und einer Konzentration von 3 %).

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden beispielsweise als Verdickungsmittel für Polymerisatdispersionen verwendet. Sie erhöhen insbesondere die Viskosität der Dispersionen im Bereich mittlerer Schergeschwindigkeiten (Bereich > 5 und $< 500 \text{ sec}^{-1}$) ohne dabei Fließgrenzen hervorzurufen. Diese Eigenschaft ist besonders interessant, weil übliche Verdicker hohe Fließgrenzen aufbauen, vor allem in Kombinationen mit feinteiligen Dispersionen. Aus diesem Grunde tritt bei den bekannten Mischungen aus Dispersionen und Verdickungsmitteln das sogenannte "stockige" Fließen auf. Die bekannten Systeme weisen daher einen schlechten Verlauf auf, d.h. die auf Basis dieser Systeme hergestellten Farben weisen eine mangelnde Egalisierung von Pinselstrichen und anderen Schichtdickeunterschieden im Anstrich auf.

35

0003235

48
41

Neben den guten Eigenschaften der Copolymerisate als Verdicker für wäßrige Polymerisattdispersionen besitzen die erfindungsgemäßen Copolymerisate ganz ausgezeichnete Dispergiermitteleigenschaften für Pigmente und Füllstoffe, die zur Herstellung von Anstrichen und Beschichtungen auf Basis wäßriger Polymerisattdispersionen verwendet werden. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Copolymerisate gelingt es, Dispersionsglanzfarben auf Basis von Titandioxidpigmenten und feinteiligen Polymerisattdispersionen mit Pigmentvolumenkonzentrationen (PVK) ~ 20 und Glanzgraden (gemessen nach Gardener oder mit Reflektometern nach DIN 67 630) $G(\lambda, 20^{\circ}\text{C}) \geq 40\%$ herzustellen. Mit Hilfe dieser Copolymerisate erhält man gut deckende, hochglänzende Dispersionsfarben im Sinne der Norm gemäß DIN 53 778, Blatt 1, auf Basis von Titandioxidpigmenten. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können außerdem als Dispergiermittel und Verdickungsmittel bei der Herstellung von Papierstreichmassen verwendet werden. Für den Zusatz der erfindungsgemäßen Copolymerisate zu wäßrigen Polymerisattdispersionen oder Polymerisatlösungen verwendet man 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 % des Copolymerisates.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiel näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932), in 3 %igen Dimethylformamidlösungen bei 20°C bestimmt; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$.

0003235

Herstellung eines Monomeren der Formel



- 5 In einem 2 l 3-Halsrundkolben mit Heizbad, Kühler und einer Vorrichtung zum Wasserauskreisen werden 1 069 g eines Reaktionsproduktes aus Stearylalkohol und Äthylenoxid im Molverhältnis 1 : 80 und 600 g Toluol vorgelegt und bei ca. 60°C gelöst. Dann werden 22,3 g Acrylsäure und 5,67 g
- 10 96 %ige Schwefelsäure zugegeben. Man erhitzt den Kolbeninhalt für die Dauer von ca. 4 Stunden auf 122 bis 126°C und kreist aus dem bei 112 bis 114°C übergehenden Toluol-Wasser-Gemisch das Reaktionswasser aus. Man kühlt die Mischung anschließend auf ca. 70°C, gibt 12 g Soda in 50 g
- 15 Wasser zu, schüttelt gründlich und kreist das zugesetzte Wasser wie oben aus. Man kühlt erneut auf ca. 70°C, nutscht die anorganischen Salze ab und zieht das Toluol bei einem Vakuum von 30 bis 5 mm und einer Innentemperatur von maximal 60° ab. Man erhält ca. 900 g eines bräunlich-gelben
- 20 in Methanol klar löslichen Rohproduktes mit einem Erweichungspunkt von ca. 50°, einer Säurezahl von ca. 0,25 und einer Esterzahl von 94,5 %, entsprechend einer Ausbeute von ca. 80 % der Theorie.

25 Beispiel 1Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymerisats

- 30 In einem Polymerisationsgefäß, das mit einem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Stickstoffeinleitung und -auslaß versehen ist und in ein Wasserbad eintaucht, werden 280 Teile einer Verbindung der Formel



35

24

0003235

140 Teile Methacrylsäure, 630 Teile Isopropanol und 630 Teile Wasser vorgelegt. Die Mischung wird gerührt und auf eine Temperatur von etwa 50°C erwärmt, wobei man eine klare Lösung erhält. Dann fügt man 14 Teile Azobisisobutyronitril zu und erhitzt die Mischung 3 Stunden lang zum Sieden. Danach läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen und erhält eine klare gelbliche Polymerisatlösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 25 %. Das wasserlösliche Copolymerisat hat einen K-Wert von 30.

10

Wenn man die Polymerlösung mit Hilfe einer 250 µm Rakel auf Glas aufträgt und trocknet, so erhält man einen klaren hochglänzenden Film geringer Klebrigkeit. Der Film kann bei längerer Lagerung ganz oder teilweise opak werden, weil sich sphärolitartige Strukturen mit Durchmessern bis zu mehreren Millimetern bilden.

15

Die Viskosität wäßriger Lösungen steigt bei Zusatz von Alkali an.

20

Herstellung einer Dispersionsglanzfarbe

Um eine Dispersionsglanzfarbe herzustellen, reibt man 80 Teile eines handelsüblichen Titandioxidpigments mit 40 Teilen der oben beschriebenen 25 %igen wäßrigen Copolymerisatlösung und 40 Teilen eines Gemisches aus Isopropanol und Wasser (Gewichtsverhältnis 1 : 1) in einem Dissolver und läßt die Mischung anschließend einmal durch eine Coruma-Mühle passieren. 15 Teile der erhaltenen Pigmentpaste werden dann mit 35 Teilen einer 50 %igen wäßrigen Dispersion eines Copolymerisats aus 50 Gew. % Styrol, 47,5 % Butylacrylat und 0,5 % Acrylsäure und 5 Teilen Wasser zu einer Dispersionsfarbe verarbeitet. Man erhält eine gut fließende Dispersionsfarbe mit einer Pigmentvolumenkonzentration von etwa 10. Der Glanz eines Rakel-

35

25

0003235

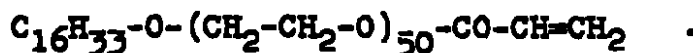
strichs von 250 μ m Spalthöhe auf Glas liefert bei
G ($\angle 20^\circ$) $\simeq 70$. Ein analog hergestelltes Muster mit
Pigmentvolumenkonzentration ≈ 20 ergab G ($\angle 20^\circ$) $\simeq 42$.

5 Prüfung der Verdickungswirkung

Um die Verdickungswirkung des oben beschriebenen erfindungsgemäßen Copolymerisats zu prüfen, werden zu einer
45 μ igen Dispersion eines Copolymerisates aus 54,5 % Me-
10 thylmethacrylat, 43,5 % Äthylhexylacrylat und 2,0 % N-Me-
thylolmethacrylamid unterschiedliche Mengen des oben be-
schriebenen wasserlöslichen Copolymerisats zugesetzt. Und
zwar betragen diese Mengen, jeweils bezogen auf festes Co-
polymerisat, 2,5, 10 und 15 Gew.%. Die Mischungen werden
15 dann jeweils auf einen pH-Wert in dem Bereich von 8 bis 9
eingestellt. Dann werden die Fließkurven im Schergeschwin-
digkeitsbereich $D > 1 < 500 \text{ sec}^{-1}$ im Rheomat 30 aufgenom-
men. Wie die Figur 1 zeigt, erreicht man eine merkliche
Verdickung der Dispersion, ohne dabei nennenswerte Fließ-
20 grenzen aufzubauen. Auch die visuelle Beobachtung des
Fließens und des Verlaufs der verdickten Dispersionen
bestätigt, daß keine nennenswerten Fließgrenzen aufgebaut
werden. Die Viskosität bei einer Konzentration von 5 Gew.%
ergibt sich aus der Fließkurve ($\eta = \frac{\tau}{D}$) zu 1 000 mPa.s
25 bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch
30 als Monomer (a) 210 Teile Methacrylsäure und als Monomer
(b) 210 Teile einer Verbindung der Formel



35

26

0003235

Man erhält eine klare gelbliche Polymerisatlösung mit einem Feststoffgehalt von 25,2 %. Das Copolymerisat hat einen K-Wert von 36,3, es ist in Alkali löslich.

- 5 Die Verdickungswirkung wurde gemäß der Vorschrift von Beispiel 1 geprüft. Bei einer Konzentration von 5 Gew.-% beträgt die Viskosität ca. 8 500 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

Beispiel 3

10

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet aber als Monomer (b) 140 Teile Acrylsäureester eines mit 25 Mol/Mol Äthylenoxid umgesetzten Stearylalkohols und als Monomer (a) 280 Teile Methacrylsäure. Die klare rötlich-gelbe Polymer-

15 lösung hat einen Feststoffgehalt von 25,7 %, der K-Wert beträgt ca. 31. Die Prüfung der Verdickungswirkung ergab unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 eine Viskosität von ca. 12 500 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

20 Beispiel 4

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet aber als Monomer (b) 140 Teile des Acrylsäureesters eines Talgfettalkohols, umgesetzt mit ca. 15 Mol/Mol Äthylenoxid und

25 als Monomer (a) 280 Teile Methacrylsäure. Die rötlich-gelbe Polymerisatlösung hat einen Feststoffgehalt von 26 %. Der K-Wert des Polymerisats beträgt 38,5. Die Prüfung der Verdickungswirkung ergab unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen eine Viskosität von ca. 11 600 mPa.s bei

30 $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

35

27

0003235

Beispiel 5

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet aber
als Monomer (b) eine Mischung aus 110 Teilen des Acryl-
5 säureesters aus Beispiel 1 und 168 Teile des Acrylsäure-
esters aus Beispiel 2 sowie als Monomer (a) 142 Teile
Methacrylsäure. Der Feststoffgehalt der Polymerlösung
betrug 24,3 %, der K-Wert des Polymerisats 34,4. Die
Viskosität bei der Verdickerprüfung gemäß Beispiel 1 lag
10 bei ca. 10 000 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

Beispiel 6

Man verfährt wie in Beispiel 2 angegeben, verwendet jedoch
15 statt der Methacrylsäure die gleiche Menge Acrylsäure.
Man erhält eine gelblich-braune Polymerisatlösung vom
Feststoffgehalt 24,7 %; der K-Wert liegt bei 32,5. Die
Verdickerprüfung gemäß Beispiel 1 gab eine Viskosität
von 4 200 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

20

Beispiel 7

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet aber
236 Teile des Acrylesters aus Beispiel 1 und als Monomer
25 (a) eine Mischung aus 104 Teilen Methacrylsäure und 80 Teil-
len Acrylsäure. Die entstandene Polymerisatlösung hat
einen Feststoffgehalt von ca. 26 %; der K-Wert liegt bei
37,1. Die Verdickerprüfung gemäß Beispiel 1 ergab eine
Viskosität von ca. 6 000 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

30

Beispiel 8

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet aber
278 Teile des Esters aus Beispiel 1 und als Monomer (a)
35 eine Mischung aus 84 Teilen Methacrylsäure und 58 Teilen

28

0003235

Acrylamidopropansulfonsäure. Die entstandene Polymerisat-
lösung hat einen Feststoffgehalt von 25,7 %; das Polymeri-
sat besitzt einen K-Wert von 34,8. Bei der Verdickerprü-
fung gemäß Beispiel 1 ergab sich eine Viskosität von
5 ca. 3 400 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

Beispiel 9

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet aber
10 280 Teile des Esters aus Beispiel 2 und als Monomer (a)
eine Mischung aus 140 Teilen Methacrylsäure und 390 Teil-
len Dimethylaminoäthylmethacrylat. Die entstandene Poly-
merisatlösung hat einen Feststoffgehalt von ca. 37 %, der
K-Wert des Polymeren liegt bei 25,5. Die Verdickerprüfung
15 gemäß Beispiel 1 ergab eine Viskosität von ca. 4 000 mPa.s
bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

Beispiel 10

Man verfährt wie bei Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch
20 190 Teile des Esters aus Beispiel 1, als Monomer (a) 142
Teile Methacrylsäure und als Monomer (c) 88 Teile Methyl-
acrylat. Der Feststoffgehalt der Polymerisatlösung beträgt
26,3 %; der K-Wert 37,0. Die Verdickerprüfung gemäß Beispiel
25 1 ergab eine Viskosität von ca. 5500 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

Beispiel 11

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch
30 210 Teile des Esters aus Beispiel 1, als Monomer (a) 142
Teile Methacrylsäure und als Monomer (c) 68 Teile Hydroxy-
propylacrylat. Die Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt
von 26,2 %; der K-Wert des Polymeren betrug 35,2. Die Ver-
dickerprüfung gemäß Beispiel 1 ergab eine Viskosität von
35 5 200 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

29

0003235

Beispiel 12

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet aber
252 Teile des Esters aus Beispiel 1, als Monomer (a) 142
5 Teile Methacrylsäure und als Monomer (c) 26 Teile Lauryl-
acrylat. Die entstandene Polymerlösung hat einen Feststoff-
gehalt von 26,2 %; der K-Wert des Polymeren liegt bei 33,3.
Die Verdickerprüfung gemäß Beispiel 1 ergab eine Viskosi-
tät von 4 350 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

10

Beispiel 13

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch
als Lösemittel eine Mischung von 756 Teilen Propylenglykol
15 und 504 Teilen Wasser. Der Feststoffgehalt der Polymerlö-
sung betrug 24,8 %; der K-Wert des Polymeren 41,6. Die
Verdickerprüfung gemäß Beispiel 1 ergab eine Viskosität
von 4 750 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

20 Beispiel 14

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, verwendet aber
als Lösemittel eine Mischung aus je 420 Teilen Isopropanol,
Propylenglykol und Wasser. Die Polymerlösung hat einen
25 Feststoffgehalt von 29,5 %; der K-Wert betrug 36,0. Die
Viskosität bei der Verdickerprüfung gemäß Beispiel 1
war ca. 7 000 mPa.s bei $D = 100 \text{ sec}^{-1}$.

30

35

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003235

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 1795

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	FR - A - 1 383 360 (BAYER)		C 08 F 220/28 220/34 220/04 220/58 228/02
A	US - A - 3 719 647 (F.E. HARDY)		C 08 L 33/14
A	FR - A - 1 243 410 (BASF)		
A	FR - A - 2 007 379 (TOYO RAYON CO)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 F 220/26- 220/28 220/34 220/06 228/00- 228/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument I: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	27-03-1974	CAUWENBERG	

BPA form 1883.1 08.78

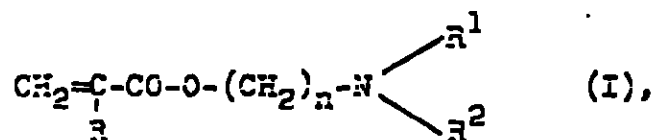
0003235

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Copolymerisate, die aus

- 5 (a) 80 bis 2 Gew.-% einer Äthylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäure, Acrylamidodimethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphorsäure oder eines Esters der Formel

10

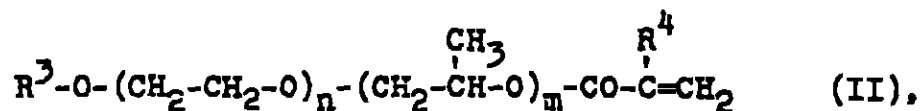


15

in der R = H, -CH₃, n = 1 bis 4 und R¹, R² = Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, oder Mischungen der genannten Monomeren und

20

- (b) 20 bis 98 Gew.-% einer polymerisierbaren Äthylenisch ungesättigten Verbindung der Formel



25

in der R³ = eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine gegebenenfalls C₁- bis C₁₂-alkylsubstituierte Phenylgruppe, R⁴ = H oder -CH₃, n = 2 bis 100 und m = 0 bis 50 bedeuten,

30

als charakteristischen Monomeren aufgebaut sind.

35

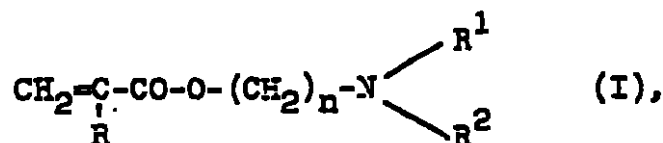
0003235

2. Wasserlösliche Copolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich

5 (c) bis zu 50 Gew.-% mindestens eines anderen Äthylenisch ungesättigten, mit (a) und (b) copolymerisierbaren Monomeren einpolymerisiert enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Copolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man

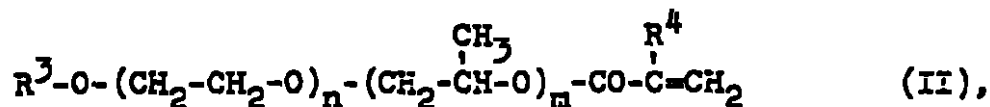
15 (a) 80 bis 2 Gew.-% einer Äthylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäure, Acrylamidodimethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphorsäure oder eines Esters der Formel



20

in der R = H, -CH₃, n = 1 bis 4 und R¹, R² = Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, oder Mischungen der genannten Monomeren und

25 (b) 20 bis 98 Gew.-% einer polymerisierbaren Äthylenisch ungesättigten Verbindung der Formel



30

in der R³ = eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine gegebenenfalls C₁- bis C₁₂-alkylsubstituierte Phenylgruppe, R⁴ = H oder -CH₃, n = 2 bis 100 und m = 0 bis 50, bedeuten,

35

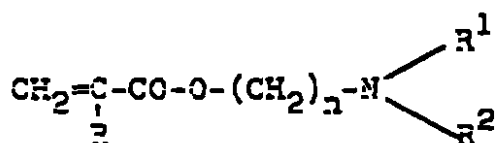
0003235

in wäßriger Lösung, in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel oder in Mischungen aus beiden mit Hilfe radikalischer Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert.

5

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Mischungen aus Acrylsäure oder Methacrylsäure und mindestens einer Verbindung der Formel

10



15

in der R = H, -CH₃, n = 2 oder 3, R¹, R² = C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeuten, eingesetzt.

20

5. Verwendung der wasserlöslichen Copolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Zusatz zu wäßrigen Polymerisationslösungen, Dispersionen oder daraus hergestellten Zubereitungen, wie Farben, Steichmassen, Dichtungs- und Klebemittel.

25

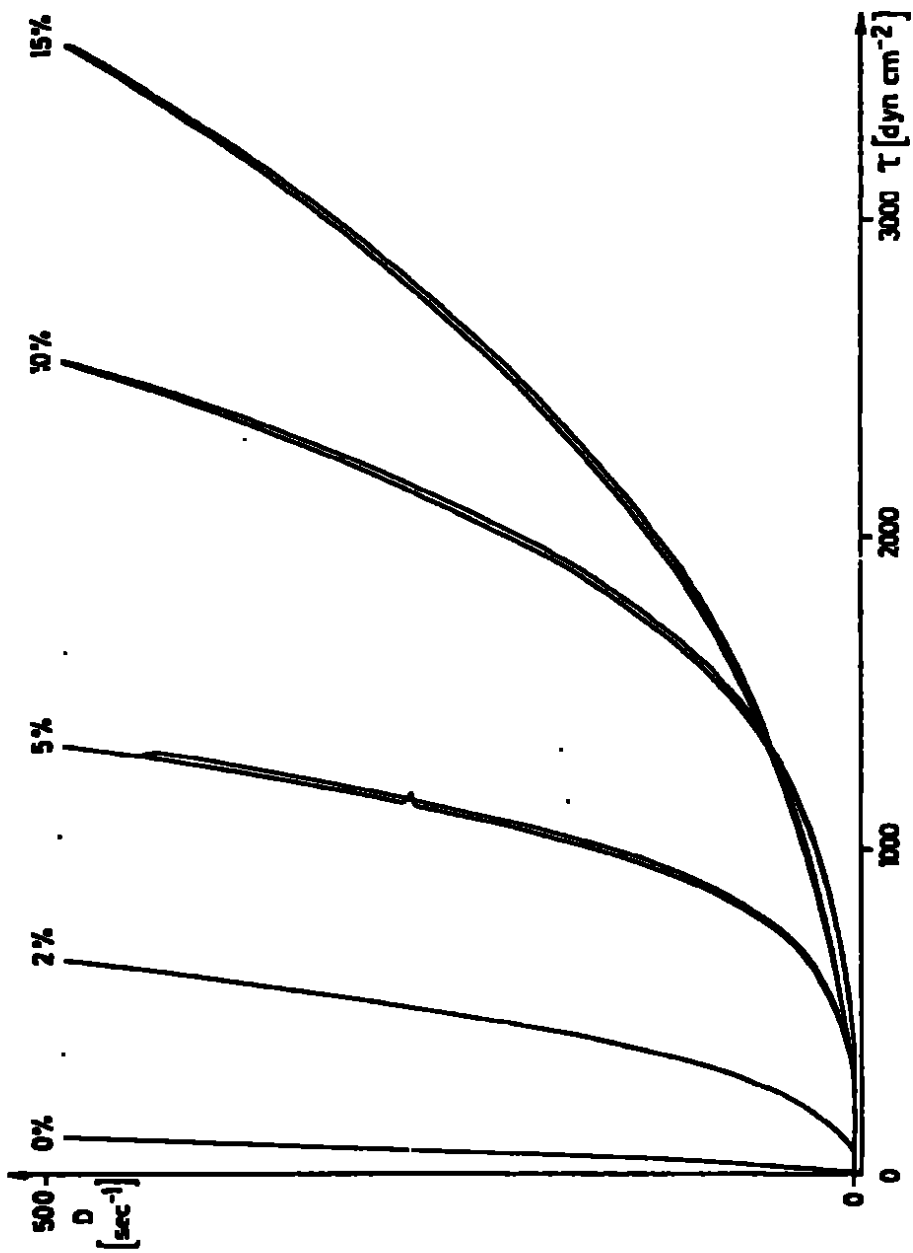
Zeichn.

30

35

34

0003235



0050/032968

12
 EUROPEAN PATENT APPLICATION

21 Application number: 80303694.6
 22 Date of filing: 20.10.80

51 Int. Cl.³: C 09 D 3/80
 C 09 D 3/81

30 Priority: 22.10.79 GB 7938556
 43 Date of publication of application:
 20.05.81 Bulletin 81/20
 54 Designated Contracting States:
 AT BE DE FR GB IT LU NL SE
 71 Applicant: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
 Imperial Chemical House Millbank
 London SW1P 3JF(GB)

71 Applicant: DULUX AUSTRALIA LTD
 1, Nicholson Street
 Melbourne Victoria, 3001(AU)
 72 Inventor: Bromley, Charles
 10 Elms Drive
 Bourne End Buckinghamshire(GB)
 72 Inventor: Greetz, Clive William
 792, Highbury Road
 Glen Waverley Victoria(AU)
 72 Inventor: Thompson, Morice William
 "Urishay" Highfield Lane Cox Green
 Maidenhead Berkshire(GB)
 74 Representative: Wood, Dennis John Cecil et al,
 Imperial Chemical Industries Limited Legal Department:
 Patents Thames House North Millbank
 London SW1P 4QG(GB)

54 Crosslinkable water-reducible coating compositions based on water-insoluble polymer microparticles in sterically stabilised dispersion.

57 A crosslinkable coating composition is described which is miscible in all proportions with water and consists of cross-linked water-insoluble polymer microparticles sterically stabilised in dispersion in a liquid blend of a water-soluble crosslinking agent and a water-soluble, non-volatile substance of molecular weight less than 1000 which can take part in the crosslinking reaction but does not dissolve or swell the polymer, the amounts of the crosslinking agent and of the water-soluble non-volatile substance being up to 30% and 40% respectively of the total weight of film-forming material.

EP 0 028 886 A1

COATING COMPOSITIONS

This invention relates to water-reducible crosslinkable coating compositions having improved application properties and a reduced potential to cause atmospheric pollution on curing, requiring a lower
5 input of energy to effect cure and being susceptible of formulation at high film-forming solids contents without incurring a penalty of high viscosity.

It has been proposed in British Patent Specification No. 1,523,617 to formulate a water-
10 dispersible composition of matter of thermosetting type which is free from the presence of any volatile organic solvent and so has a reduced pollution potential. The composition comprises a specified non-ionic polyether polyol resin containing both hydrophobic and hydrophilic
15 moieties, a water-dispersible non-gelled anionic vinyl polymer having pendant carboxyl groups, and a compatible aminoplast crosslinking agent. In this composition, however, in common with many other known water-borne coating compositions containing vinyl polymers, the
20 water-dispersibility of the non-gelled vinyl polymer is achieved by the expedient of full or partial neutralisation of ionisable carboxyl groups carried by the polymer chains with ammonia or water-soluble amines. The composition is on this account not completely non-
25 polluting, since on stoving, after application to a substrate, it releases the ammonia or amine into the atmosphere. In addition, the presence in such a water-

borne coating composition of ionised species brings with it certain disadvantages, notably a tendency to water-sensitivity in the derived coating films.

We have now devised a class of water-reducible, thermosetting coating compositions which are free from any tendency towards atmospheric pollution on stoving, both on account of their being based on an aqueous medium not containing any volatile organic solvent and on account of the fact that the film-forming polymer is maintained therein in a state of particulate dispersion by means of a steric stabilisation mechanism.

According to the present invention there is provided a crosslinkable coating composition which is miscible in all proportions with water, the film-forming material in which consists of:-

(A) crosslinkable, water-insoluble film-forming acrylic polymer particles of size less than 10 microns which are sterically stabilised in dispersion in a liquid blend of:

(B) at least one water-soluble crosslinking agent for the film-forming polymer, with

(C) at least one water-soluble, non-volatile substance of molecular weight less than 1000 which is capable of participating in the reaction whereby the film-forming polymer is crosslinked but which does not appreciably dissolve or swell the particles of the said polymer,

the amount of the crosslinking agent (B) being up to 30% of the total weight of the constituents (A), (B) and (C) and the amount of the non-volatile reactive constituent (C) being up to 40% of the said total weight.

If desired, the composition may also contain a proportion of water, as discussed further below.

The compositions of the invention thus consist of a disperse phase constituted by the film-forming
5 polymer particles (A), and a continuous phase comprising the water-soluble crosslinking agent (B), the water-soluble co-reactive substance (C) and (if present) water.

Suitable crosslinkable film-forming acrylic polymers (A) are polymers or copolymers predominantly of
10 esters of acrylic or methacrylic acids which contain functional groups which can react with the crosslinking agent (B), usually at an elevated temperature, after application of the composition to the substrate, so that the polymer becomes crosslinked. Examples of suitable
15 functional groups are hydroxyl and carboxyl groups.

Suitable acrylic monomers which contain the requisite functional groups include hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxybutyl
20 methacrylate and the acrylic or methacrylic acid mono-esters of polyols such as glycerol and trimethylolpropane; acrylic acid and methacrylic acid; acrylamide, methacrylamide, dimethylaminopropylacrylamide, dimethylaminopropylmethacrylamide, N-butoxymethyl acrylamide,
25 N-butoxymethyl methacrylamide and the corresponding N-isobutoxy compounds. Normally the film-forming polymer will not be derived exclusively from such functional monomers but will be a copolymer of one or more of those monomers with other copolymerisable monomers, in particular with other acrylic monomers not containing cross-
30 linkable functional groups such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, lauryl

4

54
50

methacrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethyl-
hexyl acrylate, dimethylaminoethyl acrylate, dimethyl-
aminoethyl methacrylate, acrylonitrile and methacrylo-
nitrile. The copolymers may also contain copolymeris-
5 able monomers not of the acrylic type, for example
styrene, vinyltoluene, p-dimethylaminostyrene, vinyl
acetate and vinyl propionate; such monomers may option-
ally contain crosslinkable functional groups, as, for
example, itaconic acid and maleic anhydride.

10 The functional monomers will normally constit-
ute from 2% to 25% by weight of the total monomers from
which the film-forming polymer is derived, preferably
from 5% to 15% by weight of that total.

The particles of the film-forming polymer (A)
15 are, as already stated, sterically stabilised in disper-
sion in the liquid blend of the crosslinking agent (B)
and the co-reactive substance (C). By this is meant
that the polymer particles are associated with a dispers-
ing agent which has the ability to form a barrier or
20 sheath surrounding each particle, consisting of extended
chains of a different polymer. The presence of this
steric barrier prevents gross flocculation or aggreg-
ation of the particles. The dispersing agent is amphi-
pathic in nature, that is to say it contains in the
25 molecule two essential components of differing character-
istics : one component is a polymer chain which is
solvated by the liquid blend of the crosslinking agent
(B) and the co-reactive substance (C), while the other
component is a polymer chain which is not solvatable by
30 that blend and which in consequence anchors itself to
the disperse polymer particles.

The water-reducible nature of the compositions
of the invention means that it is possible to employ,

5

as the polymer particles (A), such particles which have been prepared as a sterically stabilised dispersion in an aqueous medium, whether or not the water present in that dispersion becomes part of the ultimate coating composition. Sterically stabilised aqueous dispersions of polymers may be produced in a number of ways. A preferred method is by polymerisation of the appropriate monomers in an aqueous medium in which the monomers are soluble but the resulting polymer is insoluble, in the presence of an amphipathic dispersing agent as defined above of which one component is solvatable by the aqueous medium. Such a procedure, and modifications thereof, are described in British Patent Applications Nos. 7847585, 7921091, 7924872 and 7940088. The aqueous medium in which the polymerisation is carried out consists of water admixed with a volatile organic co-solvent, the mixture as a whole being capable of dissolving the monomers, most or all of which would be substantially insoluble in water alone. The procedure involves the additional requirement that the polymerisation be conducted at a temperature which is at least 10°C higher than the glass transition temperature of the polymer which is to be formed, and in such a manner that at no time is there present a separate free monomer phase. The sterically stabilised dispersions which are obtained in this way are very suitable for the formulation of coating compositions according to the present invention, since it is possible to remove the organic co-solvent from them by distillation without impairing the stability of the polymer disperse phase, yielding a product in which the continuous phase consists solely of water.

Another method whereby sterically stabilised aqueous polymer dispersions suitable for use in the present invention may be made is described in British Patent Specification No. 1,544,335. This procedure, like that referred to above, utilises an amphipathic block copolymer dispersing agent but it differs from the first method in that the polymerisation of monomer is conducted in water alone, as a result of which the monomer is always present as a separate liquid phase.

An aqueous acrylic polymer dispersion or latex prepared as described above may be blended directly with the water-soluble crosslinking agent (B) and the water-soluble co-reactive substance (C). If desired, the blend may then be subjected to vacuum distillation so as to remove the water present, thus giving a coating composition of substantially 100% film-forming solids content. In this event, the component of the amphipathic dispersing agent which was formerly solvated by the water will become solvatable by the blend of (B) and (C) and will ensure the continued stability of the disperse polymer particles. Alternatively, the water from the original dispersion may be allowed to remain in the coating composition; in these circumstances, the composition may have a film-forming solids content of up to 90% by weight, depending upon the concentration of polymer in the original dispersion or latex. For many applications, the useful range of film-forming solids contents is from 50% to 70% by weight; however, compositions having film-forming solids contents below 50% are also of interest. Normally, the solids content will not be lower than 10% by weight.

As already stated, it is necessary that the

disperse polymer (A) should be capable of becoming crosslinked by reaction with the crosslinking agent (B), but if desired the polymer may already be to some degree crosslinked during its preparation in dispersion.

5 Normally such preliminary crosslinking is conveniently effected by including, in the monomer charge which is polymerised in order to form the polymer in question, a monomer which is polyfunctional with respect to the polymerisation reaction. Suitable polyfunctional monomers
10 include allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and divinylbenzene.

Preferably the disperse polymer (A) has a maximum particle size of 1 micron and, even more preferably, a maximum size of 0.5 micron.

15 The crosslinking agent (B) present in the composition of the invention may be any material which is soluble in, but chemically inert towards, water and which is capable of reacting with the functional groups present in the disperse polymer and is polyfunctional
20 with respect to that reaction. Of particular interest are the water-soluble amino resins, that is to say those condensates of formaldehyde with amino compounds such as urea, melamine and benzoguanamine, or the lower alkyl ethers of such condensates, which are soluble in
25 water and which are capable of reacting with functional groups such as hydroxyl, carboxyl, hydroxymethylamino and alkoxyethylamino groups. In general, the water-soluble members of this class of resin are those containing a high proportion of methylol or methoxymethyl groups.

30 Other suitable crosslinking agents include water-soluble phenol-formaldehyde resins and the so-called "glycoluril" resins marketed under the names

"Cymel" 1171 and "Cymel" 1172 (Registered Trade Marks).

If desired, a mixture of two or more of the above crosslinking agents may be employed.

Preferably the crosslinking agent (B) amounts to from 5% to 20% of the total weight of the constituents (A), (B) and (C).

The water-soluble, non-volatile substance (C) may be any substance or mixture of substances of molecular weight less than 1000 possessing these characteristics which contains at least two functional groups capable of taking part in the crosslinking reaction between the film-forming polymer (A) and the crosslinking agent (B). By "non-volatile" we mean that the substance in question does not appreciably volatilise at the temperature at which the coating composition would normally be stored following application to a substrate. The functional groups in the substance (C) may be identical with those in the polymer (A), but are not necessarily so, provided that they also can react with the crosslinking agent.

Preferably the substance (C) has a molecular weight less than 500. Typically it is a monomeric, or at most low oligomeric, substance which is preferably a liquid but may be a solid provided either that it is soluble in some other constituent of the composition which is itself a liquid or (in the case where a composition of 100% film-forming solids content is not required) that it is soluble in water to give a liquid solution of not less than 70% concentration by weight.

Examples of suitable water-soluble, non-volatile substances include the polyether polyols which are the condensates of polyhydric alcohols with ethylene

oxide or mixtures of ethylene oxide with minor proportions of other alkylene oxides, such as glycerol condensed with 4, 6 or 8 mol. respectively of ethylene oxide, trimethylolpropane condensed with 4, 6 or 8 mol. respectively of
5 ethylene oxide and 1:4 bis-(hydroxymethyl) cyclohexane condensed with 6 mol. of ethylene oxide. Other suitable hydroxy group-containing compounds are polyhydric alcohols themselves, bisphenol-A, carbohydrates such as sucrose, sorbitol and golden syrup and 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl
10 2,2-dimethyl-3-hydroxypropionate ("Ester Diol 204").

Preferably the amount of the substance (C) is from 10% to 30% of the total weight of the constituents (A), (B) and (C).

Optionally, the compositions of the invention
15 may also contain one or more pigments, of the kind which are conventionally used in water-borne coating compositions. The pigments may be either organic or inorganic and may be either hydrophilic or hydrophobic. The proportion of pigment can vary widely according to the nature of the
20 pigment and the end-use of the coating composition, but a ratio of pigment to binder (viz. the total film-forming material) of from 0.7:1 to 1.2:1 is typical for white compositions and a ratio of from 0.1:1 to 0.8:1 for coloured top-coat compositions and for primers. The pigments
25 are conveniently dispersed in the coating composition with the aid of suitable dispersing agents. These may be of the ionic type such as are conventionally used in water-borne coating compositions, for example isobutylene/maleic anhydride copolymers, sodium hexametaphosphate, dioctyl sodium sulphosuccinate and sodium dodecylbenzene-
30 sulphonate. It is strongly preferred, however, that any pigment dispersant employed should exert its stabilising action upon the pigment particles by a steric mechanism

10

57
53

rather than by a mechanism involving electrically charged species. The presence of ionisable groupings in conventional dispersants incorporated into the compositions detracts from the advantages to be gained from the steric mode of stabilisation of the particles of the film-forming polymer. Accordingly, therefore, the pigments are preferably dispersed with the aid of a dispersant which contains in the molecule three essential components: (i) a water-insoluble polymer backbone; (ii) one or more side-chains attached to the backbone derived from a water-soluble polymer; (iii) one or more polar groups, also attached to the backbone, which are capable of associating with the pigment particles. Examples of such dispersants include : a copolymer of styrene, 2-ethylhexyl acrylate, methacrylic acid and the methacrylic ester of methoxypolyethylene glycol, mol.wt. 650 with the weight percentage composition 21.3/15.4/4.1/59.2 respectively and a weight average molecular weight of about 37,000; a copolymer of styrene, 2-ethylhexyl acrylate, dimethyl-aminoethyl methacrylate and the methacrylic ester of methoxy polyethylene glycol, mol.wt. 650 with the weight percentage composition 21.4/15.3/4.0/59.3 respectively and a weight average molecular weight of 17,500; a copolymer of styrene, 2-ethylhexylacrylate, methacrylic acid and the methacrylic ester of methoxypolyethylene glycol, mol.wt. 2000 with the weight percentage composition 15.9/11.4/3.0/69.7 respectively and a weight average molecular weight of 21,200. These copolymers may be made by copolymerisation of the monomers in solution in a suitable solvent, such as methylethyl ketone, in the presence of an initiator such as azo-bis(isobutyronitrile) and, if desired, of a chain transfer agent such as primary-octyl mercaptan. It is necessary that any pigment dispersant

11

employed should not interact in any way with the poly-
meric dispersant whereby the particles of the film-
forming polymer (A) are stabilised, otherwise there is a
risk that the stability of either those particles or the
5 pigment particles, or both, may be impaired, with adverse
effects upon the properties of the coatings obtained on
application of the composition. Such interaction is
usually manifested by a sharp rise in the viscosity of
the pigmented composition as compared with the unpigmen-
10 ted material, and/or by loss of gloss in the final film.

In the case where the pigment already has the
required primary particle size, a simple mixing with one
or more of the other constituents of the composition may
suffice to disperse it adequately. In other cases, it may
15 be desirable to produce a millbase by grinding or millin-
g the pigment with one or more of the said constituents,
and then to blend the millbase with the remaining consti-
tuents. For this purpose, the pigment may be ground, for
example, in a mixture of the crosslinking agent (B) and
20 the water-soluble, non-volatile reactive substance (C),
or alternatively in the aqueous dispersion of the film-
forming polymer (A).

The compositions of the invention may also
contain catalysts of conventional type for the cross-
25 linking reaction between the constituents (A) and (B).
Examples of such catalysts include p-toluenesulphonic
acid and its morpholine salt, methanesulphonic acid,
dodecylbenzenesulphonic acid, acid butyl maleate and
acid butyl phosphate, and they may be present in an
30 amount of from 0.1% to 2% by weight, based on the total
film-forming solids in the coating composition.

Coating compositions according to the present
invention possess a number of advantages arising from

58
54

the incorporation of the water-soluble, non-volatile co-reactive substance (C). For example, they exhibit reduced foaming during application by roller coating methods and improved flow, with less tendency for

5 "popping" to occur, during stoving, as compared with water-borne compositions not containing such a constituent. By virtue of the steric mode of stabilisation of the disperse polymer, the compositions are free from any tendency to release noxious amines on curing, and they

10 show improved freeze-thaw stability and resistance to flocculation by adventitious introduction of ionic material, as compared with conventional compositions based on charge-stabilised polymer latexes. They can be formulated so that the sole volatile constituent which

15 is driven off on stoving is water; furthermore, unlike many so-called "water-borne" finishes, they are infinitely dilutable with water so that any application equipment used can be cleaned by means of cold water alone. A further advantage of the compositions is that they can be

20 crosslinked after application to a substrate at substantially lower stoving temperatures than those which are customarily used for water-borne thermosetting compositions. The use of the co-reactive constituent has the added feature that it enables compositions to be formulated

25 which have high film-forming solids contents, typically in excess of 50% by weight and even as high as 100%, but which do not suffer the penalty of accompanying high viscosity such as is encountered if the solids content is increased by recourse either to disperse phase volume

30 fractions approaching critical close packing or to the inclusion of high molecular weight constituents in solution.

The compositions may be applied to a substrate

13

by any of the usual methods, such as brushing, rolling, spreading, spraying (including compressed air, airless and electrostatic methods), tumbling, curtain coating and roller coating. The coatings so applied are then
5 caused to cure, to bring about the crosslinking of the film-forming polymer. In the majority of cases, this will involve a heating operation; depending upon the nature of the substrate, this may take place in the region of 80°C for a period of 30 minutes or at around
10 160°C for 1 minute. Provided, however, that the appropriate catalyst is employed, it is possible for cure to take place over an extended period of time at room temperature.

The compositions are suitable for a variety of
15 applications, in particular as coatings for the industrial market for metal goods such as washing machines, refrigerators, caravans and cladding for factory buildings. They are also useful for painting automobile bodies, for coil coating and for can coating, the non-polluting nature
20 of the compositions rendering them particularly attractive for the last-mentioned of these applications. Those compositions which are capable of being cured at room temperature or force-drying temperatures can in addition be employed for wood finishing.

25 The films so obtained exhibit an excellent combination of properties, such as mechanical strength and resistance to weathering and corrosion.

The invention is illustrated but not limited
by the following Examples, in which parts and percentages
30 are by weight unless otherwise stated.

EXAMPLE 1

(1) Preparation of Polymer Latices.

(A) A latex was prepared of a copolymer having the composition methyl methacrylate/butyl acrylate/hydroxy propyl methacrylate/N-butoxymethylacrylamide/methacrylic acid 48/39.5/5/5/2.5, the latex having a non-volatile content of 51%. The latex was prepared as follows:-

To a 2-litre flask fitted with stirrer, thermometer, inert gas inlet and reflux condenser with provision for feeding ingredients into the returning distillate, there was charged:

Charge A

Distilled Water	315 parts
Methanol	500 parts

There was then added the following mixture:

Charge B

Methyl methacrylate	27 parts
Butyl acrylate	23 parts
Methacrylate of methoxy-polyethylene glycol, mol.wt. 2000, (92.5% non-vol)	19 parts
Azodiisobutyronitrile	1.0 part

The contents of the flask were heated to reflux temperature (73°C) for 30 minutes to form a seed dispersion of polymer. There was then commenced the dropwise feed into the returning distillate of the following mixture:

Charge C

Methyl methacrylate	198 parts
Butyl acrylate	163 parts
N-Butoxymethyl acrylamide (60% solution in 3:1 butanol:xylene)	34 parts

	Methacrylate of meth xy- polyethylene glycol, mol.wt. 2000, (92.5% non-vol)	16.0 parts
	Hydroxypropyl methacrylate	20.6 parts
5	Azodiisobutyronitrile	6.7 parts

The addition of Charge C occupied 3 hours. When this was complete, there was added in the same manner, over a period of 45 minutes, the following mixture :

Charge D

10	Methyl methacrylate	41 parts
	Butyl acrylate	35 parts
	N-Butoxymethylacrylamide (60% solution in 3:1 butanol:xylene)	8 parts
15	Methacrylic acid	2.7 parts
	Hydroxypropyl methacrylate	4.4 parts
	Azodiisobutyronitrile	1.3 parts

One half-hour after this final feed was complete, there was added Charge E consisting of a further 0.8g of
20 azodiisobutyronitrile (dissolved in about 10g of the distillate returning from the reflux condenser). Heating was thereafter maintained at reflux temperature for a further 30 minutes, and alcohol was finally removed by distillation to give a stable latex of 51% solids
25 content.

(B) A second latex was prepared, in a similar manner to that described above, of a copolymer having the composition methyl methacrylate/butyl acrylate/
N-butoxymethylacrylamide/methacrylic acid 51/40.5/6/
30 2.5, the latex having a non-volatile content of 54.2%.

(C) A third latex was prepared, in a similar manner to that described in (A), of a copolymer having

the composition styrene/methyl methacrylate/butyl
acrylate/hydroxypropyl methacrylate/N-butoxymethyl-
acrylamide/dimethylaminoethyl methacrylate 18/28/42/
5.5/5.5/1, the latex having a non-volatile content of
5 52.0%.

(D) A fourth latex was prepared, in a similar
manner to that described in (A), of a copolymer
having the composition methyl methacrylate/ethyl
acrylate/butyl acrylate/hydroxypropyl methacrylate/
10 N-butoxymethylacrylamide 39.2/42.7/7.5/5.3/5.3, the
latex having a non-volatile content of 50.5%.

(2) Preparation of Pigment Millbase

A mixture of a silica/alumina-coated titanium
dioxide (400 parts), a water-miscible hexa(methoxy-
15 methyl)melamine (50 parts), the condensate of 1 mol. of
1:4-bis(hydroxymethyl)-cyclohexane with 6 mols. of
ethylene oxide (50 parts), water (60 parts) and a co-
polymer of styrene, 2-ethylhexylacrylate, methacrylic
acid and the methacrylate of methoxypolyethylene
20 glycol mol.wt. 500, in the weight proportions 21.3/
15.4/4.1/59.2 (20 parts non-volatile) was ground in
a ball mill with 1050 parts of 1/4-inch steatite balls.
After grinding for 24 hours, a fluid pigment dispersion
was obtained having a particle size of less than 5
25 microns as measured by Hegman gauge.

(3) Preparation of Gloss Paint Compositions

With the millbase prepared as in (2) above
(10 parts) there were blended sufficient of the latex
(A) described in (1) above to provide a composition
containing 6.25 parts of latex polymer.

47

The above procedure was repeated using a corresponding amount in turn of each of the latices (B), (C) and (D). Each of the four paint compositions thus obtained was then catalysed by the addition of 0.13 part of a 50% aqueous solution of p-toluenesulphonic acid (except that, in the case of the composition based on Latex (C), twice that amount of acid solution was used) and was then applied by drawdown to pretreated aluminium panels using a wire-wound or grooved applicator bar providing a dry film thickness of 25 microns. The films were then stoved in a fan-assisted oven maintained at such a temperature that the metal was raised to 193-199°C within one minute. On reaching this temperature, the panels were withdrawn and quenched in cold water. The paint film was then subjected to a series of standard mechanical tests, the results of which are shown in the table below.

Paint based on Latex	Gloss, % (60° meter).	Pencil Hardness.	Reverse Impact, lb/sq.in.	T-Bend test.	Solvent resistance. (no. of acetone rubs).
A	83	H	> 40	1 T	> 30
B	69	H	> 40	1½ T	> 30
C	80	F	> 40	1½ T	> 30
D	83	H	> 40	1½ T	> 30

The paint composition having the highest solids content at application was that based on Latex B; it was calculated to be 69% by weight and 56% by volume.

54
57

EXAMPLE 2

(1) Preparation of Polymer Latex

A latex was prepared, in a similar manner to that described in Example 1 above, of a copolymer having the composition methyl methacrylate/butyl methacrylate/
5 2-ethylhexyl acrylate/hydroxypropyl methacrylate/
N-butoxymethylacrylamide 35/28/24/8/5; the latex had a non-volatile content of 54.5%.

(2) Preparation of Pigment Millbase

A millbase was prepared in the manner described in
10 Example 1(2) except that the amount of water used was reduced to 35 parts.

(3) Preparation of a high solids, low curing energy Paint Composition

The millbase obtained as in (2) above (10 parts)
15 was blended with the latex obtained as in (1) above (9.3 parts); the condensate of 1 mol. of 1:4-bis(hydroxymethyl)-cyclohexane with 6 mols. of ethylene oxide (1.25 parts) and the melamine-formaldehyde resin described in Example 1(2) (0.42 part).

20 The paint composition so obtained was catalysed by the addition of 0.18 part of a 50% aqueous solution of p-toluenesulphonic acid and was then applied to a pretreated aluminium panel by grooved applicator bar as in Example 1(3). The panel was stoved to a metal
25 peak temperature of 149-154°C by placing it in an oven maintained at 185°C for one minute. Even with this relatively mild curing schedule, the paint film obtained withstood 45 acetone rubs, indicating that it was fully cured. The paint composition had a solids
30 content of 74% by weight (61% by volume).

EXAMPLE 3

Preparation of a low gloss paint composition

The millbase prepared as described in Example 1(2)

(8.9 parts) was blended with a latex (11.6 parts) similar to that described in Example 1(1)(D), except that it had a non-volatile content of 51.5%. The gloss of the composition so obtained was reduced by the addition of a 23% dispersion in water of a finely divided silica (5.5 parts) to the paint (94.5 parts). The resulting paint was applied to substrates as follows:

- (a) To hot-dip galvanised steel pretreated with "Bonderite" 1303 ("Bonderite" is a Registered Trade Mark of Pyrene Co. Ltd), there was applied an acrylic water-borne primer and this was stoved so as to give a film of 5 microns thickness. The low-gloss paint was then applied by grooved bar as in Example 1(3) and stoved to complete cure at a metal peak temperature of 193-199°C. A film of thickness 23 microns was obtained which had a gloss of 30% when measured on a 60° meter. The coating had good mechanical properties, passing the 1/8-inch bend test without cracking; it also passed the pencil hardness test (grade F) and withstood an impact of 90 lb/sq.in. with no "pick-off".
- (b) Cold rolled steel pretreated with "Bonderite" 901 (Registered Trade Mark) was coated with primer as in (a). A thick film of the low-gloss paint was applied by grooved bar as in Example 1(3) and stoved to complete cure at a metal peak temperature of 193-199°C. A total film thickness of 23 microns was obtained, with a gloss of 30% when measured on a 60° meter. The film was solvent resistant, had good adhesion, flexibility and hardness.

EXAMPLE 4

This Example shows the effect of latex polymer

particle size on pigment utilisation and film gloss.

(1) Preparation of Polymer Latices

Two latices were prepared, in a similar manner to that described in Example 1(1), of copolymers both having the composition methyl methacrylate/ethyl acrylate/butyl acrylate/hydroxypropyl methacrylate/N-butoxymethylacrylamide 39.2/42.7/7.5/5.3/5.3. Latex (A) had a non-volatile content of 51.5% and a maximum particle size of 8 microns; latex (B) had a non-volatile content of 55% and a maximum particle size of 1 micron.

(2) Preparation of Paint Compositions

Compositions were prepared by blending 12.8 parts of latex (A) and 12.0 parts of latex (B) respectively each with 10 parts of the millbase obtained as described in Example 1(2). Each composition was catalysed by the addition of 0.07 part of p-toluene sulphonic acid and was then applied to aluminium panels using a grooved bar as in Example 1(3) and stoved to a metal peak temperature of 193-199°C; the gloss of the films obtained was measured on a 60° meter. The two paint compositions were also applied to glass panels at various film thicknesses and stoved for 30 minutes at 150°C. Scatter coefficients were determined on these films and also, for comparison, upon films prepared under identical conditions from commercially available paints.

The gloss of the film prepared from the paint containing latex (A) was only 28%; that of the corresponding film based on latex (B) was 73%. The scatter coefficient results are shown in the following table:-

21

Paint	Pigment/ binder ratio	R _∞	Scatter co-effi- cient (cm ⁻¹)	Standard Deviation
As above using Latex (A)	0.8:1	92	1627	49
As above using Latex (B)	0.8:1	91.5	2040	135
As above using Latex (B)	1.16:1	99.2	2722	52
5 Commercial non- aqueous soln. acrylic	1.16:1	88.8	2974	263
Commercial aqueous soln. polyester	0.83:1	89.5	1750	189

The above results illustrate the effectiveness of fine particle-size polymer latices in achieving high film gloss and pigment efficiency.

10

EXAMPLE 5

This Example illustrates the use of two carbohydrate materials as the water-soluble, non-volatile substance (C).

(1) Preparation of Millbases

15

Two millbases were prepared as described in Example 1(2) but replacing the 1:4-bis(hydroxymethyl)-cyclohexane/ethylene oxide condensate with equal solids weights of golden syrup and of a 90% aqueous solution of sorbitol, respectively.

20

(2) Preparation of Paint Compositions

Each of the millbases prepared in (1) above (6.28 parts) was blended with a latex (10 parts) of a polymer having the same composition as that

described in Example 1(1(D) but with a non-v latile
content of 50.1%. Each paint so obtained was
catalysed by the addition of 0.05 part of p-toluene
sulphonic acid and was applied to pretreated aluminium
5 panels using a grooved bar as in Example 1(3). The
resulting films were stoved to a metal peak temperature
of 193-199°C and were tested with the following results:

Paint	Pencil Hardness	Bend Test	Acetone rub test	Reverse impact (lb/sq.in.
Incorporating golden syrup	2H	1T	>30	100
10 Incorporating sorbitol	2H	1T	>30	80

EXAMPLE 6

A millbase (10.5 parts) prepared as described
in Example 1(2) was blended with a latex (12.2 parts)
similar to that described in Example 1(1) (D) except
15 that it had a non-volatile content of 54.1%. The paint
so obtained was catalysed by the addition of 0.07 part
of p-toluenesulphonic acid and was applied to hot dip-
galvanised steel panels pretreated with "Bondarite"
1303 and coated with a non-aqueous solution-type
20 epoxy resin primer. The finish was stoved to attain a
metal peak temperature of 193-199°C in less than one
minute. On reaching this temperature, the panels were
quenched in cold water. The panels were then subjected
to humidity and salt spray corrosion tests (B.S. 3900
25 and A.S.T.M. B117-64), together with panels similarly
coated using commercially available non-aqueous
solution acrylic and water-borne acrylic paints.

The results of the humidity tests indicated that the paint according to the present invention was as effective as the non-aqueous solution acrylic paint after 1000 hours' exposure, while the commercial water-borne paint failed within 200 hours. The results of the salt spray tests showed the paint according to the invention to be slightly inferior in performance to the non-aqueous solution acrylic paint but it was much superior to the commercial water-borne paint (it showed less corrosion after 1000 hours' exposure than the commercial paint did after 260 hours).

EXAMPLE 7

(1) Preparation of a siliconised polymer latex.

A latex was prepared of a copolymer having the composition methyl methacrylate 31%, butyl methacrylate 14%, ethyl acrylate 31%, butyl acrylate 13%, 2-hydroxypropyl methacrylate 5.5% and N-butoxymethylacrylamide 5.5%, the polymer being modified to the extent of 20% by reaction of a silicone intermediate with the hydroxyl groups present.

The latex was prepared as follows:-

To a 2-litre flask fitted as described in Example 1(1), there was charged the following:-

Charge A

25	Distilled Water	215 g
	Methanol	112 g
	Ethanol	95 g

To this was added the following mixture:

Charge B

	Methyl methacrylate	12	g
	Butyl methacrylate	5	g
	Ethyl acrylate	12	g
5	Butyl acrylate	4	g
	Methacrylate of methoxy- polyethylene glycol, mol.wt. 2000 (92.5% non-vol)	8	g
	Azodiisobutyronitrile	0.9	g

10 and the batch was heated for 30 minutes at reflux temperature (76°C) to form a seed dispersion of polymer. There was then begun the dropwise addition, into the returning distillate, of the following mixture:-

15 Charge C

	Methyl methacrylate	112	g
	Butyl methacrylate	51	g
	Ethyl acrylate	112	g
	Butyl acrylate	48	g
20	2-Hydroxypropyl methacrylate	21	g
	N-Butoxymethylacrylamide (60% solution in 3:1 butanol/xylene)	24	g
25	Methacrylate of methoxy- polyethylene glycol, mol.wt. 2000 (92.5% non-vol)	10	g
	Azodiisobutyronitrile	5	g

Three-quarters of Charge C was added over a period of 4 hours : there was then added to the remaining one-quarter of Charge C the following Charge D, and the mixture was fed dropwise into the returning distillate over a period of 1½ hours:

25

Charge D

	Silicone intermediate QP8-5314 (ex. Dow Corning Inc.)	180	g
5	N-Butoxymethylacrylamide (60% solution as above)	12	g

After this last addition was completed, the batch was heated at reflux temperature for a further 30 minutes, after which there was added (Charge E) 1g of azo-diisobutyronitrile. Following a final period of 1 hour
10 at reflux temperature, the batch was vacuum-stripped to give a 58% solids stable dispersion of polymer.

(2) Preparation of Paint Composition

The latex (10.4 parts) obtained as in (1) above was blended with a millbase (10 parts) obtained
15 as described in Example 1(2). The paint was catalysed by the addition of 0.07 part of p-toluenesulphonic acid and was applied to aluminium panels using a grooved bar as in Example 1(3) and was cured under standard conditions as in that Example. The coating
20 was then exposed to accelerated weathering conditions, using an Atlas XWR machine. There was no significant chalking during 200 hours' exposure, whereas coatings from a commercial non-aqueous solution-type acrylic paint and from a commercial water-borne acrylic paint
25 both showed severe chalking in the same test after only 65 hours.

EXAMPLE 8

A polymer latex as described in Example 1 (1)(A), was subjected to vacuum in order to remove
30 volatile diluent and so raise its non-volatile content to 65.7%. This concentrated latex (475 parts) was blended with a millbase (500 parts) obtained as

described in Example 1(2), together with a 50% aqueous solution of p-toluenesulphonic acid (6.5 parts) and distilled water (80 parts). The resulting paint had a viscosity of 1.5 poise and a solids content of 70%.

5 The paint was run on a reverse roller coater for 1½ hours without any detrimental effects such as foaming or drying and caking on the rollers. By this method, the paint was applied to metal at various operating speeds and was afterwards cured to produce
10 films of good gloss and mechanical properties. The settings which gave the best flow conditions were found to be (i) a traction speed of 100 ft/min. coupled with an applicator speed of 140 ft/min. and (ii) a traction speed of 120 ft/min. coupled with an applicator speed
15 of 160 ft/min. During operation of the machine, the ambient atmosphere was noted to be free from the solvent pollution which is normally encountered in applying coatings by this method. Subsequent cleaning of the machine was readily carried out using only cold water.

20

EXAMPLE 9

This Example and the one following illustrate the use of a latex polymer which is crosslinked during its preparation.

25 A reaction flask was fitted with thermometer, stirrer, provision for blanketing the contents with nitrogen and an up-and-over condenser system reconnected to the flask via a mixing chamber. The flask was heated in a water-bath. Monomer to be polymerised was fed by means of a pump at a controlled rate into the mixing
30 chamber where, under operating conditions, it became

diluted with returning distillate before entering the flask.

The following charges were prepared:-

5	(A)	Distilled water	22.2	parts
		Methanol	35.35	parts
		Methacrylic acid ester of methoxypolyethylene glycol, mol.wt. 1900	1.3	parts
	(B)	Butyl acrylate	1.6	parts
		Methyl methacrylate	1.9	parts
		Azodiisobutyronitrile	0.1	part
10	(C)	Allyl methacrylate	0.5	part
		Methacrylic ester of methoxypolyethylene glycol, mol.wt. 1900	1.0	parts
		Butyl acrylate	12.9	parts
		Methyl methacrylate	12.6	parts
		Azodiisobutyronitrile	0.4	part
15	(D)	Butyl acrylate	3.9	parts
		Methyl methacrylate	4.6	parts
		N-Butoxymethylacrylamide (60% solids solution)	1.5	part
		Azodiisobutyronitrile	0.1	part
	(E)	Azodiisobutyronitrile	0.5	part

20 Charge A was introduced into the flask, Charge B was added thereto and the mixture heated to reflux temperature (about 74°C). After 1 hour a fine bluish-white dispersion of seed polymer particles had formed,

28

and Charge C was then fed in via the pump over a period of 3 hours. When the addition was complete, refluxing was continued for a further 1 hour to ensure complete conversion of monomers and crosslinking of the polymer.

5 To the dispersion of polymer thus obtained, Charge D was then fed in via the pump, at the same temperature as before, over a period of 1 hour. The polymerisation mixture was then held at reflux temperature for a further hour with the final addition of Charge E.
10 The mixture was thereafter allowed to cool, with stirring, to room temperature. There was obtained a stable latex of crosslinked polymer of the overall composition butyl acrylate 47.3%, methyl methacrylate 49.1%, N-butoxymethyl-
15 acrylamide 2.3% and allyl methacrylate 1.3%. The latex had a solids content of 45.9%.

 The above latex was used as a replacement for the latex (A) described in Example 1 above in the preparation of a gloss paint composition as described in part (3) of that Example, the amount of the latex taken being
20 again sufficient to provide a composition containing 6.25 parts of latex polymer for each 10 parts of millbase. The paint composition obtained was catalysed and applied to an aluminium panel as previously described. Similar results were obtained to those recorded in Example 1.

25

EXAMPLE 10

 The procedure described in Example 9 for preparing the latex was repeated, except that in Charge (D) the 1.5 parts of N-butoxymethylacrylamide were replaced by 1.0 part of N-butoxymethylacrylamide (60% solution)
3 and 0.5 part of hydroxyisopropyl methacrylate. The latex

polymer thus obtained had the composition methyl meth-
acrylate 48.8%, butyl acrylate 47.1%, allyl methacrylate
1.3%, N-butoxymethylacrylamide 1.5% and hydroxyisopropyl
methacrylate 1.3%. The latex had a solids content of
5 51.6%.

The above latex was used as a replacement for
the latex (A) described in Example 1 above in the prep-
aration of a gloss paint composition as described in part
(3) of that Example, the amount of latex taken being suff-
10 icient to provide 6.25 parts of polymer for each 10 parts
of millbase. The paint composition was catalysed and
applied to an aluminium panel as previously described,
with similar results to those recorded in Example 1.

EXAMPLE 11

15 A series of millbases was prepared as described
in part 2 of Example 1, except that the 50 parts of the
condensate of 1 mol. of 1:4-bis(hydroxymethyl)-cyclo-
hexane with 6 mols. of ethylene oxide used therein were
replaced by an equal weight (based on solids contents) of
20 each of the following substances:

- (a) Condensate of 1:4-bis(hydroxymethyl)cyclohexane
(1 mol.) with ethylene oxide (4 mols.)
- (b) " " " (8 mols.)
- (c) Condensate of trimethylpropane (1 mol.) with
ethylene oxide (6 mols.)
- (d) Bisphenol A (1 mol.) with ethylene oxide (10 mols.)
- (e) "Ester Diol 204" * (1 mol.) with ethylene
25 oxide (8 mols.)
- (f) " " " " (10 mols.)

* "Ester Diol 204" is 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl 2,2-
dimethyl-3-hydroxypropionate.

67
63

Each of the above millbases in turn (10.5 parts) was blended with an acrylic latex similar to that described in part 1(B) of Example 1 except that it had a non-volatile content of 54.1%. The six paints so obtained were each catalysed by the addition of 0.07 parts of p-toluenesulphonic acid and were applied by drawdown on to pretreated aluminium panels using a wire-wound or grooved applicator bar providing a dry film thickness of 25 microns. The films were then stoved in a fan-assisted oven maintained at a temperature such that the metal was heated to 216-224°C within one minute. On reaching this temperature, the panels were withdrawn and quenched in cold water. The results of standard tests carried out on the painted panels are given in the table below.

Paint based on millbase	Gloss (60% meter) %	Pencil Hardness	Reverse Impact (lb/sq.in)	T-bend test	Solvent resistance *
(a)	78	H	>40	1T	>50
(b)	86	F	>40	1T	>50
(c)	79	H	>40	1T	>50
(d)	70	F	>40	1T	>50
(e)	78	H	>40	1T	>50
(f)	76	F	>40	1T	>50

* number of rubs with methyl ethyl ketone.

31

PV. 31010

WE CLAIM:-

1. A crosslinkable coating composition which is miscible in all proportions with water, the film-forming material in which consists of:-
 - (A) crosslinkable, water-insoluble film-forming acrylic polymer particles of size less than 10 microns which are sterically stabilised in dispersion in a liquid blend of:-
 - (B) at least one water-soluble crosslinking agent for the film-forming polymer, with
 - (C) at least one water-soluble, non-volatile substance of molecular weight less than 1000 which is capable of participating in the reaction whereby the film-forming polymer is crosslinked but which does not appreciably dissolve or swell the particles of the said polymer,the amount of the crosslinking agent (B) being up to 30% of the total weight of the constituents (A), (B) and (C) and the amount of the non-volatile reactive constituent (C) being up to 40% of the said total weight.
2. A composition as claimed in claim 1, wherein the acrylic polymer contains functional hydroxyl and/or carboxyl groups which can react with the crosslinking agent (B) after application of the composition to a substrate.
3. A composition as claimed in claim 1 or claim 2, wherein the sterically stabilised aqueous dispersion of the acrylic polymer (A) is obtained by the polymerisation of monomers in an aqueous medium in which the monomers are soluble but the resulting polymer is insoluble, in the presence of an amphipathic dispersing agent which contains in the molecule as one component thereof a

32

polymer chain which is solvatable by the liquid blend of the crosslinking agent (B) and the co-reactive substance (C) and as another component thereof a polymer chain which is not solvatable by that blend and which anchors itself to the particles of the polymer (A).

4. A composition as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the crosslinking agent (B) is a water-soluble amino resin.
5. A composition as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the crosslinking agent (B) amounts to from 5% to 20% of the total weight of the constituents (A), (B) and (C).
6. A composition as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein the water-soluble, non-volatile substance (C) has a molecular weight less than 500.
7. A composition as claimed in claim 6, wherein the substance (C) is the condensate of a polyhydric alcohol with ethylene oxide or a mixture of ethylene oxide with minor proportions of other alkylene oxides.
8. A composition as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein the substance (C) amounts to from 10% to 30% of the total weight of the constituents (A), (B) and (C).
9. A composition as claimed in any one of claims 1 to 8, additionally containing one or more pigments which are dispersed therein by means of a pigment dispersant which exerts its stabilising action upon the pigment particles by a steric mechanism and which contains in the molecule (i) a water-insoluble polymer backbone, (ii) one or more side-chains attached to the backbone derived from a water-soluble polymer; (iii) one or more polar groups also attached to the backbone which

- are capable of associating with the pigment particles.
10. A composition as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein there is also present a catalyst for the crosslinking reaction between the constituents (A) and (B), in an amount of from 0.1% to 2% by weight based on the total film-forming solids in the composition.



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

69
65
0028886

Application number
EP 80 30 3694

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 7)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	
X	<u>US - A - 3 267 174</u> (J.S. FRY et al.) * claims * --	1-10	C 09 D 3/80 3/81
X	<u>US - A - 3 346 522</u> (L.K. SCHUSTER et al.) * claims * --	1-10	
X	<u>FR - A - 2 173 107</u> (BASF) * claims * -----	1-10	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. 7) C 09 D 3/80 3/81
			CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: particularly relevant A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document T: theory or principle underlying the invention E: conflicting application D: document cited in the application L: citation for other reasons
X	The present search report has been drawn up for all claims		&: member of the same patent family, corresponding document
Place of search The Hague		Date of completion of the search 13-02-1981	Examiner FOUQUIER

EPO Form 1503.1 06.78

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 892 020 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
20.01.1999 Bulletin 1999/03

(51) Int Cl.⁶ C09C 3/04, C08F 220/28

(21) Numéro de dépôt: 98420119.4

(22) Date de dépôt: 10.07.1998

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 18.07.1997 FR 9709387

(71) Demandeur: COATEX S.A.
F-69730 Genay (FR)

(72) Inventeurs:
• Mongoin, Jacques
69550 Quincieux (FR)
• Egraz, Jean-Bernard
69130 Ecully (FR)
• Suau, Jean-Marc
69480 Lucenay (FR)
• Jacquemat, Christian
69005 Lyon (FR)

(54) **Utilisation d'un copolymère à structure tensio-active comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage**

(57) La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère, dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active, comme agent dispersant ou

d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse, qu'elle que soit la nature de la substance minérale.

EP 0 892 020 A1

Description

La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère, dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active, comme agent dispersant ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse, qu'elle

En effet, depuis longtemps déjà, il est connu d'utiliser, pour la préparation de produits industriels destinés aux domaines du papier, et notamment pour la charge ou le couchage du papier, des suspensions aqueuses de différentes matières minérales ou charges pigmentaires minérales dont les surfaces des particules ont des affinités différentes vis-à-vis de l'eau.

Ainsi la première catégorie de matières minérales est constituée des substances minérales à surface hydrophile chargée telles que par exemple les carbonates de calcium naturels ou synthétiques, notamment les craies, les calcites ou les marbres, les dolomies ou bien encore les kaolins ainsi que le sulfate de calcium ou les oxydes de titane, le blanc satin, les hydroxydes d'aluminium ou autres.

La deuxième comprend des charges minérales à surface hydrophobe telles que par exemple, le talc, le mica, ou autres.

Or ces deux types de substances minérales n'ont pas le même comportement rhéologique lorsqu'elles sont mises en suspension dans l'eau notamment à forte concentration afin d'être livrées aux papetiers. Elles doivent cependant disposer des mêmes critères de qualité pour l'utilisateur c'est-à-dire doivent disposer d'une viscosité Brookfield ayant une valeur permettant d'éviter tout risque de sédimentation ou de prise en masse des particules de matières minérales rendant ainsi possible une manipulation aisée par l'utilisateur malgré un stockage pendant plusieurs jours dans des cuves sans agitation. De plus, ces suspensions doivent avoir une teneur en matière minérale la plus élevée possible afin de diminuer tous les coûts de transport inhérents à la quantité d'eau présente.

Jusqu'à aujourd'hui, les agents dispersants ou d'aide au broyage classiquement utilisés pour les charges minérales à surface hydrophile sont des polyacrylates de bas poids moléculaire ou de viscosité spécifique inférieure ou égale à 25 (EP 0 100 947, EP 0 542 643, EP 0 542 644).

Mais, ces agents ont le désavantage de ne pas être efficaces pour la mise en suspension et/ou le broyage des substances minérales hydrophobes telles que, le talc ou le mica qui sont couramment utilisées seules ou en mélange.

Pour ce faire, l'Homme du métier connaît d'autres agents qui sont des copolymères dont l'un des monomères a une structure tensio-active (EP 0 003 235, EP 0 215 565). Mais ces copolymères ont alors l'inconvénient de ne pas être efficaces pour la mise en suspension et/ou le broyage de matières minérales à surface hydrophile telles que les carbonates de calcium ou les kaolins, le sulfate de calcium ou les oxydes de titane.

Ainsi jusqu'à ce jour, pour disperser et/ou broyer une matière minérale à surface hydrophobe, il est extrêmement difficile pour l'Homme du métier d'utiliser un agent dispersant et/ou de broyage connu pour son efficacité dispersante et/ou d'aide au broyage de matières minérales à surface hydrophile, et vice versa.

Confrontée à ce problème d'utilisation d'agents dispersants et/ou d'aide au broyage propres à un type de matière minérale, la Demanderesse a trouvé, après de nombreuses recherches que la sélection du radical de la chaîne hydrophobe du monomère tensioactif permet l'utilisation du copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage quelle que soit la nature des surfaces des substances minérales à disperser et/ou broyer.

Ainsi, le but de l'invention est d'obtenir des suspensions aqueuses de matières minérales manipulables aisément par l'utilisateur, ceci quelle que soit la nature des surfaces des matières minérales.

Ce but est atteint grâce à l'utilisation comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage d'un copolymère constitué :

a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique

b) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique ou phosphonique ou leur mélange

c) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique

d) d'au moins un monomère tensioactif oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe.

L'utilisation d'un copolymère, selon l'invention, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse est caractérisée en ce que le dit copolymère est constitué :

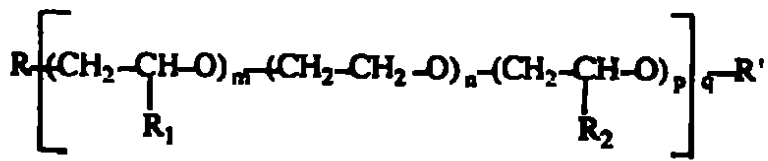
a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi obligatoirement parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, auxquels peuvent éventuellement s'ajouter les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C₁ à C₄, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

7f
67

b) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique, ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, phosphate de méthacrylate de propylène glycol, phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthers ou leurs mélanges,

c) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, ou encore par les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme par exemple le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamidopropyl-triméthyl-ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl-ammonium-éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallylammonium chlorure.

d) d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :
 $0 \leq q(n+m+p) \leq 100$

R₁ l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R₂ l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle.

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenylbenzyluréthanne, allyluréthanne.

R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 8 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 8 atomes de carbone lorsque R représente les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl- benzyluréthanne, allyluréthanne.

et

R'' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 30 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone lorsque R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique

le total des constituants (a), (b), (c) et (d) étant égal à 100 et en ce qu'il possède une viscosité spécifique au plus égale à 50 et préférentiellement au plus égale à 25.

Dans la suite de la description, le monomère (d) sera dénommé monomère spécial

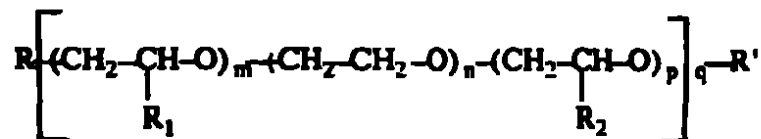
Plus particulièrement l'utilisation du copolymère précité est caractérisée en ce que le dit copolymère est constitué exprimé en poids :

a) de 99 % à 10 % et encore plus particulièrement pour des raisons de procédé de copolymérisation de 97 % à 50 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique, choisi obligatoirement parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, auxquels peuvent éventuellement s'ajouter les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C₁ à C₄, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) de 0 à 50 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique, ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, phosphate de méthacrylate de propylène glycol, phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges,

c) de 0 % à 50 %, d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolectame, ou encore par les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme par exemple le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamidopropyl-triméthyl-ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl-ammonium-éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallylammonium chlorure,

d) de 1 % à 90 % et encore plus particulièrement pour des raisons de procédé de copolymérisation de 3 % à 50 % d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :



dans laquelle :

- m et p représentant un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,

q un nombre au moins égal à 1 et tels que :

$$0 \leq q(n+m+p) \leq 100$$

R₁ l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R₂ l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle.

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-m-isopropenylbenzyluréthane, allyluréthane.

R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylealkyle, aryle ayant au moins 8 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 8 atomes de carbone lorsque R représente les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthane, allyluréthane,

et

R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrilphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 30 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone lorsque R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique

le total des constituants (a), (b), (c) et (d) étant égal à 100

et en ce qu'il possède une viscosité spécifique au plus égale à 50 et préférentiellement au plus égale à 25.

Le copolymère utilisé selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus.

Ce copolymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être également partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente ou d'une fonction polyvalente tels que par exemple ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine ou bien encore ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore, par certains cations de valence plus élevée.

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres à chaque fonction de valence.

Selon une autre variante, le copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

L'une des phases correspond alors au copolymère utilisé selon l'invention comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse.

La viscosité spécifique du copolymère est symbolisée par la lettre « η » et est déterminée de la manière suivante :

On prend une solution de polymérisat de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec neutralisé à la soude et à 50 ml d'une solution d'eau bipermutée. Puis, on mesure avec un viscosimètre capillaire de constante de Baume égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25°C le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le copolymère, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de la solution d'eau bipermutée dépourvue dudit copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité spécifique « η » grâce à la relation suivante :

$$\eta = \frac{(\text{temps d'écoulement de la solution de polymère}) - (\text{temps d'écoulement de la solution d'eau permulée})}{\text{temps d'écoulement de la solution d'eau permulée}}$$

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution d'eau permulée dépourvue de copolymère soit d'environ 90 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

En pratique, une manière d'effectuer le délitage ou la mise en suspension de la ou des substances minérales à disperser consiste à préparer sous agitation une solution aqueuse de l'agent de dispersion dans laquelle est introduite la ou les substances minérales à disperser qui peuvent être d'origines très diverses et se classer en deux catégories.

La première catégorie est constituée des substances minérales à surface hydrophile chargée telles que par exemple les carbonates de calcium naturels ou synthétiques notamment les craies, les calcites, les marbres ou les dolomies ou bien encore les kaolins, le sulfate de calcium, les oxydes de titane, ou le blanc satin ou les hydroxydes d'aluminium ou tout autre minéral à surface hydrophile.

La deuxième comprend des charges minérales à surface hydrophobe telles que par exemple le talc ou le mica ou tout autre minéral à surface hydrophobe.

De même on pratique, l'opération de broyage de la ou des substances minérales à affiner consiste à broyer la ou les substances minérales avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent d'aide au broyage. On forme alors une suspension aqueuse de la ou des substances minérales à broyer.

A la suspension de la ou des substances minérales à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges,

ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet FR 2 303 661 qui décrit des éléments broyants formés de 30 à 70 % en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 à 5 % d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium.

Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à micro-éléments.

Selon l'invention, l'agent de dispersion et/ou d'aide au broyage est également introduit au sein du mélange formé par la suspension aqueuse de substances minérales et par le corps broyant à raison de 0,05 % à 5 % en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse sèche de la ou des substances minérales à affiner.

Le temps nécessaire pour aboutir à une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à broyer, et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

EXEMPLE 1:

Cet exemple concerne l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation de suspensions aqueuses de carbonate de calcium.

A cet effet pour chacun des essais suivants, effectués à partir d'un marbre provenant du gisement de Gummern (Autriche) de granulométrie dont 90 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres, on introduit, en pluie et sous agitation dans un bûcher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 65 % de concentration en matière sèche. Ce bûcher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,5 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation, on mesure, à température ambiante, les viscosités Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT à 10 tours par minute (1/min) et 100 1/min à l'aide du mobile adéquat.

Essai n° 1 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

Essai n° 2.

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un mélange constitué de 25 parts en poids d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45 et de 75 parts en poids d'un polyoxyde d'alkylène commercialisé sous le nom de Pluronic PE 4300 par la société BASF.

Essai n° 3 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique,

de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 4.

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique,

de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 40 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 5 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique

73
69

égale à 4,43 et composé, en pourcentage massique,
de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 60 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 6

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique
égale à 2,54 et composé, en pourcentage massique,
de :
95 % d'acide acrylique 5 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est
un groupe alkyle linéaire à 22 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Essai n° 7 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique
égale à 1,52 et composé, en pourcentage massique,
de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe -N-(R'R'') avec R'
et R'' des chaînes alkyles linéaires à 12 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 50.

Essai n° 8 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique
égale à 2,47 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié
à 28 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q = 1 et n égal 25.

Essai n° 9 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique
égale à 1,79 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié
à 30 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q = 1 et n égal 25.

Essai n° 10 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique
égale à 2,59 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à
32 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Essai n° 11 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique
égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :
80 % d'acide acrylique
2 % d'acrylate d'éthyle
8 % d'acide méthacrylique
10 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyryl-
phényl, m et p sont égaux à 0, q = 1 et n égal 25.

Essai n° 12.

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,02 et composé, en pourcentage massique, de :

- 97 % d'acide acrylique
- 3 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène

Essai n°13 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,94 et composé, en pourcentage massique, de :

- 93 % d'acide acrylique
- 7 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène

Essai n°14 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,74 et composé, en pourcentage massique, de

- 85 % d'acide acrylique
- 15 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n°15 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 7,53 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % d'acide méthacrylique
- 10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n°16 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,58 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % d'acide itaconique
- 10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n°17 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 7,16 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % d'acide maléique
- 10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n°18 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 6,68 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % d'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique
- 10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n°19 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique

74
70

5 % d'acrylamide
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène

Essai n° 20 :

5

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,71 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol

10

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 21 :

15

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :

80 % d'acide acrylique

2 % d'acrylate d'éthyle

8 % d'acide méthacrylique

20

10 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyryl-phényl, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Essai n° 22 :

25

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,67 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 23 :

30

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,94 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

35

Essai n° 24 :

40

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,66 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 25 :

45

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 12,04 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

50

Essai n° 26 :

55

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 70 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1 suivant.

-TABLEAU 1-

	Essai n°	Viscosité Brookfield de la suspension en mPa.s	
		10 1/min	100 1/min
Art antérieur	1	2000	350
Art antérieur	2	24000	6200
Invention	3	300	210
Invention	4	1000	225
Invention	5	1900	320
Invention	6	1280	270
Invention	7	1400	260
Invention	8	340	210
Invention	9	1040	230
Invention	10	1150	230
Invention	11	750	210
Invention	12	1250	270
Invention	13	1100	230
Invention	14	950	230
Invention	15	600	180
Invention	16	600	175
Invention	17	700	215
Invention	18	800	230
Invention	19	1100	290
Invention	20	800	165
Invention	21	750	210
Invention	22	1850	325
Invention	23	1000	215
Invention	24	1100	290
Invention	25	650	215
Invention	26	190	110

La lecture du tableau 1 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles.

Cette lecture permet en outre de constater que l'utilisation d'un polyacrylate en association avec un polyoxyde d'alkylène, formulation couramment utilisée pour la mise en suspension de substances minérales à surface hydrophobe ne permet pas d'obtenir des suspensions de carbonate de calcium à faible viscosité Brookfield.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre l'invention et concerne l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium à teneur en matière sèche égale à 45 %.

A cet effet pour l'essai suivant n° 27, effectué à partir d'un marbre provenant du gisement de Gummern (Autriche) de granulométrie dont 90 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres, on introduit, en pluie et sous agitation dans un bûcher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une

suspension à 45 % de concentration en matière sèche. Ce bûcher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,23 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre est un polymère neutralisé à 75 % par la soude, et issu d'un procédé de fractionnement, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Après 20 minutes d'agitation, on mesure, à température ambiante, les viscosités Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT à 10 tours par minute (t/min) et 100 t/min à l'aide du mobile adéquat.

Ces viscosités sont respectivement égales à 790 mPa.s et 110 mPa.s.

EXEMPLE 3 :

Cet exemple concerne également l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation de suspensions aqueuses de carbonate de calcium mais de granulométrie plus grossière.

A cet effet, pour chacun des essais suivants effectués à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres, on introduit, en pluie et sous agitation dans un bûcher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 75 % de concentration en matière sèche. Ce bûcher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,5 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation, on mesure, à température ambiante, les viscosités Brookfield (T0) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat.

Ces viscosités Brookfield sont également déterminées après 24 heures, 2 jours, 3 jours et une semaine de stockage sans agitation.

La mesure de la viscosité Brookfield avant agitation (viscosité AVAG) après 7 jours de stockage ayant été effectuée, l'échantillon est agité afin de déterminer la viscosité Brookfield après agitation (viscosité APAG).

Par ailleurs, ces échantillons sont dilués à 72 % et stockés pendant 7 jours afin de regarder s'il y a sédimentation par introduction d'une spatule jusqu'au fond du flacon

Essai n° 28 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

Essai n° 29 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,94 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 30 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,02 et composé, en pourcentage massique, de :

97 % d'acide acrylique

3 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 31 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 32 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :

80 % d'acide acrylique

2 % d'acrylate d'éthyle

8 % d'acide méthacrylique

10 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyryl-phényl, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant.

12

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

22

EP 0 892 020 A1

TABLEAU 2

	Essai n	Viscosité Brookfield en mPa s à 100 v/min						
		T0	24 heures AVAG	2 jours AVAG	3 jours AVAG	7 jours AVAG	7 jours APAG	Sédimentation
Art antérieur	28	1650	1070	1200	1375	1760	1790	NON
Invention	29	268	431	451	490	908	301	NON
Invention	30	309	594	622	616	641	309	NON
Invention	31	551	710	754	726	759	509	NON
Invention	32	526	769	809	818	849	512	NON

76

La lecture du tableau 2 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium ayant des viscosités Brookfield faibles et stables dans le temps et ne présentant aucune tendance à sédimenter malgré la granulométrie moins fine des particules constitutives.

5 EXEMPLE 4 :

Cet exemple concerne l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation de suspensions aqueuses de talc.

10 Dans ce but, avec le même mode opératoire à l'exception de la durée d'agitation qui est de 45 minutes et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 1, on mélange du talc Finntalc C10 de la société Finnminerals avec une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une suspension à 65 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère totalement neutralisé à tester correspondant à 2,0 % en poids sec de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

15 Essai n° 33 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45. La mise en suspension est impossible à cause du blocage de l'agitateur dû à une viscosité trop élevée.

20 Essai n° 34 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un mélange constitué de 25 parts en poids d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45 et de 75 parts en poids d'un polyoxyde d'alkylène commercialisé sous le nom de Pluronic PE 4300 par la société BASF.

25 Essai n° 35 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 7,5 et composé, en pourcentage massique, de :
30 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 16 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 36 :

35 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,0 et composé, en pourcentage massique, de :
80 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène et oxypropylé avec 13 moles d'oxyde de propylène.

40 Essai n° 37 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
45 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 38 :

50 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,33 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 40 moles d'oxyde d'éthylène.

55 Essai n° 39 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,43 et composé, en pourcentage massique, de :

77
73

90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 60 moles d'oxyde d'éthylène

Essai n° 40 :

5 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 2,59 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone. m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Essai n° 41 :

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :
80 % d'acide acrylique
2 % d'acrylate d'éthyle
8 % d'acide méthacrylique
10 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyryl-phényle, m et p sont égaux à 0, q = 1 et n égal 25.

Essai n° 42 :

25 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,02 et composé, en pourcentage massique, de :
97 % d'acide acrylique
3 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 43 :

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,31 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 44 :

40 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,94 et composé, en pourcentage massique, de :
93 % d'acide acrylique
7 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 45 :

45 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,74 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
15 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 46 :

50 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 7,53 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acide méthacrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

15

Essai n° 47 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,53 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % d'acide itaconique
- 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 48 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 7,16 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % d'acide maléique
- 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 49 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,63 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % d'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique
- 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 50 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,33 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % d'acrylamide
- 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 51 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,71 et composé, en pourcentage massique, de :

- 85 % d'acide acrylique
- 5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol
- 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 52 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :

- 80 % d'acide acrylique
- 2 % d'acrylate d'éthyle
- 8 % d'acide méthacrylique
- 10 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyryl-phényle, m et p sont égaux à 0, q = 1 et n égal 25

Essai n° 53 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 1,94 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
- 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 54 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 2,66 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène

Essai n° 55 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,33 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 56 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 12,04 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 57 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé en pourcentage molaire à 75 % par la soude et 25 % par la chaux, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 58 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé en pourcentage molaire à 50 % par la soude et 50 % par la chaux, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 59 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé en pourcentage molaire à 25 % par la soude et 75 % par la chaux, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 60 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé en pourcentage molaire à 75 % par la soude et 25 % par l'hydroxyde de magnésium, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 61 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la potasse, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

- 90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 62.

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par l'ammoniaque de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.
Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 3.1. et 3.2. suivants.

-TABLEAU 3 1. -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 t/min	100 t/min
Art antérieur	33	Impossible	Impossible
Art antérieur	34	700	270
Invention	35	2840	1290
Invention	36	800	950
Invention	37	840	560
Invention	38	1160	800
Invention	39	540	730
Invention	40	440	515
Invention	41	1360	1000
Invention	42	280	280
Invention	43	200	185
Invention	44	320	290
Invention	45	880	510
Invention	46	1280	570
Invention	47	1050	550
Invention	48	1600	635
Invention	49	1480	640
Invention	50	400	280
Invention	51	1400	630
Invention	52	1360	1000
Invention	53	400	480
Invention	54	460	470
Invention	55	840	600
Invention	56	2180	830
Invention	57	350	170
Invention	58	680	390
Invention	59	480	350
Invention	60	720	380
Invention	61	1450	710
Invention	62	700	390

La lecture des tableaux 3.1. et 3.2. permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de talc

selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles à haute concentration en matière sèche.

Cette lecture permet en outre de constater que l'utilisation d'un polyacrylate couramment utilisé pour la mise en suspension de substances minérales à surface hydrophile ne permet pas d'obtenir des suspensions de talc à faible viscosité Brookfield.

EXEMPLE 5 :

Cet exemple concerne comme dans l'exemple précédent l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation de suspensions aqueuses de talc, mais en quantité différente.

Dans ce but, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple précédent, on mélange du talc Finntalc C10 de la société Finnminerals avec une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une suspension à 65 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids sec de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Essai n° 63 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45. La mise en suspension est impossible à cause du blocage de l'agitateur dû à une viscosité trop élevée.

Essai n° 64 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 24 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

15 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 65 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 19 et composé, en pourcentage massique, de :

80 % d'acide acrylique

20 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène et oxypropylé avec 13 moles d'oxyde de propylène.

Essai n° 66 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère composé, en pourcentage massique, de :

70 % d'acide acrylique

30 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 67 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère composé, en pourcentage massique, de :

60 % d'acide acrylique

40 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 68 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,47 et composé, en pourcentage massique, de :

50 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène

40 % d'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique.

Essai n° 69 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un

polymère de viscosité spécifique égale à 3,0 et composé, en pourcentage massique, de :
50 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène
40 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol

Essai n° 70 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,67 et composé, en pourcentage massique, de :
40 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène
50 % d'acrylamide

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 4 suivant :

TABLEAU 4

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 t/min	100t/min
Art antérieur	63	Impossible	Impossible
Invention	64	1000	305
Invention	65	500	180
Invention	66	1080	280
Invention	67	780	220
Invention	68	280	200
Invention	69	200	160
Invention	70	165	175

La lecture du tableau 4 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de talc selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles à haute concentration en matière sèche.

Cette lecture permet en outre de constater que l'utilisation d'un polyacrylate couramment utilisé pour la mise en suspension de substances minérales à surface hydrophile ne permet pas d'obtenir des suspensions de talc à faible viscosité Brookfield.

EXEMPLE 6 :

Cet exemple concerne l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation de suspensions aqueuses de mica

Dans ce but, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 1, on mélange du mica commercialisé sous le nom de Ascoat 30 par la société Jungbunzlauer GmbH avec une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une suspension à 68 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,6 % en poids sec de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Essai n° 71 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un copolymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique 4,7 et composé en pourcentage massique de 90 % d'acide acrylique et 10 % de méthacrylate d'alcool laurique éthoxylé avec 23 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 72 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un copolymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,66 et composé en pourcentage massique de 90 % d'acide acrylique et 10 % de méthacrylate de nonyl phénol éthoxylé avec 30 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 73 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,0 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène et oxypropylé avec 13 moles d'oxyde de propylène.

Essai n° 74 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 75 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 40 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 76 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,43 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 60 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 77 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,54 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle linéaire à 22 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Essai n° 78 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,52 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe -N-(R"R") avec R" et R" des chaînes alkyles linéaires à 12 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=2 et n égal 25.

Essai n° 79 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,47 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 28 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Essai n° 80 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,79 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 30 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25

Essai n° 81 :

5 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,59 et composé, en pourcentage massique, de :
 90 % d'acide acrylique
 10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Essai n° 82 :

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,02 et composé, en pourcentage massique, de :
 87 % d'acide acrylique
 3 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 83 :

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,94 et composé, en pourcentage massique, de :
 93 % d'acide acrylique
 7 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 84 :

25 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,74 et composé, en pourcentage massique, de :
 85 % d'acide acrylique
 15 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 85 :

35 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
 85 % d'acide acrylique
 5% d'acrylamide
 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 86 :

40 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,67 et composé, en pourcentage massique, de :
 95 % d'acide acrylique
 5 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 87 :

50 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,94 et composé, en pourcentage massique, de :
 90 % d'acide acrylique
 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 88 :

55 Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,66 et composé, en pourcentage massique, de :

81
77

90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène
Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 5 suivant.

TABLEAU 5

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 1/min	1001/min
Art antérieur	71	5200	1800
Art antérieur	72	5200	1600
Invention	73	1500	560
Invention	74	2550	940
Invention	75	3400	1300
Invention	76	2500	440
Invention	77	1250	770
Invention	78	1400	500
Invention	79	1100	440
Invention	80	1000	400
Invention	81	800	420
Invention	82	2800	1000
Invention	83	2000	1300
Invention	84	1000	440
Invention	85	1700	720
Invention	86	1550	670
Invention	87	1400	740
Invention	88	2300	1030

La lecture du tableau 5 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de mica selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles à haute concentration en matière sèche.
Cette lecture permet en outre de constater que l'utilisation de copolymère de l'art antérieur ne permet pas d'obtenir des suspensions aqueuses de mica à faible viscosité Brookfield.

EXEMPLE 7 :

Cet exemple concerne l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation de suspensions aqueuses de kaolin.
Dans ce but, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 1, on mélange du kaolin commercialisé sous le nom de SPS par la société ECC avec, une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une suspension à 66 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,52 % en poids sec de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Essai n° 89 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

Essai n° 90 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 0,40 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène

Essai n° 91 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 0,42 et composé, en pourcentage massique, de 95 % d'acide acrylique 5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 6 suivant.

TABLEAU 6			
	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 U/min	100U/min
Art antérieur	89	4000	850
Invention	90	3720	840
Invention	91	3700	710

La lecture du tableau 6 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de kaolin selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles à haute concentration en matière sèche.

EXEMPLE 8 :

Cet exemple concerne l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation de suspensions aqueuses de mélanges de matières minérales qu'elles soient à surface hydrophile ou à surface hydrophobe.

Essai n° 92 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de carbonate de calcium et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange équipondéral en matière sèche des deux suspensions aqueuses obtenues

A cet effet, on prépare, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres, une suspension aqueuse de carbonate de calcium en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bêcher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 70 % de concentration en matière sèche. Ce bêcher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,5 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension

La copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de : 90 % d'acide acrylique 10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPS par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 63% et une teneur en copolymère à tester égale à 0,5 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant dans un bêcher, 714,3 grammes de l'une et 793,7 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de carbonate de calcium et à 50 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (Tb) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 U/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1900 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50 % /50 % en poids sec) de carbonate de calcium et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (66,3 %).

Essai n° 93 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de carbonate de calcium et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 70 % en poids sec de carbonate de calcium et 30 % en poids sec de kaolin.

A cet effet, on prépare, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres, une suspension aqueuse de carbonate de calcium en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bûcher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 70 % de concentration en matière sèche. Ce bûcher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,5 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyril phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPS par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 63 % et une teneur en copolymère à tester égale à 0,5 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bûcher, 1000 grammes de l'une et 476,2 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70 % en poids sec de carbonate de calcium et à 30 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (T_0) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1100 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (70 % / 30 % en poids sec) de carbonate de calcium et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (67,7 %).

Essai n° 94 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de kaolin et une suspension aqueuse de mica, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 50 % en poids sec de kaolin et 50 % en poids sec de mica.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de kaolin en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bûcher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de kaolin (commercialisé sous le nom de SPS par la société ECC) nécessaire pour obtenir une suspension à 65,1 % de concentration en matière sèche. Ce bûcher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 2,54 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle linéaire à 22 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q = 1 et n égal 25.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de mica (commercialisé sous le nom Ascoat 30 par la société Jungbunzlauer GmbH) ayant une concentration en matière sèche de 67,4 % et une teneur en copolymère à tester égale à 0,6 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bûcher, 760 grammes de l'une et 742 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de kaolin et 50 % en poids sec de mica.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (T_0) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 732 mPas.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50 % / 50 % en poids sec) de kaolin et de mica facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (66,2 %).

Essai n° 95 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de kaolin et une suspension aqueuse de mica, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 75 % en poids sec de kaolin et 25 % en poids sec de mica.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de kaolin en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un b cher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de kaolin (commercialisé sous le nom de SPS par la société ECC) nécessaire pour obtenir une suspension à 65,1 % de concentration en matière sèche. Ce b cher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en œuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un copolymère de viscosité spécifique égale à 2,54 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacryluréthane, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle linéaire à 22 atomes de carbones, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de mica (commercialisé sous le nom Ascoat 30 par la société Jungbunzlauer GmbH) ayant une concentration en matière sèche de 67,4 % et une teneur en copolymère à tester égale à 0,6 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un b cher, 1152 grammes de l'une et 371 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 75 % en poids sec de kaolin et 25 % en poids sec de mica.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To)   l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1380 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (75 % / 25 % en poids sec) de kaolin et de mica facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,6 %).

Essai n° 96 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de kaolin.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un b cher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce b cher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en œuvre dans cet essai est un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristeryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPESWHITE par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 65,1 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1,0 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un b cher, 1155,6 grammes de l'une et 384 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To)   l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1230 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (75 % / 25 % en poids sec) de talc et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %)

Essai n° 97 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de kaolin.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un b cher de deux litres  quipp  d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce b cher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPESWHITE par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 65,1 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1,0 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un b cher, 770,5 grammes de l'une et 768 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To)   l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 2380 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50 % / 50 % en poids sec) de talc et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %).

Essai n° 98 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de kaolin.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un b cher de deux litres  quipp  d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce b cher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPESWHITE par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 65,1 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1,0 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un b cher, 385,2 grammes de l'une et 1152 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To)   l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1860 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (25 % / 75 % en poids sec) de talc et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %).

Essai n° 99

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de carbonate de calcium

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un b cher de deux litres  quipp  d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce b cher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en œuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation, à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristeryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien, de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1,0 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un b cher, 1155,5 grammes de l'une et 384,6 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de carbonate de calcium.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To)   l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 1/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 150 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (75 % / 25 % en poids sec) de talc et de carbonate de calcium facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %), ceci à l'aide de l'utilisation d'un seul dispersant.

Essai n° 100

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de carbonate de calcium.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un b cher de deux litres  quipp  d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en œuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristeryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un b cher, 770,4 grammes de l'une et 769,2 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de carbonate de calcium.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To)   l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 1/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 350 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50 % / 50 % en poids sec) de talc et de carbonate de calcium facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %), ceci à l'aide de l'utilisation d'un seul dispersant

87
80Essai n° 101:

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de carbonate de calcium

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bûcher de deux litres équipé d'un agitateur Pandraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension

Le copolymère mis en œuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acrylamide 10 % de méthacrylate de tristeryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène. De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bûcher, 385,2 grammes de l'une et 1153,8 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de carbonate de calcium.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 1/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 220 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (25 % / 75 % en poids sec) de talc et de carbonate de calcium facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %), ceci à l'aide de l'utilisation d'un seul dispersant.

Essai n°102 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer directement une suspension aqueuse mixte 50 % en poids sec de carbonate de calcium et 50 % en poids sec de talc.

A cet effet, on prépare, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres, et à partir du talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals), une suspension aqueuse mixte de carbonate de calcium et de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bûcher de deux litres équipé d'un agitateur Pandraulik et contenant de l'eau, une même quantité dudit marbre et dudit talc nécessaire pour obtenir une suspension à 65 % de concentration en matière sèche. Ce bûcher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 2,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en œuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristeryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Après 20 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 1/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 350 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50% / 50% en poids sec) de carbonate de calcium et de talc facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65 %).

EXEMPLE 9 :

Cet exemple concerne l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation d'une suspension de carbonate de calcium grossier soumise à un broyage pour l'affiner on une suspension microparticulaire. Dans ce but, une suspension de carbonate de calcium grossier a été préparée à partir d'un carbonate de calcium naturel commercialisé sous le nom BL 200 par la société OMYA S.A., en mettant en œuvre les divers agents d'aide au broyage à tester :

29

Essai n°103 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0.67 et composé, en pourcentage massique, de :

- 95 % d'acide acrylique
- 5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone. m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Essai n° 104 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4.6 et composé, en pourcentage massique,

de:

- 90 % d'acide acrylique
- 10 % de méthacrylate de tristyrylphénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), ayant une granulométrie telle que 19 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres.

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale.

L'agent d'aide au broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyeur est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètres à 1,0 millimètre.

La volume total occupé par le corps broyeur est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g. La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 micromètres permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyeur.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ

A la fin du broyage (T0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire affinée et on mesure la viscosité à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

La granulométrie est déterminée par la mesure à l'aide d'un Sédigraph 5100 de la société Micromeritics.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 7 suivant.

TABLEAU 7

	Essai n	Agent d'aide au broyage utilisé		Granulométrie % < 1 µm	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		Viscosité spécifique	Consommation % sec/sec		10 t/min	100 t/min
Invention	103	0,67	1,27	31	8100	1250
Invention	104	4,6	1,1	45	8500	2040

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

La lecture du tableau 7 permet de constater l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium affinées à haute concentration en matière sèche

EXEMPLE 10:

Cet exemple concerne l'utilisation d'un copolymère dont au moins l'un des monomères a une structure tensio-active dans la préparation d'une suspension aqueuse de mica grossier (commercialisé par la société Jungbunzlauer GmbH sous le nom ASCOAT 30, de granulométrie dont 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre) pour l'affiner en une suspension microparticulaire.

Essai n°105 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre, avec le même matériel et le même mode opératoire que ceux de l'exemple 9 à l'exception de la matière sèche de la suspension qui est égale à 65 %, un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,85 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à 0, q=1 et n égal 25.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 8 suivant :

TABEAU 8

	Essai n	Agent d aide au broyage utilisé		Granulométrie % < 1 µm	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		Viscosité spécifique	Consommation % sec/sec		10 t/min	100 t/min
Invention	105	1,85	0 70	36 1	25000	4100

La lecture du tableau 8 permet de constater l'obtention de suspensions aqueuses de mica affînées à haute con-
centration en matière sèche ce qui est impossible par la mise en oeuvre d'un agent de l'art antérieur

Revendications

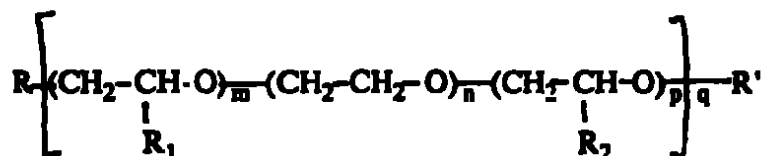
1. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse, quelle que soit la nature hydrophile ou hydrophobe des matières minérales à disperser et/ou broyer, caractérisée en ce que le dit copolymère est constitué de :

a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi obligatoirement parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, auxquels peuvent éventuellement s'ajouter les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C₁ à C₄, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulfonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges,

c) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, ou encore par les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamido-propyl-triméthylammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl-ammonium-éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthylallyl-ammonium chlorure,

d) d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :



dans laquelle :

- m et p représentant un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :

$$0 \leq q(n+m+p) \leq 100$$

R₁ l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R₂ l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanno méthacryluréthanno, α-α' diméthyl-m-isopropionyl- bonzyluréthanno, allyluréthanne,

R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 8 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 8 atomes de carbone lorsque R représente les insaturés uréthannes tels

que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-m-isopropenyl- benzyluréthane, allyluréthane,

et

R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 30 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone lorsque R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique

le total des constituants (a), (b), (c) et (d) étant égal à 100

et en ce qu'il a une viscosité spécifique au plus égale à 50 et préférentiellement au plus égale à 25.

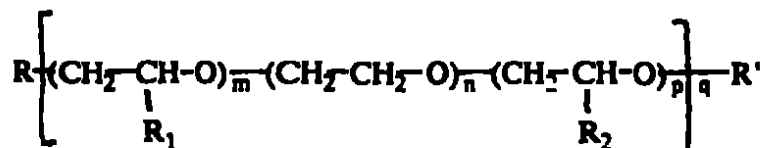
2. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage selon la revendication 1 caractérisée en ce que le copolymère est constitué :

a) de 99 % à 10 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi obligatoirement parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, auxquels peuvent éventuellement s'ajouter les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C₁ à C₄, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges

b) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulfonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges.

c) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, ou encore par les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamido-propyl-triméthylammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl-ammonium-éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallylammonium chlorure,

d) de 1 % à 90 % en poids d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I):



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :

$$0 \leq q(n+m+p) \leq 100$$

R₁ l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle.

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi que les insaturés uréthanés tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-m-isopropenyl- benzyluréthane, allyluréthane.

R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 8 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 8 atomes de carbone lorsque R représente les insaturés uréthanés tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-m-isopropenyl- benzyluréthane, allyluréthane,

et

R'' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 30 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone lorsque R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique

le total des constituants (a), (b), (c) et (d) étant égal à 100,

et en ce qu'il possède une viscosité spécifique au plus égale à 50 et préférentiellement au plus égale à 25.

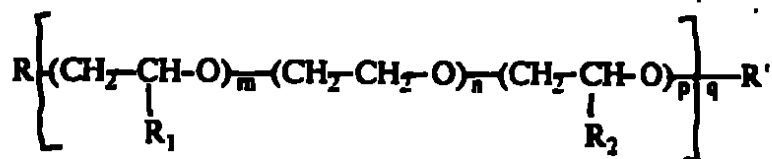
3. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage selon la revendication 2 caractérisée en ce que le copolymère est constitué :

a) de 97 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi obligatoirement parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, auxquels peuvent éventuellement s'ajouter les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C_1 à C_4 , des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthaltysulfonate de sodium, les acides vinyl sulfonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylates ou leurs mélanges.

c) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, ou encore par les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme par exemple le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamidopropyl-triméthyl-ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl-ammonium-éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallammonium chlorure,

d) de 3 % à 50 % en poids d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :

88
84

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :
 $0 \leq q(n+m+p) \leq 100$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthane méthacryluréthane, α - α' diméthyl-m-isopropenyl- benzyluréthane, allyluréthane.

R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 8 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 8 atomes de carbone lorsque R représente les insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-m-isopropenyl- benzyluréthane, allyluréthane.

et

R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle ou encore les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 30 atomes de carbone ou bien les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone lorsque R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique

le total des constituants (a), (b), (c) et (d) étant égal à 100

et en ce qu'il possède une viscosité spécifique au plus égale à 50 et préférentiellement au plus égale à 25.

4. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que R' représente le radical hydrophobe tel que le radical tristyrylphényle lorsque R représente le radical insaturé méthacrylate ou méthacryluréthane.
5. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le copolymère est sous forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente choisie dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium ou l'ammonium ou encore les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine et/ou par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente choisie dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore, par certains cations de valence plus élevée.
6. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit copolymère est introduit à raison de 0,05 % à 5 % en poids de la fraction séchée du copolymère par rapport à la masse sèche de la ou des substances minérales

7. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que la ou les matières minérales sont choisies parmi les substances minérales à surface hydrophile chargées et préférentiellement choisies parmi les carbonates de calcium naturels ou synthétiques ou la dolomie ou les kaolins ou leurs mélanges et très préférentiellement parmi la craie, la calcite, ou le marbre
8. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que la ou les matières minérales sont choisies parmi les substances minérales à surface hydrophobe et préférentiellement choisie parmi le talc ou le mica ou leurs mélanges.
9. Utilisation d'un copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de matières minérales selon les revendications 1 à 6 caractérisée en ce que les matières minérales sont un mélange de matières minérales à surface hydrophile et/ou un mélange de matières minérales à surface hydrophobe et préférentiellement un mélange de talc et de carbonate de calcium ou de talc et de kaolin.

89
85

EP 0 892 020 A1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 98 42 0119

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D.A	EP 0 215 565 A (ALLIED COLLOIDS) 25 mars 1987 * revendication 1 *	1	C09C3/04 C08F220/28
A	EP 0 412 027 A (COATEX) 6 février 1991 * revendication 1 *	1.6.8	
A	EP 0 011 806 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 11 juin 1980 * revendication 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C09C C08F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 31 août 1998	Examinateur Van Bellingen, I
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : thèse ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille document correspondant	

EPO FORM 1503 03 02 (FPO:CE)

39

90
86



(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:
14.10.1998 Bulletin 1998/42

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 220/04**, **C08F 220/36**,
C04B 24/26

(21) Application number: 98105921.5

(22) Date of filing: 01.04.1998

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Designated Extension States:
AL LT LV MK RO SI

- Pleh, Stefan, Dr.
4060 Leonding (AT)
- Akstinat, Manfred H., Dr.
8050 Zürich (CH)
- Burkhardt, Fritz
3414 Oderburg (CH)

(30) Priority: 07.04.1997 AT 579/97

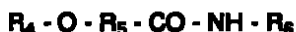
(71) Applicant:
Cement Intellectual Property Ltd.
Hamilton HM 12 (BM)

(74) Representative:
Kunz, Ekkehard, Dr.
Agrolinz Melamin GmbH
Patentabteilung,
St. Peter-Strasse 25
4021 Linz (AT)

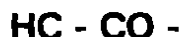
(72) Inventors:
• Lepori, Agostino
21054 Fagnano Olona Varese (IT)

(54) **Acrylic copolymers**

(57) Copolymers which are obtainable by reacting acrylic monomers with monomers of the following formula:



wherein R_4 represents H or a group of the following formulae:



R_5 represents an oxyalkenyl group of the following formulae:



R_6 represents a C_1 -to C_8 -alkyl group, a C_5 - to C_7 -cycloalkyl group, or a phenyl group. The copolymers are very useful as additives or admixtures for improving the properties of construction materials and of dispersions.

EP 0 870 784 A1

Description

1. Description of the invention

The present invention relates to new acrylic copolymers and polymer compositions and their use as dispersants in the preparation of aqueous suspensions of inorganic materials such as cements, clays, talc, lime, calcium carbonate, silicates, calcium sulfate (anhydrous, Hemihydrate, or Dihydrate), ceramic slurries. The new copolymers are very effective in hydraulic cements as superplasticizers capable to impart an extended excellent workability to such mixtures with low air-entraining effect and to reduce the slump loss over a long period of time.

2. The state-of-the-art

Dispersants are useful in preventing settling, deposition, precipitation, agglomeration, flocculation, coagulation, adherence or caking of solid particles in a fluid medium. In aqueous medium, effective dispersants cause the solid particles to repel each other, inhibit their agglomeration or settling and influence the rheology.

The use of organic polymeric dispersants for the preparation of aqueous suspensions of inorganic materials is well known. Various polymeric compositions have been tested. Details of such products, by types and trademarks, are given, e. g., in "Dispersants" - Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - Fourth Edition 1993 - Volume 8, page 302-303, published by John Wiley & Sons Inc.

Dispersants are also used in compositions based on cement such as concrete, mortars and cement pastes. Concretes are made with cement, coarse and fine aggregates and water. Mortars consist of cement, special graded sand and water, while a paste contains only cement and water. Many of the useful properties of cementitious compositions stem from chemical reactions between cement and water, which cause the transformation of the initial aqueous suspension into a rigid solid. Since this transformation is slow, the cementitious composition may be processed, transported, or poured into moulds. Water is one reactant of the hydration reactions of cement and an excess is normally used to obtain a good workability of such mixtures. Because of decreasing strength and increasing permeability, an excess of added water is unfavorable to the properties of the hardened cementitious products. Preparing cement-based mixtures, an effective dispersant reduces the water demand without changing the workability of such mixtures. In cement-concrete technology, dispersants usually are classified as "Chemical admixtures". Water reducers are chemical admixtures, capable of reducing the water requirement of mixtures by about 10 to 15 % b.w. Superplasticizers (or High-Range-Water-Reducers) are chemical admixtures capable of reducing the water requirement by about 25-30 % b.w. Known water reducers are based e. g. on salts of Lignosulfonic Acids, Hydroxycarboxylic Acids or processed Carbohydrates. Traditional superplasticizers are based on Sulfonated Naphthalene Formaldehyde polymers or Melamine Formaldehyde polymers. New types of superplasticizers are e.g. polycarboxylic polymers. A review of chemical admixtures is reported in "Effect of admixtures" Collepardi, M. and Ramachandran, V.S. - 9th Int. Congr. Chem. Cem., 1992, page 529-568, by National Council of Chemical Building Material (New Delhi, India). Traditional superplasticizers impart a very good workability to fresh mixtures, but cannot maintain it for long periods. The workability decreases (hereinafter referred as "slump loss") dramatically already after 20 - 30 minutes. Initial workability can be restored by adding fresh water to those mixtures, but the characteristics with regard to mechanical strength and durability of this type of retempered cementitious compositions are poor. New superplasticizers reduce the "slump loss" effects by applying compositions containing polyoxyalkylene groups in the polymer chains. Examples of these compositions are claimed in European Patent Application 601538/A1 or in European Patent Application 610699/A1. Cement compositions with good workability have been also made adding a polymer of a Hydroxyalkyl(meth)acrylate as superplasticizer, as claimed e. g. in US 4792360 or in US 4473406. The former patents suggest the use of an anti-barring agent during the preparation of a cement mixture, to eliminate air-entraining effects of a superplasticizer. Entrained air is a drawback since it occurs in form of macro-voids of uncontrollable size in hardened concrete or mortar reducing their mechanical properties.

The object of the present invention was therefore, to find additives for dispersions and for cement compositions without the above-mentioned disadvantages and which, especially in cementitious mixtures, show favorable workability development with time and low air-entraining effects. The acrylic copolymers of the present invention solve these problems by acting as superplasticizers in cementitious compositions imparting a good workability to such mixtures over a long period of time combined with low or without air entrainment.

3. Summary of the invention

The present invention relates to acrylic copolymers, which can be obtained by reacting one or more monomers selected from the group consisting of compounds of formulas I and II:

91
87



5 wherein each R_1 independently represents H or CH_3 ,

R_2 represents H or a cation of Na, Li, $\frac{1}{2}$ Ca or C_1 -to C_3 -alkylamine,

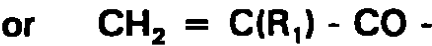
10 R_3 represents a hydroxialkyl group $-(\text{CH}_2)_x \text{OH}$ with $x = 2$ to 10,
with one or more monomers of formula III



15 wherein R_4 represents H or a group of the following formulas:



II



25 R_5 represents an oxialkenyl group of the following formulas:



30 with $m = 15$ to 30 ; $m1 = 5$ to 15 and $n = 2$ to 6

R_6 represents a C_1 -to C_8 -alkyl group, a C_5 - to C_7 -cycloalkyl group, or a phenyl group,
and optionally one or more monomers selected from the group consisting of compounds of formulas IV or V



35 wherein R_7 represents a sulfonic group - SO_3H ,
or a phenyl sulfonic group - $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$,
40 or a 2 - amido - 2-methyl-1-propane sulfonic group of the following formula:



45 or a sulfalkyl carboxylic ester group of the formula



with R representing a C_1 - to C_5 -alkyl group



wherein R_8 represents a polyoxiethylene chain



55 with n_1 being an integer from 2 to 50,

R_9 represents H or CH_3 .

3

These polymers are useful, e. g., as dispersants for aqueous suspensions of cements, clays, calcium carbonate, calcium sulfates (anhydrous, hemihydrate or dihydrate), talc, silicates, stone powders and porcelain slurries. More particularly they can be used in cementitious mixtures, such as concretes, mortars and cement pastes.

The invention further relates to a process of manufacturing of acrylic copolymers by the reaction of the monomers of formulas I and II with monomers of formula III, and optionally with monomers of formulas IV and V.

4. Detailed description of the invention

Examples of the units represented by formula I include acrylic acid, methacrylic acid or crotonic acid and their alkali metal salts, alkaline earth salts, alkylamine salts and substituted alkylamine salts. The alkyl group of the alkylamine salt has preferably 1 to 3 carbon atoms. Examples of substituted alkylamines include monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. Among them, alkali metal salts of methacrylic acid are preferred.

The monomers represented by formula II are acrylic or methacrylic monomers with hydroxialkyl substituents. Examples of such monomers are 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate. The most preferred is the 2-hydroxypropyl acrylate.

The units represented by formula III are preferably poly(oxyethylenepropylene)glycol mono urethanes or their (meth)acrylates, or alternatively mono maleate derivatives. The urethane group connects the strong hydrophobic and the more hydrophilic segments in the molecular structure of these units.

Examples of hydrophobic segments are alkyl or phenyl or cyclohexyl groups, while the hydrophilic segment may independently be oxyalkylene chains with oxypropylene or oxypropylene-oxyethylene repeating units. The number of the oxyalkylene groups constituting the chain varies from 15 to 30. The remaining hydroxyl group of the more hydrophilic segment can be reacted with maleic anhydride or with a (meth)acrylic functional group. The preferred unit of formula III is a poly(oxypropylene)glycol phenyl urethane or its monomaleate derivative. The preferred copolymers are reaction products of monoisocyanate-poly(oxypropylene)glycol-maleic anhydride with a molar ratio of about 1:1:1, or of monoisocyanate-poly(oxypropylene)glycol with a molar ratio of about 1:1. The preferred molecular weight of poly(oxypropylene)glycol is from about 200 to 5000, most preferred about 1000.

The units represented by formula IV are monomers with sulfonic acid end groups and their alkali metal salts, alkaline earth salts, alkylamine salts or substituted alkylamine salts, the same as described above for the units represented by formula I. Examples of these monomers are vinyl sulfonic acid, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS), 4-styrenesulfonic acid. Preferred is vinylsulfonic acid and AMPS.

The units represented by formula V are preferably poly(oxyethylene or oxypropylene)glycol mono(meth)acrylate or poly(oxyethylene or oxypropylene)mono methyl-ether-(meth)acrylate with molecular weights from about 200 to 2000. Most preferred is methoxy(polyoxyethylene)glycol methacrylate with an average molecular weight of about 430 to 1000. In the backbones of the copolymers, the main building blocks are the units of formulas I and II. The unit represented by formula III is very effective as air-detraining agent, when the copolymers of the invention are used in cementitious mixtures.

The molar ratios of the monomer units range from 30 to 79.95 mole %, preferred 40 to 65.95 mole % for units of formula I, from 20 to 69.95, preferred 30 to 55.95 mole % for units of formula II, from 0.05 to 2 mole %, preferred 0.05 to 1 mole % for units of formula III, from 0 to 5 mole %, preferred 3 to 5 mole % for units of formula IV, from 0 to 3 mole %, preferred 1 to 3 mole % for units of formula V.

The polymers according to the present invention can be prepared by known processes. An example is the radical polymerization, using water as a solvent. As solvents also methanol, ethanol, isopropanol, ethyl acetate, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, benzene, toluene, xylene, aliphatic hydrocarbons, such as cyclohexane, n-hexane can be used. A water soluble polymerisation catalyst, such as a potassium or sodium or ammonium salt of persulfuric acid or hydrogen peroxide is preferred, when water is the solvent.

For solvents other than water, the polymerisation initiator can be selected e. g. among benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, azo-bis-isobutyronitrile, azo-bis-2-methyl valeronitrile, dicyclohexylperoxidicarbonate, tert-butylperoxy-2-ethylhexanoate and butylperbenzoate. A polymerization accelerator may be used together with the initiator. Suitable e. g. is sodium hydrogensulfite, mercaptoethanol or sodium formaldehyde sulfoxylate. The polymerization reaction can be generally conducted at a temperature in the range of about 50 to 140°C, depending on the the boiling point of the selected solvents. When water is used, the more preferred range is about 70 to 100°C. The reaction time can vary over a wide range, depending on such factors as polymerization temperature, solvent and initiator concentrations. When using water as solvent and potassium persulfate as initiator at 95°C for example, a reaction time of two to three hours is sufficient to obtain the claimed polymers. It is usually desirable to purge the reactor with nitrogen for a sufficient period to reduce the inhibition effect of the oxygen on the polymerization reaction. It is also preferred to conduct the polymerization under a continuous nitrogen blanket. In a preferred preparation method, the mixture of reactants is prepared by dissolving the reactive monomers in water, followed by pH adjustment with sodium hydroxide to approximately pH 5.5 to 6.5. Then the thus obtained aqueous mixture (preferably at room temperature) and the solution of polymerization initi-

ator are gradually added, at a constant rate over 90 to 120 minutes, to the reactor containing water at 95°C. After the end of the initiator addition, the mixture is allowed to stand at, e. g. 95°C for 15 minutes. The obtained acrylic polymer solutions are ready for use.

The claimed polymers can be used as additives or admixtures for improving the properties of construction materials.

5 Thus, the present invention further relates to a process for improving the properties of construction materials, wherein polymers according to the invention are added to the construction materials.

Preferred construction materials are, e. g. cementitious compositions. The term "hydraulic binders" is used herein in its ordinary sense and refers to any inorganic mixture, which sets and hardens when made into a paste with water.

10 Examples of hydraulic binders include cementitious compounds like portland cements, alumina cements, fly ash, slags, any pozzolanic binder such as, silica fume, and any type of blended cement, and water-curable materials other than cement, such as gypsum, and/or mixtures of them. The acrylic copolymers of the present invention may be used together with known additives and/or known auxiliary materials for mortars, concretes or cement pastes. Examples of such additives include water reducing agents, fluidizing agents, high range water reducing agents, retarders, accelerators, air-entraining agents, foaming agents, blowing agents, rheological additives, waterproofing agents. The formulation of cement mortars, concretes or pastes is not limited. The amount of the claimed acrylic copolymers applied to provide the desired effects of the present invention is typically 0,01-5 parts by weight, preferably 0,1-1,0 part by weight of acrylic polymers, calculated as dry matter in 100 parts of the dry construction material composition. The claimed acrylic copolymers can be dissolved in the blending water for the preparation of the cementitious composition or added to the already kneaded cement admixture. The invention further relates to construction materials, which contain one or more of the copolymers of the invention.

20 The acrylic copolymers of the present invention are also suitable as dispersing agents for, preferably aqueous slurries of inorganic mixtures other than cements. Thus, the invention further relates to the use of the copolymers according to the invention as additives or admixtures to improve the properties of dispersions, and to a process for improving the rheological properties of dispersions, wherein copolymers according to the invention are added to the dispersions. Preferred are dispersions of clays, talcum, lime, ceramic materials, calcium carbonate, calcium sulfate, silicates or mixtures of them. The invention further relates to dispersions, which contain one or more copolymers according to the invention as additives. The dispersions contain preferably 0,01 to 5 % b.w., most preferred 0,05 to 1 % b.w., of the copolymers according to the invention, calculated as dry matter referred to the dry inorganic components in the dispersion. The copolymers according to the invention mainly reduce the viscosity of, preferably aqueous, slurries based on e. g. clays, lime and talcum.

30 It is necessary that the viscosity of the slurry is as low as possible during the preparation in order to afford ease of handling and application operations. The water demand of the aqueous slurries is reduced by the acrylic polymers, which are added in an amount ranging from e. g. 0,01 to 1% b.w. (as dry matter) referred to 100 parts of inorganic component. The acrylic polymer effect is thought to be based on the deflocculation of the small inorganic particles, preventing also their agglomeration.

5. Examples

40 The acrylic polymers of the present invention can be conveniently synthesized by many known polymerisation methods. The present invention is explained by the following examples, which are given for illustrative purpose only and are not meant to limit the invention.

The following monomers were used in the examples:

- 45 AMA: Methacrylic acid (BASF), example for formula I
- HPA: Hydroxypropylacrylate (BASF), example for formula II
- VS: Vinyl sulfonic acid (Aldrich), example for formula IV
- PPG Poly(oxypropylene)glycol (MW 1000) (SAPICI), example for formula V
- PPO 1000: adduct Phenyl isocyanate - PPG (molar ratio 1 : 1), example for formula III
- PPO 1000 MA: adduct PPO 1000-Maleic anhydride (molar ratio 1 : 1), example for formula III
- 50 MPEG: Methoxy(polyoxyethylene)monomethacrylate (8 oxyethylene units).
(Intern. Speciality Chemicals), example for formula V

Example 1

55 In a glass bottom-rounded reactor, equipped with mechanical stirrer, thermometer and reflux condenser, 500 g (0,5 mole) of poly(oxypropylene)glycol (average number of PO = 17) are charged. Under stirring, the system is purged with nitrogen and heated up to 40°C. Then 59,5 g (0,5 mole) of phenylisocyanate are added dropwise during 15 minutes. After completion of the dropwise addition, the reaction system is raised to 85°C and maintained at this temperature for

6 hours. About 550 g of an amber-coloured liquid are obtained, having a viscosity of about 940 mPa.s at 25°C and being free of NCO-groups (Adduct A1).

Example 2

In a glass bottom-rounded reactor equipped with mechanical stirrer, thermometer and reflux condenser 500 g (0,5 mole) of poly(oxypropylene)glycol (average number of PO : 17) are charged. Under stirring, the system is purged with nitrogen and heated up to 40°C. Then 59,5 g (0,5 mole) of phenylisocyanate are added dropwise during 15 minutes. After completion of the dropwise addition, the reaction system is raised to 85°C and maintained at temperature for 6 hours. Then the temperature is decreased to 55°C and 49 g (0,5 mole) of maleic anhydride are added. The reaction temperature is raised to 80°C and is maintained at this temperature for 3 hours. About 590 g of a yellow liquid are obtained, with an acid number of 57 mg KOH/g of adduct, free of NCO-groups and with a viscosity of about 950 mPa.s at 25°C (Adduct A2).

Example 3

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,046 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 4 g (0,0035 mole) of adduct A1, 31,4 g (0,785 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator solution is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then, another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 770 g of a polymer solution with a pH of 6, a total solids content of 29,1 % b.w. and a viscosity of about 195 mPa.s at 25°C are obtained. (Acrylic Polymer B1).

Example 4

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,046 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 6 g (0,0054 mole) of adduct A1, 31,4 g (0,785 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator solution is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then, another initiator solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 775 g of a polymer with a pH of 5,9, a total solids content of 29,3 % b.w. and a viscosity of about 215 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B2).

Example 5

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,046 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 10 g (0,009 mole) of adduct A1, 31,4 g (0,785 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator solution is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then, another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 780 g of a polymer solution with a pH of 6, a total solids content of 28,7 % b.w. and a viscosity of about 210 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B3).

Example 6

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,046 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 2 g (0,0016 mole) of adduct A2, 31,4 g (0,785

mole) of sodium hydroxide in 200g of deionized water.

The initiator solution is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then, another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 770 g of a polymer solution with a pH of 6, a total solids content of 28,5 % b.w. and a viscosity of about 210 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B4).

Example 7

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,046 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 4 g (0,0033 mole) of adduct A2, 31,4 g (0,785 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 770 g of a polymer solution with a pH of 6, a total solids content of 28,6 % b.w. and a viscosity of about 220 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B5).

Example 8

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,046 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 6 g (0,005 mole) of adduct A2, 31,4 g (0,785 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor.

Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 770 g of a polymer solution with a pH of 5,9, a total solids content of 29,2 % b.w. and a viscosity of about 210 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B6).

Example 9

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,046 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 10 g (0,008 mole) of adduct A2, 31,4 g (0,785 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor.

Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 780 g of a polymer solution with a pH of 6, a total solids content of 28,7 % b.w. and a viscosity of about 210 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B7).

Example 10

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 118,8 g (1,381 mole) of methacrylic acid, 78,8 g (0,606 mole) of hydroxypropyl acrylate, 2,4 g (0,002 mole) of adduct A1, 41,4 g (1,035 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor.

Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 780 g of a polymer solution with a pH of 6,1, a total solids content of 29,3 % b.w. and a viscosity

of about 225 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B8).

Example 11

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 75,8 g (0,881 mole) of methacrylic acid, 113,4 g (0,872 mole) of hydroxypropyl acrylate, 5,4 g (0,0044 mole) of adduct A2, 26,4 g (0,66 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added, simultaneously and separately during 90 minutes dropwise into the reactor. Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 765 g of a polymer solution with a pH of 6,1, a total solids content of 28,2 % b.w. and a viscosity of about 210 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B9).

Example 12

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 80 g (0,93 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 8,3 g (0,077 mole) of vinyl sulfonic acid, 4 g (0,0033 mole) of adduct A2, 26,4g (0,66 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 770 g of a polymer solution with a pH of 6,1, a total solids content of 28,4 % b.w. and a viscosity of about 170 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B10).

Example 13

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,048 mole) of methacrylic acid, 100 g (0,769 mole) of hydroxypropyl acrylate, 10 g (0,023 mole) of methoxy(polyoxyethylene) monomethacrylate (with about 8 oxyethylene units), 6 g (0,0054 mole) of adduct A1, 31,4 g (0,785 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 770 g of a polymer solution with a pH of 5,9, a total solids content of 29 % b.w. and a viscosity of about 230 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B11).

Example 14

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,048 mole) of methacrylic acid, 90 g (0,692 mole) of hydroxypropyl acrylate, 20 g (0,046 mole) of methoxy(polyoxyethylene) monomethacrylate (with about 8 oxyethylene units), 6,6 g (0,0054 mole) of adduct A2, 31,4 g (0,785 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 770 g of a polymer solution with a pH of 6,1, a total solids content of 28 per cent and a viscosity of about 200 mPa.s at 25°C are obtained (Acrylic Polymer B12).

Comparative example

200 g of deionized water are charged into a glass bottom-rounded reactor fitted with a stirrer. Free oxygen is purged with nitrogen while stirring. The system is heated up to 96°C. A monomer solution is prepared by dissolving 90 g (1,04 mole) of methacrylic acid, 110 g (0,846 mole) of hydroxypropyl acrylate, 31,3 g (0,784 mole) of sodium hydroxide in 200 g of deionized water.

The initiator solution is prepared by dissolving 3,5 g (0,013 mole) of potassium persulfate in 113,5 g of deionized water. The monomer and initiator solutions are added dropwise, simultaneously and separately during 90 minutes into the reactor. Then another solution of 1,17 g (0,0043 mole) of potassium persulfate in 37,8 g of deionized water is added dropwise to the reaction system during 30 minutes. After completion of the addition, the reaction system is maintained at 96°C for 15 minutes. About 770 g of a polymer solution are obtained, with a pH of 5,9, a total solids content of 27,3 per cent and a viscosity of about 160 mPa.s at 25°C (Acrylic Polymer B13). The obtained polymer is not according to the invention, a monomer according to formula III is missing.

In table 1 the amount of applied monomers in mole %, in table 2 the solids content in % b.w., the pH and the viscosities (measured according to Brookfield at 25 °C) of the polymer solutions are summarized.

Application Examples Ex 1 to Ex 9

The acrylic polymers B2, B4, B5, B7, B8, B12 obtained in examples 4, 6, 7, 9, 10, 14 were applied as superplasticizers for cement based mortars. Mortar samples were prepared with Portland Cement (Normo 4 - Rekingen, Holderbank AG) and sand (CEN STANDARD SAND EN 196-1 - Normensand GmbH) in a Hobart type mixer, according to European Standard EN 196-1. The polymer/cement ratio was 0,002, the water/cement ratio was 0,50 and the sand/cement ratio was 3 (Application examples Ex 1 to Ex 7). The blanks were prepared without acrylic polymers and with a water/cement ratio 0,50 and 0,80 (Application examples Ex 8 and Ex 9). Immediately after mixing, the fresh mortar was tested for bulk density and consistency (spread on flow table), according to European Standard EN 196-1. In order to evaluate the workability loss of the mortar, the consistency (flow table measurement) was determined 30, 60 and 90 minutes after the initial mixing. The results are given in Table 3. As displayed in Table 3, the acrylic polymers of the present invention impart workability to a mortar composition over a long time, even when used in a reduced amount without affecting the compressive strength (measured according to EN-196-1).

Also the entrained air is very low, whereby the bulk density of the mortar is inversely proportional to the amount of entrained air. The density is a factor affecting the workability of the mortar. Mixtures containing more air (low bulk density) have better workability. Surprisingly, the acrylic polymers of the invention allow the preparation of cementitious mixtures with a low air content and with good workability over a long time, in comparison to acrylic polymer B13 (comparative example without the claimed monomer composition in Application example Ex 7), which shows a very low bulk density (air entraining effect).

Application Examples Ex 10 to Ex 25

The acrylic polymers B1, B2, B3, B5, B6, B8, B9, B10, B11 and B12 obtained in examples 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14 were used as dispersants for aqueous suspensions of clays or talcum or calcium carbonate. According to Tappi Official Test Method T 848 om-88 (Viscosity of coating clay slurry), aqueous dispersions of clay (Superclay M from English China Clays - Application examples Ex 10 to Ex 14), or of talcum (Finntalc from Finnminerals OY - Application examples Ex 16 to Ex 19), or calcium carbonate (from OMYA Italia - Application examples Ex 21 to Ex 24) were prepared with introduction of the claimed acrylic polymers as dispersing agent. The dispersing properties of the tested acrylic polymers were evaluated using viscosimetric determinations of the so obtained slurry. The testing equipment was a low-shear viscosimeter (Brookfield Engineering Laboratories Inc.) operated at 20 and 100 rpm spindle speed. The results are given in Table 4, Table 5 and Table 6. When using the acrylic polymers according to the invention, the low-shear viscosity of the slurry is reduced (compared with slurries without acrylic polymers - Application examples Ex 15 for Superclay M, Ex 20 for talcum and Ex 25 for calcium carbonate).

Table 1

Composition of the Copolymers							
Examples	Copolymer	MONOMERS mole %					
		AMA	HPA	VS	MPEG	PPO 1000	PPO 1000MA
Comparative	B13	55,30	44,70	-	-	-	-
3	B1	55,20	44,61	-	-	0,19	-
4	B2	55,10	44,62	-	-	0,28	-
5	B3	55,00	44,53	-	-	0,47	-
6	B4	55,20	44,72	-	-	-	0,08
7	B5	55,20	44,63	-	-	-	0,17
8	B6	55,10	44,65	-	-	-	0,25
9	B7	55,00	44,57	-	-	-	0,43
10	B8	69,40	30,50	-	-	0,10	-
11	B9	50,00	49,50	-	-	-	0,50
12	B10	50,10	45,60	4,10	-	-	0,20
13	B11	56,70	41,70	-	1,30	0,30	-
14	B12	58,40	38,70	-	2,60	-	0,30
AMA Methacrylic acid							
HPA Hydroxypropylacrylate							
VS Vinyl sulfonic acid							
PPG Poly(oxypropylene)glycol (MW 1000)							
PPO 1000 adduct Phenyl isocyanate-PPG (molar ratio 1/1)							
PPO 1000MA adduct PPO 1000-Maleic anhydride (molar ratio 1/1)							
MPEG Methoxy(polyoxyethylene)monomethacrylate (8 oxyethylene units)							

Table 2

Properties of Copolymer - Solutions				
Example	Copolymer	solids %	pH	Viscosity mPa.s (100 rpm Brookfield 25 °C)
Comparative	B13	27,3	5,9	160
3	B1	29,1	6,0	195
4	B2	29,3	5,9	215
5	B3	28,7	6,0	210
6	B4	28,5	6,0	210
7	B5	28,6	6,0	220
8	B6	29,2	5,9	210
9	B7	28,7	6,0	210
10	B8	29,3	6,1	225

10

95
91

EP 0 870 784 A1

Table 2 (continued)

Properties of Copolymer - Solutions				
Example	Copolymer	solids %	pH	Viscosity mPa.s (100 rpm Brookfield 25 °C)
11	B9	28,2	6,1	210
12	B10	28,4	6,1	170
13	B11	29,0	5,9	230
14	B12	28,0	6,1	200
Viscosity = Brookfield 25°C				

Table 3

Copolymers as superplasticizers									
Applica- tion Exam- ple	Additive	W/C	bulk den- sity kg/m ³	SPREAD				C S	
				zero mm	30 min mm	60 min mm	90 min mm	24 h N/mm ²	28 d N/mm ²
Ex 1	B2	0,50	2335	225	219	203	190	11,1	48,6
Ex 2	B4	0,50	2225	220	205	192	183	10,3	44,7
Ex 3	B5	0,50	2330	227	202	188	178	12,3	49,3
Ex 4	B7	0,50	2335	223	216	208	200	9,3	49,2
Ex 5	B8	0,50	2310	221	206	193	187	11,7	47,2
Ex 6	B12	0,50	2292	230	203	185	172	9,7	48,0
Ex 7	B13	0,50	1570	204	204	205	204	2,3	10,9
Ex 8		0,50	2280	177	168	160	150	14,4	48,9
Ex 9		0,60	2270	229	216	211	205	8,8	38,2
Cement	Normo 4 (Holderbank)								
Sand	CEN								
W/C	Water/Cement ratio								
C S	Compressive strength								

Table 4

Copolymers as Dispersants for Superclay M					
Application Example	Additive	P/S	Solids %	Viscosity mPa.s	
				20 rpm	100 rpm
Ex 10	B8	0,002	65,9	7400	5500
Ex 11	B2	0,003	66,2	12000	6200
Ex 12	B5	0,003	66,4	12750	5200
Ex 13	B9	0,003	66,7	12750	6200

11

Table 4 (continued)

Copolymers as Dispersants for Superclay M					
Application Example	Additive	P/S	Solids %	Viscosity mPa.s	
				20 rpm	100 rpm
Ex 14	B10	0,005	66,1	17300	6000
Ex 15	-	-	60,0	30000	9200
Superclay M Clay from English China Clays					
P/S Acrylic polymer (as dry matter)/Superclay M weight ratio					
Viscosity Brookfield 20°C					

Table 5

Copolymers as dispersants for talcum					
Application Example	Additive	P/T	Solids %	Viscosity mPa.s	
				20 rpm	100 rpm
Ex 16	B8	0,005	66,3	2450	3500
Ex 17	B12	0,005	65,6	9500	6200
Ex 18	B6	0,005	65,9	9500	5200
Ex 19	B3	0,005	67,0	13000	6000
Ex 20	-	-	56,2	12500	5100
Talcum Finrtalc from FINNMINERALS OY					
P/T Acrylic polymer (as dry matter)/Talcum weight ratio					
Viscosity Brookfield 20°C					

Table 6

Copolymers as dispersants for calcium carbonate					
Application Example	Additive	P/CC	Solids %	Viscosity mPa.s	
				20 rpm	100 rpm
Ex 21	B1	0,005	70	103	210
Ex 22	B6	0,005	70	95	170
Ex 23	B11	0,003	70	420	336
Ex 24	B11	0,005	70	105	170
Ex 25	-	-	65	23500	9500
Calcium carbonate OMYA 1V (OMYA Italia)					
P/CC Acrylic copolymer (as dry matter)/Calcium carbonate, weight ratio					
Viscosity Brookfield 20°C					

Claims

1. Copolymers obtainable by reacting one or more monomers selected from the group consisting of compounds of formulae I and II:

96
92



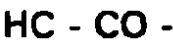
5 wherein each R_1 independently represents H or CH_3 ,

R_2 represents H or a cation of Na, Li, $\frac{1}{2}$ Ca or C_1 -to C_3 -alkylamine,

10 R_3 represents a hydroxialkyl group $-(\text{CH}_2)_x \text{OH}$ with $x = 2$ to 10, with one or more monomers of formula III



15 wherein R_4 represents H or a group of the following formulae:



II

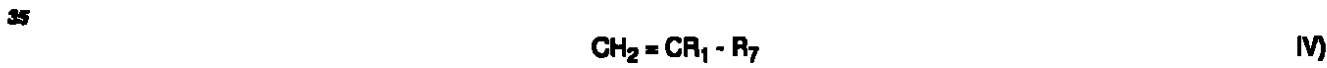


25 R_5 represents an oxyalkanyl group of the following formulae:



30 with $m = 15$ to 30 ; $m1 = 5$ to 15 and $n = 2$ to 6

R_6 represents a C_1 -to C_8 -alkyl group, a C_5 - to C_7 -cycloalkyl group, or a phenyl group, and optionally with one or more monomers selected from the group consisting of compounds of formulae IV or V



40 wherein R_7 represents a sulfonic group - SO_3H , or a phenyl sulfonic group - $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$, or a 2 - amido - 2-methyl-1-propanesulfonic group of the following formula:



45 or a sulfoalkylcarboxylic ester group of the formula



with R representing a C_1 - to C_5 -alkyl group



wherein R_8 represents a polyoxyethylene chain



55 with n_1 being an integer from 2 to 50,

R_9 represents H or CH_3 .

2. Copolymers according to claim 1, wherein the unit of formula III is an adduct of monoisocyanate-poly(oxypropylene)glycol-maleic anhydride with a molar ratio of about 1:1:1, or an adduct of monoisocyanate-poly(oxypropylene)glycol with a molar ratio of about 1:1.

3. Copolymers according to claim 2, wherein the molecular weight of poly(oxypropylene) glycol is from about 200 to 5000.

4. Copolymers according to one of the claims 1 to 3, wherein the mole percentages of the monomers are:

30 to 79.95 mole % for monomers of formula I
20 to 69.95 mole % for monomers of formula II
0.05 to 2 mole % for monomers of formula III
0 to 5 mole % for monomers of formula IV
0 to 3 mole % for monomers of formula V

5. Copolymers according to claim 4, wherein the mole percentages of the monomers are:

40 to 65.95 mole % for monomers of formula I
30 to 55.95 mole % for monomers of formula II
0.05 to 1 mole % for monomers of formula III
3 to 5 mole % for monomers of formula IV
1 to 3 mole % for monomers of formula V

6. Process for the manufacture of copolymers, wherein one or more monomers selected from the group consisting of compounds of formulas I and II:



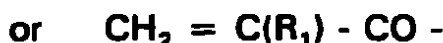
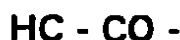
wherein each R_1 independently represents H or CH_3 .

R_2 represents H or a cation of Na, Li, $\frac{1}{2}$ Ca or C_1 -to C_3 -alkylamine,

R_3 represents a hydroxyalkyl group $-(\text{CH}_2)_x \text{OH}$ with $x = 2$ to 10, are reacted with one or more monomers of formula III



wherein R_4 represents H or a group of the following formulae:



R_5 represents an oxyalkenyl group of the following formulae:



with $m = 15$ to 30 ; $m1 = 5$ to 15 and $n = 2$ to 6

R_6 represents a C_1 -to C_8 -alkyl group, a C_5 - to C_7 - cycloalkyl group, or a phenyl group.

and optionally with one or more monomers selected from the group consisting of compounds of formulae IV or V



wherein R_7 represents a sulfonic group - SO_3H ,
or a phenyl sulfonic group - $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$,
or a 2-amido-2-methyl-1-propanesulfonic group of the following formula:



or a sulfoalkylcarboxylic ester group of the formula



with R representing a C_1 - to C_5 -alkyl group



wherein R_8 represents a polyoxyethylene chain



with n_1 being an integer from 2 to 50,
 R_9 represents H or CH_3 .

7. Process for improving the properties of construction materials, wherein polymers according to one of the claims 1 to 6 are added to construction materials.

8. Process according to claim 7, wherein cements, gypsum, fly ashes, , silica fume, and/or mixtures of them are used as construction materials.

9. Use of copolymers according to one of the claims 1 to 6 as additives or admixtures to improve the properties of construction materials.

10. Construction materials which contain one or more copolymers according to one of the claims 1 to 6 as additives or admixtures.

11. Construction materials according to claim 10, which contain 0,01 to 5 % b.w., preferably 0,1 to 1 % b.w., of the additives or admixtures.

12. Process for improving the rheological properties of dispersions, wherein copolymers according to one of the claims 1 to 6 are added to dispersions.

13. Process according to claim 12, wherein dispersions of clays, talcum powders, lime, ceramic materials, calcium carbonate, calcium sulfates, silicates or a mixture of them are used.

14. Use of copolymers according to one of the claims 1 to 6 as additives or admixtures to improve the properties of dispersions.

15. Dispersions which contain one or more copolymers according to one or more of the claims 1 to 6 as additives or admixtures.

16. Dispersions according to claim 15, which contain 0,01 to 5 % b.w., preferably 0,05 to 1 % b.w., of the additives or admixtures.



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 98 10 5921

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
A	EP 0 424 751 A (HOECHST AG) 2 May 1991		C08F220/04
A	EP 0 315 876 A (HOECHST AG) 17 May 1989		C08F220/36
D,A	DE 43 38 867 A (SKW TROSTBERG AG) 9 June 1994		C04B24/26
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)
			C08F
			C04B
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search		Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE		14 July 1998	Cauwenberg, C
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone			
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category			
A : technological background			
O : non-written disclosure			
P : intermediate document			
T : theory or principle underlying the invention			
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date			
D : document cited in the application			
L : document cited for other reasons			
A : member of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 1503 (01.08.98) (P04C01)

98
94

EUROPEAN PATENT APPLICATION

Application number: 87304805.2

Int. Cl. 4: C09D 7/12, C09D 5/02,
 C08F 220/12,
 //(C08F220/12,220:06,222:20)

Date of filing: 01.06.87

Priority: 03.06.86 GB 8613408

Date of publication of application:
 09.12.87 Bulletin 87/50

Designated Contracting States:
 BE DE ES FR GB NL SE

Applicant: Crown Decorative Products Ltd
 P.O. Box 37 Crown House Hollins Road
 GB-Darwen(GB)

Inventor: Tonge, Christopher James
 7 Limes Avenue
 Darwen BB3 2SG(GB)

Representative: Medlock, Edwin Roy
 10 Victoria Road Grappenhall
 Warrington, WA4 2EN(GB)

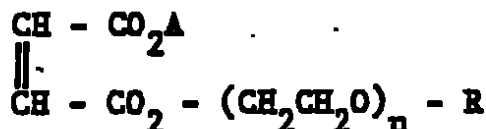
Thickeners for emulsion paints.

The thickener comprises:

(a) 25 - 45% of methacrylic acid, acrylic acid or a mixture thereof;

(b) 25 - 65% of alkyl acrylate such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, alkyl methacrylate such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, lauryl methacrylate or a mixture thereof;

(c) 1 - 40% of an ester of composition:



in which R is a C₁₂-C₂₅ alkyl group,

n = at least 10; m = at least 5

A = H, -(CH₂CH₂O)_n-R, C₁-C₂₀ alkyl, -(CH₂CH₂O)_m-H or -(CH₂CH₂O)_m-CH₃

(d) 0 - 1% of a polyethylenically unsaturated monomer effective for chain branching or crosslinking such as diallyl maleate, diallyl phthalate, divinyl benzene, allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, or trimethylol propane triacrylate.

EP 0 248 612 A2

Xerox Copy Centre

THICKENERS FOR EMULSION PAINTS

Background

So-called "associative thickeners" have been exploited commercially in a wide range of coatings recently. Such thickeners show many advantages in emulsion paints over traditional thickeners, such as cellulose and non-associative alkali-soluble acrylics, including better flow and levelling, improved application characteristics especially with rollers and good water resistance. A common feature of these associative thickeners is that they comprise molecules that contain both hydrophilic and hydrophobic sections. The hydrophilic parts maintain the solubility of the molecule in the aqueous phase whilst the hydrophobic parts have a tendency to associate with the hydrophobic parts of dissolved or dispersed materials.

One of the most economical types of prior art associative thickener is based on a copolymer of various (meth) acrylates and (meth) acrylic acid which has been modified to give branches from the main polymer chain consisting of a hydrophilic polyethylene oxide chain tipped by a moderately large hydrophobic group. Such associative branches are commonly introduced by the use of a monomer comprising an ester of a polymerisable mono- or di-carboxylic acid and a hydroxy terminated non-ionic surfactant. This class of monomer can be described by the formula:



Where R_1 is an ethenyl or ethenylene group such as



n is an integer between 10 and 100

$m = 1$ for when R_1 is ethenyl and $m = 2$ when R_1 is ethenylene

R_2 is the hydrophobic part of the molecule which is commonly a C_{12} to C_{26} alkyl group, an alkyl (C_6 - C_8) phenyl or a polyalkylene (C_3 or C_4) oxide chain.

The patent literature shows that several combinations of these components have already been recognised as having the potential for use in thickeners:

EP 0 011 808 (Dow) suggests:

R_1 is $CH_2 = CH$ - or $CH_2 = C(CH_3)$ -

$n = 8-100$; $m = 1$

R_2 is alkyl phenol or propoxylated alkyl phenol

EP 0 013 838 (Rohm and Haas) recommends:

R_1 is $CH_2 = CH$ - or $CH_2 = C(CH_3)$ -

$n = 8-80$; $m = 1$

R_2 is C_{12} - C_{18} alkyl

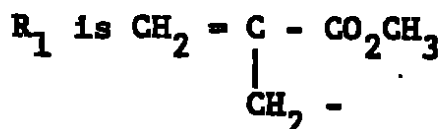
GB 2 127 838 (Uniroyal) defines useful materials where:

R_1 is $-CH = CH -$ or $-CH = C(CH_3) -$

$n = 10-70$; $m = 2$

R_2 is alkyl phenol

JA 83 180 510 (Toyo Soda); Chem Abs. 1984 100 104082 suggests:



$n =$ (unspecified); $m = 1$

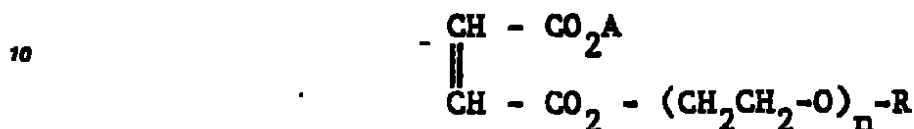
R_2 is C_{18} alkyl

99
95

Summary of Invention

The present invention provides an improved thickener comprising a polymer prepared from the following components:

- 5 (a) 25 - 45% methacrylic acid, acrylic acid or a mixture thereof;
- (b) 25 - 85% alkyl acrylate, alkyl methacrylate or mixture thereof;
- (c) 1 - 40% of an ester of composition



15 in which R is a C₁₂-C₂₅ alkyl

n = at least 10; m = at least 5

A = H, -(CH₂CH₂-O)_n-R, C₇-C₂₀ alkyl, -(CH₂CH₂-O)_m-H or (CH₂CH₂-O)_m-CH₃

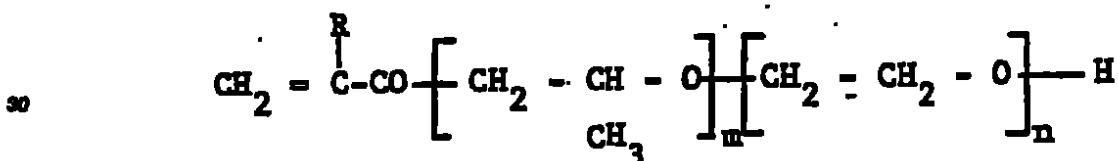
(d) 0 - 1.0% of a polyethylenically unsaturated monomer which is effective for chain branching or crosslinking

20 (e) Not more than 10% of an ethylenically unsaturated hydrophilic monomer The total of components (a), (b), (c), (d) and (e) being in substance 100%.

Suitable monomers of component (b) are methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate and lauryl methacrylate.

25 Examples of monomers of component (d) are diallyl maleate, diallyl phthalate, divinyl benzene, allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and trimethylol propane triacrylate.

The monomers of component (e) may have the general formula:

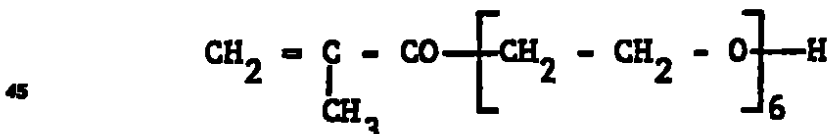
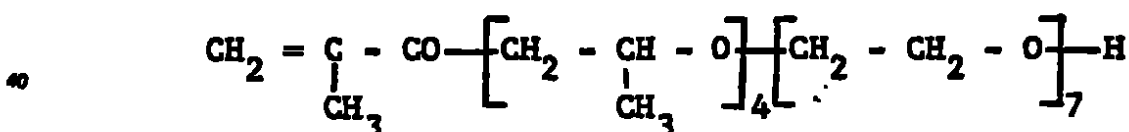


where R is H or -CH₃;

m is an integer between 0 and 10;

35 n is an integer between 5 and 20.

Useful examples of component (e) are:



50 Compositions according to the invention, when used as a thickener for emulsion paints, provide the properties expected from an associative thickener, namely, rheological control during application including good flow, levelling and freedom from roller spatter and good in-can structure. In addition they show an unexpected and remarkable improvement in paint stability and compatibility with the pigments or stainers used to colour the paint.

55

3

Example:Preparation of the associative monomer (Component (c))

83.35 parts of an ethoxylated cetyl/oleyl alcohol containing 19 ethylene oxide units was heated with 6.85 parts of maleic anhydride at 150°C for 1 hour. The material was cooled and used without further treatment.

Similar monomers were made using a variety of ethoxylated alcohols. Where the water content of these surfactants exceeded 0.5% they were dried by refluxing with toluene under a Dean and Stark water separator. Most of the toluene was removed under vacuum. The examples are summarised in Table 1.

Preparation of the polymeric thickener

The following formulation was used:

15 A water 520
Surfactant (30%) * 28.7
B Ethyl acrylate 342
Methacrylic acid 207
Associative Monomer * 38.5
20 Diallyl phthalate 0.7
C Water 880
Surfactant (30%) * 28.7
D Ammonium persulphate 0.8
Water 72
25 E Ammonium persulphate 0.2
Water 75

*The surfactant used is an anionic sulphosuccinate type.

*Component (c) as prepared above.

A is charged to a 2 litre flask fitted with a thermometer, a reflux condenser and inlets for various materials, and purged with nitrogen whilst heating to 80 - 85°C. The monomers B are mixed together and stirred into C to form a pre-emulsion. 85g of the pre-emulsion is added to A at 80°C and followed by 50g of D. After completion of the initial reaction (10 minutes) the remainder of the pre-emulsion and D are fed into the flask steadily over a period of 1 hour. The temperature is maintained at 80 - 85°C. On completion of the feed the emulsion is held at 85°C for 15 minutes. E is added followed by a further hold period of 15 minutes. The emulsion is then cooled, discharged and filtered.

Typical properties are:

Non-volatile content 30.3%
pH 3.8
Particle size <100 nm
40 Grit retained on 53 micron sieve negligible
Appearance low viscosity milky liquid

Neutralised solution viscosity

45 The pH of a 1% non-volatile dilution in water is raised to 9.0 - 9.5 with aqueous ammonia solution. The viscosity is measured using a Haake VT 24 viscometer with an MVI rotor at 25°C. Viscosity measurements on the example above were as follows:

525 cp at 13.25 s⁻¹
80 388 cp at 28.5 s⁻¹
287 cp at 53.0 s⁻¹
216 cp at 108 s⁻¹
165 cp at 212 s⁻¹
128 cp at 424 s⁻¹

Preparation of emulsion paint

An emulsion paint was prepared using conventional manufacturing techniques:

<u>Ingredients</u>	<u>Amounts</u> (parts by weight)
Mains water	2160.0
1,2-Benzisothiazolin-3-one 33% aqueous suspension	6.0
Thickener of the above example @ 10% non-volatile	100.0
Ammonium hydroxide solution, 0.89 S.G.	52
"TEXANOL" (R.T.M.) ester-alcohol	100.5
Sodium salt of a polymeric carboxy- lic acid "OROTAN" (R.T.M.) 731	67.5
Foam control agent "BEVALOID" (R.T.M.) 677	30.0

To the mixture of the above ingredients was then added:

China clay (Grade B. E.C.C. International)	300.0
Calcium carbonate "SNOWCAL" (R.T.M.) 6ML	495.0
Talc "MISTRON" (R.T.M.) 754	300.0
Titanium dioxide pigment "TIOXIDE" (R.T.M.) R-XL	2250.0

The mixture was then dispersed for 15 minutes with a high speed mixer. To the mixture was then added:

	Mains water	510.0
5	Vinyl acetate/"VEOVA" (R.T.M.) 10	1830.0
	Copolymer emulsion 55% non-volatile	
10	"EMULTEX" (R.T.M.) VV 536	
	Thickener of the above example @	300.0
	10% non-volatile	
15	Mains water	617.0
	Phthalocyanine Blue paste	40.0
20	dispersion	

The whole was then mixed for a further 15 minutes at a slower speed to ensure maximum viscosity development of the thickener and thorough incorporation of the phthalocyanine blue paste dispersion.

After 18 hours the paint had developed a round, creamy consistency with good application and flow properties and no colour shedding.

Similar paints were prepared using two prior art associative thickeners previously referred to.

After 18 hours the paint based on the first thickener had developed a creamy consistency with good application and flow properties but a distinct layer of darker blue material had shed on to the surface of the paint. This not only has an unpleasant appearance but tends to invite the user to stir or mix the paint with a resultant damage to the structure of the paint. The paint containing the second thickener showed no colour shedding but its consistency was appreciably stiffer and its application and flow properties were poor.

Both paints using the prior art thickeners were assessed as unsuitable for commercial production or use.

A variety of ethoxylated alcohols was used to prepare other monomers which were converted into thickeners and subsequently emulsion paints as described above. The results summarised in Table 1 below indicate some of the useful compositions that can be prepared according to the present invention. These can be used to tailor the thickener to suit specific application requirements.

7
ENCLOSURE - 2 - 11-1

97

TABLE 1

Example	Hydrophobe	No. of moles of ethylene oxide	Thickener Solution Viscosity (1% NY 13s -1 pH 9.0-9.5) 10000s ₁		Relative Paint Thickening Efficiency (i)	Colour Separation (ii)	Colour Develop- ment (iii)
a	cetyl-oleyl	19	808	42	1 (standard)	None	Good
b	cetyl-oleyl	20	791	39	0.93	None	Good
c	cetyl-stearyl	20	743	48	1	None	Good
d	cetyl-stearyl	20	888	48	1	None	Good
e	lauryl	23	420	40	0.76	None	Good
f	nonyl phenol(*)	20	371	39	0.76	None	Good
g	cetyl-stearyl	11	1373	42	1	None	Good
d	cetyl-stearyl	20	791	39	1	None	Good
h	cetyl-stearyl	50	759	45	0.87	None	Fair
i	lauryl	9	291	34	0.81	None	Good
e	lauryl	23	420	40	0.76	None	Good

0 248 612

Notes

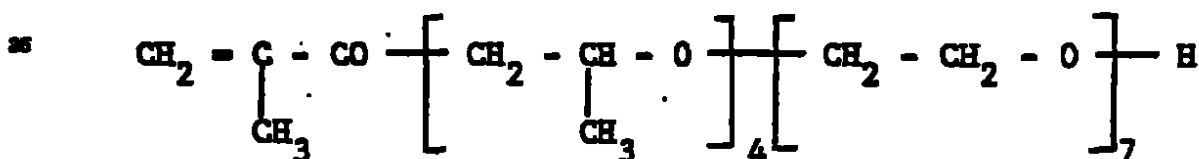
- * This example is not part of the present invention and is included for comparison only.
- (i) The proportion of thickener needed to give the required paint viscosity relative to the amount of thickener (a).
- (ii) The development of a distinct layer of darker blue material on the surface of the paint.
- (iii) "Good" indicates that the strength of the blue colour of the paint did not develop further when the paint was subjected to high-shear mixing. "Fair" indicates a slight colour change.

402

A further example of the preparation of polymeric thickener is:

6 Formulation

- A Water 520
 Surfactant (30%) = 28.7
 B Ethyl acrylate 330
 10 Methacrylic acid 207
 Associative Monomer = 38.5
 Hydrophylic monomer = 12.0
 Diallyl phthalate 0.7
 C Water 680
 15 Surfactant (30%) = 28.7
 D Ammonium persulphate 0.6
 Water 72
 E Ammonium persulphate 0.2
 Water 75
 20 * The surfactant used is an anionic sulposuccinate type
 = Component (c) as prepared above
 = Component (e) had the structure:



30 This thickener was prepared by the procedure described in the first thickener example.

A paint was prepared according to the paint formulation given above using the thickener containing the hydrophylic monomer (e). After 18 hours this paint had developed a creamy consistency with good application and flow properties and no colour shedding. On storage, especially at elevated temperatures, 35 this paint developed a pleasing pasty gel structure whilst retaining its original good application and flow properties. The paint based on the thickener not containing component (e) showed a more slimy gel structure after a similar period of storage and was not considered to be such a desirable product.

40 Claims

1. A thickener comprising a polymer prepared from the following components:
 (a) 25 - 45% of methacrylic acid, acrylic acid or a mixture thereof;
 (b) 25 - 65% of alkyl acrylate such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, alkyl methacrylate such 45 as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, lauryl methacrylate or a mixture thereof;
 (c) 1 - 40% of an ester of composition;



in which R is a C₁₂-C₂₅ alkyl group.

n = at least 10; m = at least 5

65 A = H, -(CH₂CH₂O)_n-R, C₁-C₂₀ alkyl, -(CH₂CH₂O)_m-H or -(CH₂CH₂O)_m-CH₃

(d) 0 - 1% of a polyethylenically unsaturated monomer effective for chain branching or crosslinking such as diallyl maleate, diallyl phthalate, divinyl benzene, allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, or

trimethylol propane triacrylate.

The total of components (a), (b), (c) and (d) being in substance 100%.

2. According to Claim 1 but containing not more than 10% of an ethylenically unsaturated hydrophilic monomer (e). The total of components (a), (b), (c), (d) and (e) being in substance 100%.

5 3. A polymer composition according to Claim 1 in which (a) is 30 - 40%, (b) is 40 - 80%, (c) is 3 - 12%, (d) is 0.05 - 0.5% and the total of (a), (b), (c) and (d) is 100%.

4. A polymer composition according to Claim 2 in which (a) is 30 - 40%, (b) is 30 - 80%, (c) is 3 - 12%, (d) is 0.05 - 0.5%, (e) is 0.5 to 10% and the total of (a), (b), (c), (d) and (e) is 100%.

10 5. A polymer composition according to any of the preceding claims in which the formula of (c) is determined by:

A = H, n = 15-25 and R is a C₁₅-C₂₅ alkyl.

6. A polymer composition according to either of the above examples.

7. A method of thickening an emulsion paint utilising the composition of any of the preceding claims.

8. Emulsion paint including a thickener according to any one of claims 1 to 7.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

403
99

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

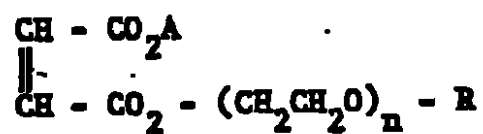
(21) Application number: 87304805.2
 (22) Date of filing: 01.06.87
 (51) Int. Cl. 4: C09D 7/12, C09D 5/02, C08F 220/12, //(C08F220/12, 220:06,222:20)

(20) Priority: 03.06.86 GB 8613408 (4) Date of publication of application: 09.12.87 Bulletin 87/50 (54) Designated Contracting States: BE DE ES FR GB NL SE (56) Date of deferred publication of the search report: 21.06.89 Bulletin 89/25	(71) Applicant: Crown Decorative Products Ltd P.O. Box 37 Crown House Hollins Road GB-Darwen(GB) (72) Inventor: Tonge, Christopher James 7 Limes Avenue Darwen BB3 2SG(GB) (73) Representative: Medlock, Edwin Roy 10 Victoria Road Grappenhall Warrington, WA4 2EN(GB)
--	---

(54) **Thickeners for emulsion paints.**

(57) The thickener comprises:
 (a) 25 - 45% of methacrylic acid, acrylic acid or a mixture thereof;
 (b) 25 - 85% of alkyl acrylate such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, alkyl methacrylate such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, lauryl methacrylate or a mixture thereof;
 (c) 1 - 40% of an ester of composition:

dimethacrylate, or trimethylol propane triacrylate.



EP 0 248 612 A3

in which R is a C₁₂ - C₂₅ alkyl group,
 n = at least 10; m = at least 5
 A = H, -(CH₂CH₂O)_n - R, C₁ - C₂₀ alkyl, -
 (CH₂CH₂O)_m-H or -(CH₂CH₂O)_m-CH₃
 (d) 0 - 1% of a polyethylenically unsaturated monomer effective for chain branching or crosslinking such as diallyl maleate, diallyl phthalate, divinyl benzene, allyl methacrylate, ethylene glycol



EP 87 30 4805

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 116 930 (BASF) * Claims 1,3; page 6, line 30; page 13, lines 1-2 *	1	C 09 D 7/12 C 09 D 5/02 C 08 F 220/12
A	GB-A-2 053 937 (NL INDUSTRIES)	1	
A,D	GB-A-2 127 836 (UNIROYAL) * Claims 1,3-6 *	1	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. 4)
			C 09 D C 08 F
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 31-03-1989	Examiner BUSCAGLIONE Y.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

EP-0 FORM (01/01/89) (page 1)

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación

20 de Diciembre de 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional

WO 01/96007 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

B01F 17/52, D21H 19/58,
19/60, C09K 7/02, D21H 17/43, C08F 220/00, 222/00,
C09C 3/04, B01F 17/00, C09D 7/02(84) Estados Designados (regionales): Patente Europea (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE,
TR).

(21) Número de Solicitud Internacional:

PCT/FR01/01804

Declaraciones según la Regla 4.17:

— relativa a la identidad del inventor (regla 4.17.i) para las siguientes designaciones AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, YU, ZA, patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(22) Fecha de Registro Internacional:
(12.06.2001)

Junio 12 de 2001

— relativa al derecho del solicitante de solicitar y obtener una patente (regla 4.17.ii) para las siguientes designaciones AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, YU, ZA, patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(25) Idioma de registro:

Frances

(26) Idioma de Publicación:

Frances

— relativa al derecho del solicitante de reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (regla 4.17.iii) para las siguientes designaciones AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, YU, ZA, patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(30) Información de Prioridad:
00/07639

Junio 15 de 2000 (15.06.2000) FR

— relativa a la calidad de inventor (regla 4.17.iv) para Estados Unidos únicamente

(71) Solicitante (para todos los Estados designados excepto Estados Unidos de América): COATEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I, Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

Publicada:

— con reporte de búsqueda internacional
— antes de la expiración del límite de tiempo para modificar las reivindicaciones y ser publicada de nuevo en el caso de recibo de modificaciones

(72) Inventores; y

(75) Inventores/Solicitantes (para Estados Unidos de América solamente): SUAU, Jean-Marc [FR/FR]; Le Perrault, F-69480 Lucenay (FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Henriette, F-69005 Lyon (FR). MONGOIN, Jacques [FR/FR]; Enchuel, F-69550 Quincieux (FR).

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase a "Las Notas Gúlas sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.

(74) Agente: HESSANT, Eric; COATEX S.A., 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) Estados Designados (nacionales): AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, US, YU, ZA.

(54) Título: UTILIZACION DE COPOLIMEROS DEBILMENTE ANIONICOS COMO AGENTE DISPERSANTE Y/O DE AYUDA A LA TRITURACION DE SUSPENSION ACUOSA DE MATERIAS MINERALES

(57) Resumen: El invento se refiere a la utilización de un copolímero débilmente aniónico e hidrosoluble, como agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa, que proporciona, por una parte, un débil potencial Zeta a las suspensiones acuosas de las mencionadas cargas y/o pigmentos y, por otra, una estabilización electrostérica de las mencionadas suspensiones. El invento también se refiere a las mencionadas suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales y sus utilizaciones en el ámbito del papel, como la fabricación o el estucado del papel, de los fangos de sondeo utilizados para la prospección o la extracción petrolera. El invento también se refiere a la utilización de dichos agentes dispersantes y/o de ayuda a la trituración, en el ámbito de las pinturas o materiales plásticos como las resinas termoplásticas, o incluso termoendurecibles.

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/96007 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :B01F 17/52, D21H 19/58,
19/60, C09K 7/02, D21H 17/43, C08F 220/00, 222/00,
C09C 3/04, B01F 17/00, C09D 7/02

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/01804

(22) Date de dépôt international : 12 juin 2001 (12.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0007639 15 juin 2000 (15.06.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COA-
TEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord,
F-69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs; et

(73) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SUAU,
Jean-Marc [FR/FR]; Le Perrault, F-69480 Lucenay (FR).
JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Henriette,
F-69005 Lyon (FR). MONGOIN, Jacques [FR/FR];
Enchaël, F-69550 Quincieux (FR).(74) Mandataire : HESSANT, Eric; COATEX S.A., 35, rue
Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).(81) États désignés (national) : AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO,
CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SI, SK, US, YU, ZA.(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i) pour les désignations suivantes AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, YU, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, YU, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour les désignations suivantes AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, YU, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: USE OF WEAKLY ANIONIC COPOLYMERS AS DISPERSING AND/OR GRINDING AID AGENT OF AN AQUEOUS SUSPENSION OF MINERAL MATERIALS.

(54) Titre : UTILISATION DE COPOLYMERES FAIBLEMENT ANIONIQUES COMME AGENT DISPERSANT ET/OU D'AIDE AU BROYAGE DE SUSPENSION AQUEUSE DE MATIERES MINERALES

(57) Abstract: The invention concerns the use of a weakly anionic and water soluble copolymer, as dispersing and/or grinding aid agent of pigments and/or mineral fillers in aqueous suspension providing a low zeta potential to aqueous suspensions of said fillers and/or pigments and providing electro-steric stabilisation to said suspensions. The invention also concerns said aqueous suspensions of pigments and/or mineral fillers and their uses in the fields of paper industry, for making or coating paper, drilling mud for oil exploration and extraction. The invention also concerns the use of said dispersing and/or grinding aid agents in the fields of paints and plastic materials such as thermoplastic or thermosetting resins.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse donnant d'une part un faible potentiel Zéta aux suspensions aqueuses desdites charges et/ou pigments et d'autre part apportant une stabilisation électro-stérique desdites suspensions. L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales et leurs utilisations dans les domaines du papier, comme la fabrication ou le couchage du papier, des boues de forage mises en oeuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière. L'invention concerne aussi l'utilisation desdits agents dispersants et/ou d'aide au broyage dans les domaines des peintures et des matières plastiques comme les résines thermoplastiques ou thermodurcissables.



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

408
102

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Registro de referencia del solicitante o agente BR0088/PCT	PARA FUTURAS ACCIONES	Ver Notificación o Transmisión del Reporte de Examen Preliminar Internacional (Formato PCT/PEA/416)
Solicitud Internacional No. PCT/FR 01/01804	Fecha de registro internacional (día/mes/año) 12/06/2001	Fecha de prioridad (día/mes/año) 15/06/2000
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC B01F17/52		
Solicitante COATEX S.A.S.		

1. Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional y se transmite al solicitante de conformidad con el Artículo 36. 2. Este REPORTE consta de un total de <u>2</u> páginas, incluyendo la carátula. ☐ Este reporte también está acompañado de ANEXOS, es decir, páginas de descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido modificados y son la base de este informe y/o páginas que contienen rectificaciones hechas ante esta Autoridad (ver Regla 70.16 y la Sección 607 de las Instrucciones Administrativas de conformidad con el PCT). Estos anexos constan de un total de <u> </u> páginas.	
3. Este informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems: I ☒ Bases del Reporte II ☐ Prioridad III ☒ No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial. IV ☐ Falta de unidad de invención V ☒ Afirmación razonada de conformidad con el Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación . VI ☐ Ciertos documentos citados VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional VIII ☐ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional	
Fecha de presentación de la demanda 10/01/2002	Fecha de terminación de este reporte 15/02/2002
Nombre y dirección de correo de la autoridad de examen preliminar internacional Oficina de Patentes Europea D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Funcionario autorizado SCHURMANS H D R Tel. (+49-89) 2399 2828

I. Fundamento del informe

1. El presente informe de examen preliminar internacional se basa en la solicitud tal y como fue presentada inicialmente.

III. Ausencia de formulación de opinión acerca de la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial

2. El hecho de saber si la invención cuya protección se solicita parece ser novedosa, implicar una actividad inventiva o ser susceptible de una aplicación industrial no fue y no será objeto de un examen preliminar internacional (artículo 34.4.a) i) ii PCT; ver también el informe de búsqueda internacional) en lo que se refiere a:

2.1 las solicitudes con reivindicaciones independientes no necesarias (generalmente, no es necesario tener más de una reivindicación independiente de la misma categoría; artículo 6 PCT);

2.2 un objeto que no fue objeto de una búsqueda (artículo 17.2.a), regla 66.1.e) PCT).

V. Declaración motivada según el artículo 35.2 en cuanto a la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial.

3. En la medida en que se efectuó el examen preliminar internacional (ver punto III anterior), es conveniente hacer la siguiente observación (artículo 35.2. y 3.b), regla 70.7 y 70.8.ii) PCT):

A la luz de los documentos mencionados en el informe de búsqueda internacional, se considera evidente que la invención cuya protección se solicita en las reivindicaciones independientes cumple con los criterios enunciados en el artículo 33.1) PCT, es decir que parece ser nueva, implicar una actividad inventiva y ser susceptible de aplicación industrial.

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0088/PCT	POUR SUITE À DONNER Voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 01804	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12/06/2001	Date de priorité (jour/mois/année) 15/06/2000
Classification internationale des brevets (CIB) ou classification nationale et CIB B01F17/52		
Déposant COATEX S.A.S et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.

2. Ce RAPPORT comprend 2 feuilles, y comprise la présente feuille de couverture.

☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

I ☒ Base du rapport

II ☐ Priorité

III ☒ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

IV ☐ Absence d'unité de l'invention

V ☒ Déclaration motivée quant à la nouveauté l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

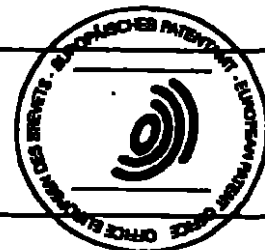
VI ☐ Certains documents cités

VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale

VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire international 10/01/2002	Date d'achèvement du présent rapport 15/02/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office Européen des Brevets D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523636 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé SCHURMANS H D R Tel. (+49-89) 2399 2828

Formulaire PCT/IPEA/409 (feuille de couverture) (juillet 1998)



109
105

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/ FR 01/ 01804

I. Base du rapport

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international se base sur la demande telle que déposée initialement.

III. Absence de formulation d'opinion à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

2. La question de savoir si l'invention dont la protection est demandée semble être nouvelle impliquer une activité inventive ou être susceptible d'application industrielle n'a pas fait et ne fera pas l'objet d'un examen préliminaire international (article 34.4. a) i) ii PCT ; cf. également le rapport de recherche de recherche internationale) en ce qui concerne :

- 2.1 les demandes comportant des revendications indépendantes non nécessaires (il n'est généralement pas nécessaire d'avoir plus d'une revendication indépendante de la même catégorie ; article 6 PCT) ;

- 2.2 un objet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche (article 17.2.a), règle 66.1.e) PCT).

V. Déclaration motivée selon l'article 35.2 quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

3. Dans la mesure où l'examen préliminaire international a été effectué (cf. point III ci-dessus), il convient de faire l'observation suivante (article 35.2. et 3.b), règle 70.7 et 70.8.ii) PCT) :

A la lumière des documents cités dans le rapport de recherche internationale, il est considéré comme évident que l'invention dont la protection est demandée dans les revendications indépendantes répond aux critères énoncés à l'article 33.1) PCT, c.-à-d. qu'elle semble être nouvelle, impliquer une activité inventive et être susceptible d'application industrielle.

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

De la OFICINA INTERNACIONAL

PCT

NOTIFICACION DEL REGISTRO DE UN CAMBIO

(Norma 92 bis. 1 del PCT e
Instrucciones Administrativas, Sección 422)

Para:

HESSANT, Eric
COATEX S.A.
35, rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
F-69730 Genay
FRANCIA

Fecha de envío por correo (día/mes/año)
23 de Agosto de 2001 (23.08.01)

Archivo de referencia del solicitante o agente
BR0088/PCT

NOTIFICACION IMPORTANTE

Solicitud Internacional No.
PCT/FR01/01804

Fecha de registro internacional (día/mes/año)
12 de Junio de 2001 (12.06.01)

1. Las siguientes indicaciones aparecieron en el registro en relación con:

☒ el solicitante ☐ el inventor ☐ el agente ☐ el representante común

Nombre y Dirección
COATEX S.A.
35, rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
F-69730 Genay
FRANCIA

País de Nacionalidad
FR

País de Residencia
FR

No. Teléfono

No. Facsímile

No. Teleimpresora

2. La Oficina Internacional por el presente notifica al solicitante que el siguiente cambio se ha registrado en relación con:

☐ la persona ☒ el nombre ☐ la dirección ☐ la nacionalidad ☐ la residencia

Nombre y Dirección
COATEX S.A.S.
35, rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
F-69730 Genay
FRANCIA

País de Nacionalidad
FR

País de Residencia
FR

No. Teléfono

No. Facsímile

No. Teleimpresora

3. Otras observaciones, si fuese necesario:

4. Se ha enviado una copia de esta notificación a:

☒ la Oficina que recibe ☐ las Oficinas designadas relacionadas
☒ la Autoridad de Búsqueda Internacional ☐ las Oficinas seleccionadas relacionadas
☐ la Autoridad de Examen Preliminar Internacional ☐ otros:

The International Bureau of WIP
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsímile No.: (41-22) 740.14.35

Funcionario autorizado

S. Mafla (Fax 338.87.40)

Teléfono No.: (41-22) 338.83.38

29 AOÛT 2001

PCT/FR01/01804

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

107

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Destinataire:

HESSANT, Eric
COATEX S.A.
35, rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
F-69730 Genay
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

23 août 2001 (23.08.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

BR0088/PCT

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale no

PCT/FR01/01804

Date du dépôt international (jour/mois/année)

12 juin 2001 (12.06.01)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:



le déposant



l'inventeur



le mandataire



le représentant commun

Nom et adresse

COATEX S.A.
35, rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
F-69730 Genay
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:



la personne



le nom



l'adresse



la nationalité



le domicile

Nom et adresse

COATEX S.A.S.
35, rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
F-69730 Genay
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:



à l'office récepteur



aux offices désignés concernés



à l'administration chargée de la recherche internationale



aux offices élus concernés



à l'administration chargée de l'examen préliminaire international



autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

S. Mafla (Fax 338.87.40)

no de téléphone (41-22) 338.83.38

**ANEXO EXPLICATIVO DE MODIFICACIONES A LAS
REIVINDICACIONES**

En ejercicio del derecho conferido por el Artículo 28 numeral 1 del Tratado de Cooperación en materia de Patentes PCT, atentamente me permito informar a ese Despacho que el capítulo reivindicatorio tal como fue presentado originalmente en Fase Internacional ha sido modificado.

Las modificaciones realizadas se encuentran plenamente sustentadas en la descripción de la presente invención y en este sentido, no configuran una ampliación del invento o de la divulgación contenida en la solicitud presentada.

**UTILIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DÉBILMENTE ANIÓNICOS COMO AGENTE
DISPERSANTE Y/O DE AYUDA A LA TRITURACIÓN DE SUSPENSIÓN ACUOSA**

**5 DE MATERIAS MINERALES, SUSENSIONES ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS
UTILIZACIONES**

RESUMEN, OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

10

El invento se refiere a la utilización de un copolímero débilmente aniónico e hidrosoluble, como agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa, que proporciona, por una parte, un débil potencial Zeta a las suspensiones
15 acuosas de las mencionadas cargas y/o pigmentos y, por otra, una estabilización electroestérica de las mencionadas suspensiones.

El invento también se refiere a las mencionadas suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales y sus utilizaciones en el ámbito del papel, como la fabricación o el estucado del
20 papel, de los fangos de sondeo utilizados para la prospección o la extracción petrolera.

El invento también se refiere a la utilización de dichos agentes dispersantes y/o de ayuda a la trituración, en el ámbito de las pinturas o materiales plásticos como las resinas termoplásticas, o incluso termoendurecibles.

25

**UTILIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DÉBILMENTE ANIÓNICOS COMO AGENTE
DISPERSANTE Y/O DE AYUDA A LA TRITURACIÓN DE SUSPENSIÓN
ACUOSA DE MATERIAS MINERALES, SUSPENSIONES ACUOSAS
OBTENIDAS Y SUS UTILIZACIONES**

5

Este invento está destinado al sector técnico de las cargas minerales, especialmente para las aplicaciones papeleras, y sus tratamientos, adecuados para mejorar el procedimiento de fabricación de la hoja de papel o sus propiedades.

10

El invento se refiere, primero, a la utilización de un copolímero débilmente aniónico e hidrosoluble, como agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa que, por una parte, proporcionan un débil potencial Zeta a las suspensiones acuosas de las denominadas cargas y/o pigmentos y, por otra, aportan una estabilización electro-estérica de dichas suspensiones.

15

También se refiere al mencionado agente débilmente aniónico, hidrosoluble, dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa que, por una parte, proporcionan un débil potencial Zeta a las suspensiones acuosas de las denominadas cargas y/o pigmentos y, por otra, aportan una estabilización electro-estérica de dichas suspensiones.

20

Asimismo, el invento se refiere a las mencionadas suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales y sus utilidades, especialmente en los campos del papel como, por ejemplo, para la fabricación o el satinado del papel, en especial con obtención de propiedades iguales o mejores de la hoja, sobre todo de opacidad, brillo o incluso de imprimibilidad, o también en el ámbito de los fangos de sondeo utilizados para la prospección o la extracción petrolera.

25

El invento también se refiere a la utilización del mencionado agente dispersante y/o de ayuda a la trituración, débilmente aniónico, en el ámbito de las pinturas o materiales plásticos como las resinas termoplásticas, o incluso termoendurecibles.

30

Por último, el invento se refiere a los papeles fabricados y/o satinados mediante las mencionadas suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, así como en los fangos de sondeo que contienen dichas suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales.

- 5 En efecto, durante la fabricación del papel, cada vez es más habitual sustituir una parte de las fibras de celulosa, que son muy costosas, por cargas minerales y/o pigmentos, más baratos, con objeto de reducir el coste del papel, pero mejorando, por ejemplo, su opacidad, su blancura o incluso sus propiedades de imprimibilidad.
- 10 Las cargas minerales y/o pigmentos como, por ejemplo, el carbonato de calcio natural o sintético, las dolomías, el hidróxido de magnesio, el caolín, el talco, el yeso, el óxido de titanio, o incluso el hidróxido de aluminio, se incorporan normalmente a la hoja de papel durante su formación sobre la tela.
- 15 Esto se realiza incorporando la carga mineral y/o pigmento, ya sea en forma pulverulenta, o bien en suspensión acuosa, a la pasta papelera, de forma que ésta se drene sobre la tela y que las partículas de cargas minerales y/o pigmentos en suspensión sean retenidos en la hoja fibrosa obtenida. Dado que esta retención no es total, obliga al papelerero a utilizar aditivos químicos y a los fabricantes de cargas a emplear agentes de tratamiento de superficie de estas materias minerales.

Asimismo, durante el tratamiento de la hoja de papel por satinado, el papelerero utiliza en su formulación materias minerales generalmente puestas en suspensión, ya sea por el propio papelerero o por el fabricante, por medio de aditivos aniónicos como, por ejemplo, los

25 poliacrilatos o los polifosfatos, u otros, o por medio de aditivos catiónicos como, por ejemplo, los poliacrilatos o polimetacrilatos cationizados como los metacrilatos de dimetil-amino-etilo cuaternarios, o las resinas melamina-formol, las resinas epiclorhidrina, las resinas diciandiamida u otras.

30 De este modo, el profesional conoce agentes de ayuda a la trituración o dispersantes hidrosolubles (FR 2 488 814, FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 100 948, EP 0 129 329, EP 0 542 643, EP 0 542 644) de polímeros y/o copolímeros de tipo aniónico para realizar suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales. Pero éstas presentan el

inconveniente de que necesitan el añadido de compuestos catiónicos durante el proceso de fabricación de la hoja de papel cuando se utilizan en estas operaciones de fabricación de la hoja y de que se obtienen papeles satinados con una opacidad que no corresponde a la requerida por el usuario final cuando se utilizan las operaciones de satinado del papel.

- 5 Por otra parte, el profesional conoce agentes de ayuda a la trituración o dispersantes hidrosolubles (EP 0 281 134, EP 0 307 795) de polímeros y/o copolímeros de tipo catiónico para realizar suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales que tienen el gran riesgo de una incompatibilidad con cualquier medio aniónico presente en las formulaciones papeleras, que pueden llegar hasta la aglomeración del medio, bloqueando así toda la
- 10 producción.

El profesional conoce otra solución para elaborar suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales estables en el tiempo y con una elevada concentración en materia seca, al mismo tiempo que una fina granulometría de las partículas.

15

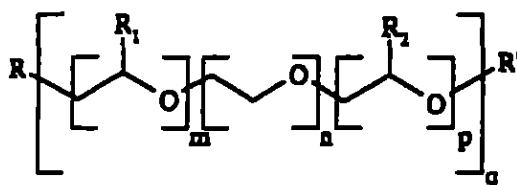
Esta solución (WO 91/09067) consiste en utilizar copolímeros hidrosolubles anfóteros como agente, débilmente aniónico, hidrosoluble, dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales. Sin embargo, estos copolímeros tienen el inconveniente de ser sensibles al pH y a la fuerza iónica del medio y, además, ser fácilmente hidrolizables.

20

- Así pues, el profesional se enfrenta al problema de obtener suspensiones acuosas de cargas minerales y/o pigmentos, afinadas, estables en el tiempo, con una concentración de mediana a elevada, que no presenten ningún riesgo de incompatibilidad en las formulaciones papeleras, débilmente sensibles al pH y a la fuerza iónica de los medios utilizados en las formulaciones
- 25 papeleras, así como al problema de obtener suspensiones que permitan conseguir propiedades de la hoja que respondan a los criterios del usuario final, problema que no puede resolver totalmente con ninguna de las soluciones de las que dispone.

30

Basándose en los inconvenientes anteriormente citados relativos a las suspensiones acuosas aniónicas o catiónicas, o incluso a las suspensiones acuosas obtenidas por medio de agentes anfóteros, la Solicitante ha encontrado, de manera inesperada, que la presencia en el copolímero de al menos un monómero de fórmula (I) :



5 en la que

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

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

- q representa un número al menos igual a 1, y tales que

$$5 \leq (m + n + p) q \leq 150$$

10

R_1 el hidrógeno o el radical metilo o etilo

R_2 el hidrógeno o el radical metilo o etilo

15 R representa el radical insaturado polimerizable, perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilfálico, así como los insaturados uretanos como, por ejemplo, los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas.

20 R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

ha permitido la puesta a punto de copolímeros hidrosolubles débilmente aniónicos que permiten la estabilización electro-estérica, lo que da como resultado la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales que resuelven estos problemas, es decir, que dan como resultado, especialmente, suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas
25 minerales de mediana a fuertemente cargadas de materia mineral, estables en el tiempo, sin sedimentación, débilmente sensibles al pH y a la fuerza iónica de los medios aplicados en las formulaciones papeleras o petroleras, y con un reducido potencial Zeta.

De este modo, el arte anterior describe esencialmente agentes dispersantes y/o de ayuda a la
30 trituración, aniónicos, catiónicos o anfóteros o débilmente aniónicos hidrosolubles.

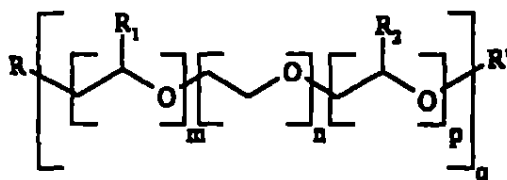
En efecto, la solicitud de patente europea EP 0 870 784 describe agentes débilmente aniónicos, pero dichos agentes proporcionan suspensiones acuosas con un gran potencial Zeta

y no resuelven el problema planteado al usuario final.

Así pues, según el invento, el agente dispersante y/o de ayuda a la tritución se distingue del arte anterior por su composición:

- 5 a) por al menos un monómero aniónico y de función monocarboxílica,
 b) eventualmente, al menos un monómero aniónico de función dicarboxílica o de función sulfónica o fosfónica o fosfónica o su mezcla,
 c) al menos un monómero no iónico, compuesto como mínimo por un monómero de fórmula (I):

10



en la que

- 15 - m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q representa un número al menos igual a 1, y tales que
 $5 \leq (m + n + p) q \leq 150$

R_1 el hidrógeno o el radical metilo o etilo

R_2 el hidrógeno o el radical metilo o etilo

R representa el radical insaturado polimerizable, perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilfáltico, así como los insaturados uretanos
 25 como, por ejemplo, los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas.

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono

- 30 d) eventualmente, un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida, o sus derivados y sus mezclas, o incluso uno o varios monómeros no hidrosolubles como los acrilatos o

metacrilatos de alquilo, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados, y

- 5 e) eventualmente, al menos un monómero que posea como mínimo dos insaturaciones etilénicas, denominado en la continuación de la solicitud monómero reticulante

que proporciona a las suspensiones las propiedades de débil potencial Zeta y de estabilidad electro-estérica.

- 10 Estos objetivos se alcanzan mediante la utilización, como agente dispersante y/o de ayuda a la trituración, de un copolímero constituido por:

- a) al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica,
- b) eventualmente, al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla,
- 15 c) al menos un monómero no iónico de fórmula (I), y

- 20 d) eventualmente, un monómero de tipo acrilamida o metacrilamida, o sus derivados y sus mezclas, o incluso uno o varios monómeros de insaturación etilénica no hidrosolubles, como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados

- e) eventualmente, al menos un monómero reticulante.

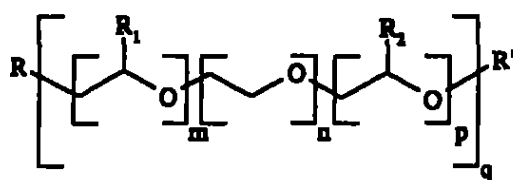
25

el total de los componentes a), b), c), d) y e) es igual al 100%, pero con la presencia obligatoria de monómero de tipo a) para poder asegurar la dispersión de las materias minerales de alta y media concentración en materia seca, y la presencia obligatoria del monómero de tipo c), en combinación con el monómero de tipo a), para asegurar la estabilización electro-estérica de las suspensiones acuosas de materias minerales de alta y mediana concentración en materia seca.

La utilización, según el invento, de un copolímero débilmente aniónico e hidrosoluble como agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa se caracteriza porque el mencionado copolímero está constituido por:

- 5 a) al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica seleccionado 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 de C_1 a C_4 de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas,
- 10 b) eventualmente, al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla, seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maleico, citracónico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos como el anhídrido maleico o seleccionado entre los monómeros de
- 15 insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilosulfónico y el ácido estirenosulfónico, o incluso seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinílico fosfórico, 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 incluso seleccionado entre los
- 20 monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilofosfónico, o sus mezclas,

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



20 en la que

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número al menos igual a 1, y tales que

$$5 \leq (m + n + p) q \leq 150$$

R_1 el hidrógeno o el radical metilo o etilo

R_2 el hidrógeno o el radical metilo o etilo

5

R representa el radical insaturado polimerizable perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico, así como los insaturados uretanos como, por ejemplo, los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los ésteres alílicos o vinílicos, o incluso al grupo de las

10

amidas etilénicamente insaturadas,

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono

15

d) eventualmente, un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida, o sus derivados y sus mezclas, o incluso uno o varios monómeros no hidrosolubles como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados,

y

20

e) eventualmente, al menos un monómero reticulante seleccionado de forma no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropantriacrilato, el acrilato de alilo, los maleatos de alilo, el metilen-bis-acrilamida, el metilen-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los ésteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros,

25

el total de los componentes a), b), c), d) y e) es igual al 100%

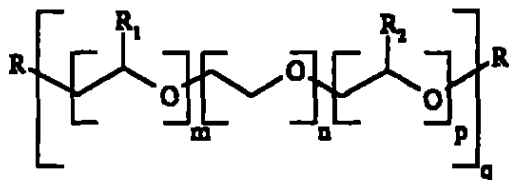
y porque el mencionado copolímero posee una viscosidad específica como máximo igual a 10, preferentemente como máximo igual a 5 y muy preferentemente como máximo igual a 2.

Sobre todo, la utilización del copolímero anteriormente citado se caracteriza porque dicho copolímero está constituido, expresado en peso, por:

a) del 2 al 85%, e incluso más especialmente, del 2 al 80%, de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica seleccionado 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 de C₁ a C₄ de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas,

b) del 0 al 80%, e incluso más especialmente del 0 al 50%, y muy particularmente del 0 al 20%, de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica, o su mezcla seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maleico, citracónico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos como el anhídrido maleico seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilosulfónico y el ácido estirenosulfónico, o incluso seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica, como el ácido vinilofosfórico, 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 incluso seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilofosfónico, o sus mezclas,

c) del 20 al 95% de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la que

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número al menos igual a 1, y tales que

$$5 \leq (m + n + p) q \leq 150$$

R₁ el hidrógeno o el radical metilo o etilo

R_2 el hidrógeno o el radical metilo o etilo

R representa el radical insaturado polimerizable perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilfáltico, así como los insaturados uretanos como, por ejemplo, los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas.

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono

d) del 0 al 50% de un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida, o sus derivados y sus mezclas, o incluso uno o varios monómeros no hidrosolubles como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfa metilestireno y sus derivados,

e) del 0 al 3% de al menos un monómero reticulante seleccionado de forma no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropantriacrilato, el acrilato de alilo, los maleatos de alilo, el metilen-bis-acrilamida, el metilen-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros.

el total de los componentes a), b), c), d) y e) es igual al 100%

y porque el mencionado copolímero posee una viscosidad específica como máximo igual a 10, preferentemente como máximo igual a 5 y muy preferentemente como máximo igual a 2.

De manera aún más preferencial, la utilización del copolímero se caracteriza porque

a) el monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica se selecciona preferentemente entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico,

b) el monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla, se selecciona preferentemente entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica, como los diácidos, entre ellos el ácido itacónico o maleico, o incluso entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilosulfónico y el ácido estirenosulfónico, o incluso entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como 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 sus mezclas,

c) el monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I) es tal que

R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo

R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo

R representa el radical insaturado polimerizable perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilfáltico, así como los insaturados uretanos como, por ejemplo, los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas,

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono

d) el monómero del tipo acrilamida o metacrilamida, o sus derivados, se selecciona entre la acrilamida o la metacrilamida, y el monómero no hidrosoluble se selecciona entre el acrilato de etilo o el estireno

e) el reticulante se selecciona entre el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropantriacrilato, el acrilato de alilo, los maleatos de alilo, el metilen-bis-acrilamida, el metilen-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros.

El copolímero utilizado según el invento se obtiene por procedimientos conocidos de copolimerización radicalar en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes adecuados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos.

5

Este copolímero obtenido en forma ácida y, eventualmente, destilado, también puede ser parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que dispongan de una función neutralizante monovalente o polivalente como, por ejemplo, para la función monovalente, los seleccionados en el grupo constituido por los cationes alcalinos, especialmente el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas como, por ejemplo, la estearilamina, las etanolaminas (mono, di, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, o incluso para la función polivalente, los seleccionados en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinoterrosos, en especial el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, así como por los cationes trivalentes, entre los cuales, especialmente, el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

15

Cada agente de neutralización interviene según tasas de neutralización propias a cada función de valencia.

20

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

25

Entonces, una de las fases corresponde al copolímero utilizado según el invento como agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de materias minerales en suspensión acuosa.

30

La viscosidad específica del copolímero está simbolizada por la letra η , y se determina de la siguiente forma:

Se toma una solución de polimerizado para obtener una solución correspondiente a 2,5 g de polímero seco neutralizado con sosa y a 50 ml de una solución de agua bipermutada. Después, se mide con un viscosímetro capilar de constante Baume igual a 0,000105, colocado en un baño termostatzado a 25°C, el tiempo de desagüe de un volumen dado de la solución citada que contenga el copolímero, así como el tiempo de desagüe del mismo volumen de la solución de agua bipermutada desprovista de dicho copolímero. Entonces, se puede definir la viscosidad específica η mediante la siguiente relación:

$$\eta = \frac{\text{(tiempo de desagüe de la solución de polímero)} - \text{(tiempo de desagüe de la solución de agua permutada)}}{\text{tiempo de desagüe de la solución de agua permutada}}$$

El tubo capilar se selecciona, generalmente, de forma que el tiempo de desagüe de la solución de agua permutada desprovista de copolímero sea de 60 a 100 segundos aproximadamente, lo que proporciona medidas de viscosidad específica de gran precisión.

El invento también se refiere al mencionado agente débilmente aniónico, hidrosoluble, dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa que, por una parte, proporciona un reducido potencial Zeta a las suspensiones acuosas de las mencionadas cargas y/o pigmentos y que, por otra, aporta una estabilización electrostérica de dichas suspensiones. Este agente se caracteriza porque es el copolímero anteriormente descrito.

Las suspensiones acuosas de cargas y/o pigmentos según el invento se caracterizan porque contienen el mencionado agente y, más especialmente, del 0,05 al 5% en peso seco del mismo, respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, e incluso más especialmente del 0,3 al 1,0% en peso seco de dicho agente, respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

También se caracterizan porque la carga y/o pigmento se selecciona entre el carbonato de calcio natural como, por ejemplo, la calcita, la creta, o incluso el mármol, el carbonato de calcio sintético también llamado el carbonato de calcio precipitado, las dolomías, el hidróxido

de magnesio, el caolín, el talco, el yeso, el óxido de titanio, o incluso el hidróxido de aluminio o cualquier otra carga y/o pigmento habitualmente utilizados en el campo del papel o en el ámbito petrolero.

- 5 Por último, se caracterizan porque son débilmente sensibles al pH y a la fuerza iónica de los medios y porque tienen un bajo potencial Zeta, es decir, un potencial Zeta comprendido entre 0 y -30 mV, preferentemente entre 0 y -20 mV.

- 10 Los papeles fabricados y/o satinados según el invento se caracterizan porque contienen las mencionadas suspensiones acuosas de cargas y/o pigmentos según el invento.

Los fangos de sondeo según el invento se caracterizan porque contienen las mencionadas suspensiones acuosas de cargas y/o pigmentos según el invento.

- 15 En la práctica, la operación de defloculación todavía denominada operación de dispersión de la sustancia mineral a dispersar, puede efectuarse de dos formas diferentes:

- 20 Una de ellas consiste en realizar, bajo agitación, la preparación de una suspensión de carga y/o pigmento mineral, introduciendo la totalidad o parte del agente dispersante, según el invento, en la fase acuosa y, después, el material mineral, para obtener una suspensión acuosa de mediana a fuertemente cargada de materia mineral, estable en el tiempo, sin sedimentación, débilmente sensible al pH y a la fuerza iónica de los medios utilizados en las formulaciones papeleras, y que tenga un bajo potencial Zeta, es decir, un potencial Zeta comprendido entre 0 y -30 mV, preferentemente entre 0 y -20 mV.

- 25 La otra consiste en preparar la suspensión de carga y/o pigmento mineral introduciendo en la torta de carga y/o pigmento mineral la totalidad de la cantidad de agente dispersante que se va a probar para obtener una suspensión acuosa de mediana a fuertemente cargada de materia mineral, estable en el tiempo, sin sedimentación, débilmente sensible al pH y a la fuerza iónica de los medios utilizados en las formulaciones papeleras, y que tenga un bajo potencial Zeta, es decir, un potencial Zeta comprendido entre 0 y -30 mV y, preferentemente entre 0 y -20 mV.

Esta operación de defloculación puede realizarse tras la operación de trituración descrita a continuación, o bien puede elaborarse de forma totalmente independiente.

De este modo, en la práctica, la operación de trituración de la sustancia mineral que se va a
5 afinar consiste en triturar en partículas muy finas la sustancia mineral con un cuerpo molidor, en un medio acuoso que contenga el agente de ayuda a la trituración.

A la suspensión acuosa de la sustancia mineral que se va a triturar se añade el cuerpo molidor de granulometría ventajosamente comprendida entre 0,20 y 4 milímetros. El cuerpo molidor
10 se presenta, generalmente, en forma de partículas de materiales tan diversos como el óxido de silicio, el óxido de aluminio, el óxido de circonio, o de sus mezclas, así como las resinas sintéticas de gran dureza, los aceros u otros. Un ejemplo de composición de estos cuerpos molidores figura en la patente FR 2 303 681, que describe los elementos molidores formados del 30 al 70% en peso de óxido de circonio, del 0,1 al 5% de óxido de aluminio y del 5 al 20%
15 de óxido de silicio.

El cuerpo molidor se añade, de forma preferente, a la suspensión, en tal cantidad que la relación en peso entre este material de trituración y la sustancia mineral que se va a triturar sea al menos de 2/1, estando esta relación comprendida, preferentemente, entre los límites 3/1 y
20 5/1.

Entonces, la mezcla de la suspensión y del cuerpo molidor se somete a la acción mecánica de mezcla, tal como se realiza en un triturador convencional de microelementos.

25 El tiempo necesario para conseguir la finura deseada de la sustancia mineral después de la trituración varía según la naturaleza y la cantidad de las sustancias minerales que haya que triturar, y según el modo de agitación utilizado y la temperatura del medio durante la operación de trituración.

Las suspensiones acuosas obtenidas, pueden utilizarse en el campo del papel en carga de masa o en satinado con un bajo potencial Zeta.

Durante la fabricación de la hoja de papel, es decir, durante su utilización como carga de masa, estas suspensiones pueden utilizarse con los rotos de satinado.

5 También pueden aplicarse en el campo de los fangos de sondeo como, por ejemplo, los fangos dulces bentoníticos, los fangos salados saturados y los fangos con agua de mar.

El alcance y el interés del invento se apreciarán mejor con los siguientes ejemplos, que no serán limitativos.

10 **EJEMPLO 1**

Este ejemplo se refiere a la preparación de una suspensión de carbonato de calcio por simple defloculación y a la evidencia de las propiedades aportadas por la presencia en el monómero no iónico de al menos un monómero de fórmula (I).

15 Con este objeto, para cada uno de los siguientes ensayos, efectuados a partir de una torta de filtración de mármol, de la que el 73% de las partículas tienen un diámetro inferior a un micrómetro, determinado por la medida Sedigraph™™ 5100 de la sociedad Micromeritics, se prepara la suspensión acuosa de mármol, por introducción en la torta, de la cantidad necesaria en peso seco de agente de dispersión que se va a probar respecto al peso seco de la
20 mencionada torta que se va a poner en suspensión, para obtener una suspensión acuosa de carbonato de calcio con una concentración en materia seca igual al 61%.

Al cabo de 20 minutos de agitación, se recupera, en un frasco, una muestra de la suspensión de carbonato de calcio obtenida y se mide la viscosidad Brookfield™ con un viscosímetro
25 Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 25°C y a una velocidad de rotación de 10 y 100 revoluciones por minuto, con el móvil adecuado.

Al cabo de 8 días en el frasco, se mide la viscosidad Brookfield™ de la suspensión introduciendo en el frasco no agitado el móvil adecuado del viscosímetro Brookfield™ tipo
30 RVT, a una temperatura de 25°C y a una velocidad de rotación de 10 y de 100 revoluciones por minuto (viscosidad ANAG = viscosidad Brookfield™ antes de agitación).

Una vez agitado el frasco, también se efectúan las mismas medidas de viscosidad Brookfield™ que constituyen los resultados de viscosidad Brookfield™ después de agitación (viscosidad DEAG).

- 5 Para la medida del potencial Zeta, también se recupera, al cabo de 20 minutos de agitación, una muestra de la suspensión de carbonato de calcio obtenida, y se dispersan unas gotas en una cantidad suficiente de suero obtenido por filtración mecánica de dicha suspensión para obtener una suspensión coloidal apenas turbia.
- 10 Esta suspensión se introduce en la célula de medida del Zetámetro Zetamaster S de la sociedad Malvern, que visualiza directamente el valor del potencial Zeta en mV.

Estas diferentes medidas se efectúan para los siguientes ensayos.

15 Ensayo n° 1:

Este ensayo, que ilustra el arte anterior, se realiza con un 0,7% en peso seco de un poliacrilato de sodio de viscosidad específica igual a 4,80.

20 Ensayo n° 2:

Este ensayo, que ilustra el arte anterior, se realiza con un 0,7% en peso seco de un copolímero ácido acrílico-anhídrido maleico, neutralizado al 100% por sosa, y con una viscosidad específica igual a 1,38.

Ensayo n° 3:

- 25 Este ensayo, que ilustra un campo fuera del invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un homopolímero, de viscosidad específica igual a 0,91, y cuyo único monómero es un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

Ensayo n° 4:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,28 y constituido por:

- a) un 8,0% en peso de ácido acrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica
 - 5 b) un 5,5% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol, como monómero aniónico de función fosfórica
 - c) un 82,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:
 - R_1 representa el hidrógeno
 - R_2 representa el hidrógeno
 - 10 R representa el grupo metacriluretano
 - R' representa el radical metilo
 - d) un 4,5% en peso de acrilato de etilo
- siendo $(m + n + p)q = 113$.

15 **Ensayo n° 5:**

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,78 y constituido por:

- a) un 8,0% en peso de ácido acrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica
 - 20 b) un 5,5% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol, como monómero aniónico de función fosfórica
 - c) un 75,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:
 - R_1 representa el hidrógeno
 - R_2 representa el hidrógeno
 - R representa el grupo metacriluretano
 - 25 R' representa el radical metilo
 - d) un 11,5% en peso de acrilato de etilo
- siendo $(m + n + p)q = 40$.

30 **Ensayo n° 6:**

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,51, y constituido por:

- a) un 8,0% en peso de ácido acrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica

b) un 5,5% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol, como monómero aniónico de función fosfórica

c) un 71,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacriluretano

R' representa el radical metilo

d) un 15,5% en peso de acrilato de etilo

siendo $(m + n + p)q = 25$.

Ensayo nº 7:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,51 y constituido por:

a) un 8,0% en peso de ácido acrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica

b) un 5,5% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol, como monómero aniónico de función fosfórica

c) un 67,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacriluretano

R' representa el radical metilo

d) un 19,5% en peso de acrilato de etilo

siendo $(m + n + p)q = 17$.

Ensayo nº 8:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,6% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,56 y constituido por:

a) un 2,0% en peso de ácido metacrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica

b) un 13,0% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol, como monómero aniónico de función fosfórica

c) un 85,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_1 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 113$.

5

Ensayo n° 9:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,6% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,97 y constituido por:

- a) un 3,2% en peso de ácido metacrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica
- b) un 13,5% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol, como monómero aniónico de función fosfórica
- c) un 83,3% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

20

Ensayo n° 10:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,6% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,96 y constituido por:

- a) un 8,5% en peso de ácido metacrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica
- b) un 13,5% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol, como monómero aniónico de función fosfórica
- c) un 78,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 17$.

Ensayo nº 11:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,6% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,07 y constituido por:

a) un 17,0% en peso de ácido metacrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 45$.

Ensayo nº 12:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,04 y constituido por:

a) un 3,2% en peso de ácido metacrílico y un 13,0% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 8,0% en peso de ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, como monómero aniónico de función sulfónica

c) un 75,8% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 45$.

Ensayo nº 13:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,47 y constituido por:

a) un 3,3% en peso de ácido metacrílico y un 13,0% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 5,0% en peso de ácido itacónico, como monómero aniónico de función dicarboxílica

c) un 78,7% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

5 siendo $(m + n + p) q = 45$.

Ensayo n° 14:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,38 y constituido por:

10 a) un 0,8% en peso de ácido metacrílico y un 79,3% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 19,9% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

15 R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

Ensayo n° 15:

20 Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,38 y constituido por:

a) un 0,4% en peso de ácido metacrílico y un 79,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 20,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

25 R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 113$.

30

Ensayo n° 16:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,28 y constituido por:

- a) un 35,0% en peso de ácido acrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica
b) un 20,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

5 R representa el grupo metacriluretano

R' representa el radical metilo

- c) un 45,0% en peso de acrilamida

siendo $(m + n + p)q = 17$.

10 Ensayo n° 17:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,03 y constituido por:

- a) un 35,0% en peso de ácido acrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica
b) un 20,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

15 R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

- c) un 45,0% en peso de acrilamida

20 siendo $(m + n + p)q = 45$.

Ensayo n° 18:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,65 y constituido por:

- 25 a) un 15,0% en peso de ácido metacrílico y un 12,0% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

- b) un 73,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

30 R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 8$.

Ensayo n° 19:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,38 y constituido por:

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 82,1% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

c) un 1,0% en peso de EDMA, como monómero reticulante
siendo $(m + n + p) q = 45$.

Ensayo n° 20:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,16 y constituido por:

a) un 3,9% en peso de ácido metacrílico y un 1,1% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 95,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

Ensayo n° 21:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,07 y constituido por:

a) un 0,8% en peso de ácido metacrílico y un 79,2% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 20,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

5 Ensayo n° 22:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,28 y constituido por:

a) un 1,7% en peso de ácido metacrílico y un 13,2% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

10 b) un 85,6% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical propilo

15 siendo $(m + n + p) q = 64$.

Ensayo n° 22 bis:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,7% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,68 y constituido por:

a) un 45% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica,

b) un 35% en peso de ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, como monómero aniónico de función sulfónica,

c) un 20% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

25 R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 17$.

30

Todos los resultados experimentales están consignados en los cuadros de 1a a 1d que figuran a continuación.

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	VISCOSIDAD ESPECÍFICA	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Arte Anterior	1	100% AA	4,80	1.000	280	6.000	1.500	1.000	300	-50,6
Arte Anterior	2	70% AA 30% Anhídrido maleico	1,38	180	110	2.000	500	400	150	-50,7
Campo Fuera de invento	3	100% M metoxi PEG 2000	0,91	2.400	1600	Viscosidad demasiado elevada no mensurable				
Invento	4	8,0% AA 5,5% PO4MAEG 82,0% MU metoxi PEG 5000 4,5% AE	1,28	4.680	830	2.000	600	1000	440	-20,2
Invento	5	8,0% AA 5,5% PO4MAEG 75,0% MU metoxi PEG 1800 11,5% AE	0,78	3.960	1.044	7.600	960	4.000	840	-16,8
Invento	6	8,0% AA 5,5% PO4MAEG 71,0% MU metoxi PEG 1100 15,5% AE	0,51	1.860	455	3.200	1.140	1.450	520	-20,7

AA	=	Ácido acrílico.	AE	=	Acrilato de etilo.
MU metoxi PEG 1100	=	Metacriluretano de metoxipoliétilenglicol de peso molecular 1.100.			
M metoxi PEG 2000	=	Metacrilato de metoxipoliétilenglicol de peso molecular 2.000.			
PO4MAEG	=	Fosfato de metacrilato de etilenglicol.			
MU metoxi PEG 1800	=	Metacriluretano de metoxipoliétilenglicol de peso molecular 1.800.			
AMPS	=	Ácido acrilamido-metilo-propano-sulfônico.			
MU metoxi PEG 5000	=	Metacriluretano de metoxipoliétilenglicol de peso molecular 5.000.			

CUADRO 1b

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	VISCOSIDAD ESPECÍFICA	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	7	8,0% AA 5,5% PO4MABO 67,0% MU metoxi PEG 750 19,5% AE	0,51	7600	968	9300	1500	7300	1540	-23,3
Invento	8	2,0% AMA 13,0% PO4MABO 85,0% M metoxi PEG 5000	1,56	1800	500	3200	800	1300	450	-7,3
Invento	9	3,2% AMA 13,5% PO4MABO 83,3% M metoxi PEG 2000	0,97	750	330	3000	500	700	240	-12,6
Invento	10	8,5% AMA 13,5% PO4MABO 78,0% M metoxi PEG 750	0,96	1200	280	5600	920	1700	370	-25,2
Invento	11	17,0% AMA 83,0% M metoxi PEG 2000	1,07	1700	530	1360	750	1980	650	-16,5
Invento	12	3,2% AMA 13,0% AA 8,0% AMPS 75,8% M metoxi PEG 2000	1,04	2800	790	3000	900	2100	530	-18,7

- AA = Ácido acrílico.
- AMA = Ácido metacrílico.
- MU metoxi PEG 750 = Metacriluretano de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 750.
- M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 2.000.
- PO4MAEG = Fosfato de metacrilato de etilenglicol.
- AMPS = Ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico
- M metoxi PEG 5000 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 5.000.
- AE = Acrilato de etilo.

140

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	VISCOSIDAD ESPECÍFICA	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	13	3,3% AMA 13,0% AA 5,0% AITC 78,7% M metoxi PEG 2000	1,47	1100	330	6000	1000	1900	570	-10,9
Invento	14	0,8% AMA 79,3% AA 19,9% M metoxi PEG 2000	1,38	7000	1000	8000	1100	6000	810	-27,5
Invento	15	0,4% AMA 79,6% AA 20,0% M metoxi PEG 5000	1,38	6800	900	8000	1080	5600	800	-24,5
Invento	16	35,0% AA 20,0% MU metoxi PEG 750 45,0% Acrilamida	1,28	7400	1020	9100	1340	7240	1040	-29,8
Invento	17	35,0% AA 20,0% M metoxi PEG 2000 45,0% Acrilamida	1,03	8000	1060	11800	1630	7500	1080	-25,7
Invento	18	15,0% AMA 12,0% AA 73,0% M metoxi PEG 350	1,65	2200	650	7000	1150	1600	380	-29,8

- AA
- AMA
- MU metoxi PEG 750
- M metoxi PEG 2000
- M metoxi PEG 350
- AITC
- AMPS
- M metoxi PEG 5000
- = Ácido acrílico.
- = Ácido metacrílico.
- = Metacriluretano de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 750.
- = Metacriluretano de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 2000.
- = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 350.
- = Ácido itacónico
- = Ácido acrilamido-metilpropano-sulfónico
- = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 5000.

147

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	VISCOSIDAD ESPECÍFICA	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	19	3,4% AMA 13,5% AA 82,1% M metoxi PEG 2000 1,0% EDMA	1,38	3400	650	12000	2000	2100	520	-12,5
Invento	20	3,9% AMA 1,1% AA 95,0% M metoxi PEG 2000	1,16	9000	3600	11000	4250	5150	2000	-12,5
Invento	21	0,8% AMA 79,2% AA 20,0% M metoxi PEG 2000	1,07	9400	1080	9000	1250	8050	1150	-20,3
Invento	22	1,7% AMA 13,2% AA 85,6% M propoxi PEG 2800	1,28	11200	1440	12000	2100	9000	1200	-16,5
Invento	22bis	45% AA 35% AMPS 20% M metoxi PEG 750	0,68	3450	685	3880	1156	3100	653	- 28

AA

AMA

M metoxi PEG 2000

M propoxi PEG 2800

M metoxi PEG 750

AMPS

=

=

=

=

=

Ácido acrílico.

Ácido metacrílico.

Metacrilato de metoxipoliisilenglicol de peso molecular 2000.

Metacrilato de propoxipoliisilenglicol de peso molecular 2800.

Metacrilato de metoxipoliisilenglicol de peso molecular 750.

Ácido acrilamido-metilopropano-sulfónico

CUADRO 14

- La lectura de los cuadros de 1a a 1d pone de manifiesto que la utilización de copolímero según el invento que contenga como monómero no iónico al menos un monómero de fórmula (I) lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta.

EJEMPLO 2

Este ejemplo tiene como finalidad ilustrar diferentes tasas de utilización de agentes dispersantes, según el invento.

10

Con este objetivo y con el mismo modo operativo y el mismo material que en el ejemplo 1, se prueban diferentes tasas de copolímeros, según el invento.

Ensayo nº 23:

- 15 Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,4% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,98 y constituido por:
- a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica
 - b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

25

Ensayo nº 24:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,6% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,17 y constituido por:

- a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica
- b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

30

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 11$.

5 Ensayo n° 25:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 1,0% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,86 y constituido por:

a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

10 b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R₁ representa el hidrógeno

R₂ representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

15 siendo $(m + n + p) q = 17$.

Todos los resultados experimentales están consignados en el cuadro 2 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	CANTIDAD DE AGENTE (% seco / seco)	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	23	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	0,4	2.000	480	1.800	660	1.890	540	-20,8
Invento	24	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 500	0,6	2.600	540	3.000	750	2.500	510	-24,2
Invento	25	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 750	1,0	8.000	1.300	9.000	1600	8.500	1.500	-25,9

AA = Ácido acrílico.
AMA = Ácido metacrílico.
M metoxi PEG 750 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol de peso molecular 750.
M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol de peso molecular 2000.
M metoxi PEG 500 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol de peso molecular 500.

CUADRO 2

145

La lectura del cuadro 2 pone de manifiesto que las suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta contienen del 0,05 al 5% en peso seco del agente, según el invento, respecto al peso total de las cargas y/o pigmentos, e incluso más especialmente del 0,3 al 1,0% en peso seco del mencionado agente respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

EJEMPLO 3

Este ejemplo tiene como finalidad ilustrar los diferentes valores del producto $(m + n + p) q$ del monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I) del agente dispersante, según el invento.

Con este objetivo y con el mismo método operativo y el mismo material que en el ejemplo 1, se prueban diferentes copolímeros según el invento.

Ensayo n° 26:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,4% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,19 y constituido por:

- a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica
- b) un 83% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 17$.

Ensayo n° 27:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,8% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,81 y constituido por:

- a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica.
- b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

5 siendo $(m + n + p) q = 25$.

Ensayo n° 28:

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,4% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 1,05 y constituido por:

- 10 a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica
- b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

15 R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

Ensayo n° 29:

0 Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con un 0,4% en peso seco de un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 2,57 y constituido por:

- a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico como monómeros aniónicos de función monocarboxílica
- b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

25 R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 113$.

30

Todos los resultados experimentales están consignados en el cuadro 3 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	(m + n + p) q	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	26	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 750	17	4.000	820	3.200	980	4.500	930	-23,9
Invento	27	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 1100	25	3.200	810	4.000	1.000	3.500	940	-22,1
Invento	28	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	45	2.000	470	3.000	850	2.230	590	-18,6
Invento	29	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 5000	113	4.600	820	9.000	1.600	5.000	1.200	-6,7

AA = Ácido acrílico.
AMA = Ácido metacrílico.
M metoxi PEG 750 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 750.
M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 2000.
M metoxi PEG 1100 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 1100.
M metoxi PEG 5000 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 5000.

CUADRO 3

La lectura del cuadro 3 pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, que contenga como monómero no iónico al menos un monómero de fórmula (I) con $5 \leq (m + n + p) q \leq 150$ lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta.

EJEMPLO 4

Este ejemplo tiene como finalidad ilustrar diferentes pesos moleculares del agente dispersante, según el invento.

10

Con este objetivo y con el mismo método operativo y el mismo material que en el ejemplo 1, se prueban diferentes copolímeros con una viscosidad específica diferente para una misma composición ponderal en monómero y una misma forma de neutralización.

15 Para los ensayos de nº 30 a 35, se trata de copolímeros neutralizados al 100% por sosa y constituidos por:

a) un 3,2% en peso de ácido metacrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica

20 b) un 13,5% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol como monómero aniónico de función fosfórica

c) un 83,3% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

25 R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$

y con las siguientes viscosidades específicas:

Ensayo nº 30:

El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,6% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 0,97 e ilustra el invento.

Ensayo n° 31:

El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,6% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 1,57 e ilustra el invento.

5 Ensayo n° 32:

El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 1,0% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 1,75 e ilustra el invento.

Ensayo n° 33:

- 10 El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,8% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 3,72 e ilustra el invento.**

Ensayo n° 34:

- 15 El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 1,0% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 3,74 e ilustra el invento.**

Ensayo n° 35:

El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 1,0% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 5,08 e ilustra el invento.

Para los ensayos n° 36 a 39, se trata de copolímeros neutralizados al 100% por sosa y constituidos por:

- a) un 8,0% en peso de ácido acrílico, como monómero aniónico de función monocarboxílica
 b) un 5,5% en peso de fosfato de metacrilato de etilenglicol, como monómero aniónico de
25 función fosfórica
 c) un 82,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:
 R_1 representa el hidrógeno
 R_2 representa el hidrógeno
 R representa el grupo metacriluretano
30 R' representa el radical metilo
 d) 4,5% en peso de acrilato de etilo
 siendo $(m + n + p) q = 113$

y con las siguientes viscosidades específicas:

Ensayo n° 36:

5 El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,8% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 1,19 e ilustra el invento.

Ensayo n° 37:

10 El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,8% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 1,31 e ilustra el invento.

Ensayo n° 38:

El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,8% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 1,83 e ilustra el invento.

15 **Ensayo n° 39:**

El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,8% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 2,04 e ilustra el invento.

Para los ensayos n° 40 y 41, se trata de copolímeros neutralizados al 100% por sosa y constituidos por:

a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica.

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

25 R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 45$.

y con las siguientes viscosidades específicas:

30

Ensayo n° 40:

El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,4% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 0,98 e ilustra el invento.

Ensayo n° 41:

El polímero utilizado en este ensayo, a razón de un 0,4% en peso seco respecto al peso seco de mármol, tiene una viscosidad específica igual a 2,33 e ilustra el invento.

- 5 Todos los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™ y de potencial Zeta medidos con el mismo material y en las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1 están consignados en los cuadros 4a y 4b que figuran a continuación.

CUADRO 4a

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	VISCOSIDAD ESPECÍFICA	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	30	3,2% AMA 13,5% PO4MABG 83,3% M metoxi PEG 2000	0,97	750	330	3.000	500	700	240	-12,6
Invento	31	3,2% AMA 13,5% PO4MABG 83,3% M metoxi PEG 2000	1,57	7.400	920	13.000	1.300	8.400	1.120	-15,7
Invento	32	3,2% AMA 13,5% PO4MABG 83,3% M metoxi PEG 2000	1,75	19.000	2.900	22.000	3.200	20.000	3.000	-16,8
Invento	33	3,2% AMA 13,5% PO4MABG 83,3% M metoxi PEG 2000	3,72	20.000	2.800	25.000	3.000	22.000	2.900	-16
Invento	34	3,2% AMA 13,5% PO4MABG 83,3% M metoxi PEG 2000	3,74	9000	1.450	13.000	1.950	10.000	1.550	-15,7
Invento	35	3,2% AMA 13,5% PO4MABG 83,3% M metoxi PEG 2000	5,08	13.000	2.600	15.000	2.750	14.000	2.700	-18,6

AA
AMA
M metoxi PEG 2000
PO4MABG
AE

=
=
=
=
=

Ácido acrílico.
Ácido metacrílico.
Metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular 2.000.
Fosfato de metacrilato de etilenglicol.
Acrilato de etilo.

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	VISCOSIDAD ESPECÍFICA	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	36	8,0% AA 5,5% PO4MAEG 82,0% MU metoxi PEG 5000 4,5% AE	1,19	2200	780	5000	1700	3200	1140	-6,2
Invento	37	8,0% AA 5,5% PO4MAEG 82,0% MU metoxi PEG 5000 4,5% AE	1,31	950	430	4500	700	700	390	-5,7
Invento	38	8,0%AA 5,5% PO4MAEG 82,0% MU metoxi PEG 5000 4,5% AE	1,83	6400	970	7000	1100	1900	600	-8,6
Invento	39	8,0% AA 5,5% PO4MAEG 82,0% MU metoxi PEG 5000 4,5% AE	2,04	6800	1280	9000	1350	2200	920	-5,6
Invento	40	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	0,98	2000	480	1800	660	1890	540	-20,8
Invento	41	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	2,33	6400	920	5000	1010	6900	1400	-15,2

AA = Ácido acrílico.
AMA = Ácido metacrílico.
M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 2000.
PO4MAEG = Fosfato de metacrilato de etilenglicol.
MU metoxi PEG 5000 = Metacrilurano de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 5000.
AE = Acrilato de etilo.

CUADRO 4b

La lectura de los cuadros 4a y 4b pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, con una viscosidad específica como máximo equivalente a 10, preferentemente como máximo equivalente a 5 y muy preferentemente como máximo equivalente a 2, lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta.

EJEMPLO 5

Este ejemplo tiene como finalidad ilustrar diferentes tipos de tasas de neutralización del agente dispersante, según el invento.

10

Con este objetivo y con el mismo modo operativo y el mismo material que en el ejemplo 1, se prueba, a razón de un 0,4% en peso seco respecto al peso seco de mármol, los diferentes copolímeros siguientes, que tienen neutralizaciones diferentes para una misma composición ponderal en monómero y una misma viscosidad específica.

15

Se trata de copolímeros de viscosidad específica igual a 1,05 y constituidos por:

a) un 3,5% en peso de ácido metacrílico y un 13,5% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

20

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 45$.

25

Los diferentes tipos y tasas de neutralización son los siguientes:

Ensayo n° 42:

El polímero utilizado en este ensayo ha sido neutralizado al 100% por potasa e ilustra el invento.

30

Ensayo n° 43:

El polímero utilizado en este ensayo ha sido neutralizado al 100% por amoníaco e ilustra el invento.

Ensayo n° 44:

- 5 El polímero utilizado en este ensayo es totalmente ácido e ilustra el invento.

Ensayo n° 45:

El polímero utilizado en este ensayo ha sido neutralizado al 100% por trietanolamina (TEA) e ilustra el invento.

10

Ensayo n° 46:

El polímero utilizado en este ensayo ha sido neutralizado al 100% por hidróxido de litio e ilustra el invento.

- 15 **Ensayo n° 47:**

El polímero utilizado en este ensayo ha sido neutralizado al 50% en moles por hidróxido de magnesio e ilustra el invento.

Ensayo n° 48:

- 20 El polímero utilizado en este ensayo ha sido neutralizado al 100% por una mezcla compuesta de 70% en moles de sosa y 30% en moles de cal, e ilustra el invento.

Ensayo n° 49:

- 25 El polímero utilizado en este ensayo ha sido neutralizado al 100% por una mezcla compuesta de 50 en moles de sosa y 50% en moles de hidróxido de magnesio, e ilustra el invento.

Todos los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™ y de potencial Zeta medidos con el mismo material y en las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1 están consignados en los cuadros 5a y 5b que figuran a continuación.

CUADRO 5A

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	NEUTRALIZACIÓN	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	42	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 K	1.100	255	3.000	700	1.200	290	-19,5
Invento	43	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 NH ₄ OH	6.000	840	6.000	1.100	4.500	790	-14,7
Invento	44	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	0	2.200	490	5.000	1.000	2.500	290	-10,1
Invento	45	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 TEA	4.500	700	4.000	900	2.900	550	-14,8
Invento	46	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 Li	4.100	670	8.000	1.050	7.000	950	-20,3
Invento	47	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	50 Mg	1.500	360	3.500	650	1.700	325	-8,8

AA = Ácido acrílico.
AMA = Ácido metacrílico.
M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular 2.000.

154

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	NEUTRALIZACIÓN	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	48	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	70Na-30Ca	4000	620	5000	1000	4000	720	-18,9
Invento	49	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	50Na-50Mg	4600	800	7000	1100	5200	850	-15,5

AA = Ácido acrílico.
AMA = Ácido metacrílico.
M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular 2000.

CUADRO 5b

La lectura de los cuadros 5a y 5b pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, totalmente ácido, o bien parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente, lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta.

EJEMPLO 6:

Este ejemplo se refiere a la trituración de una suspensión de carbonato de calcio natural para afinarla en una suspensión de micropartículas.

Con este objetivo, para cada ensayo se introduce un 0,75% en peso seco, respecto al peso seco total del carbonato de calcio, de agente de ayuda a la trituración que se va a probar en una suspensión acuosa al 42% en materia seca de un mármol procedente del yacimiento de Carrara y con un diámetro medio del orden de 10 μm .

La suspensión circula en un triturador del tipo Dyno-Mill con cilindro fijo e impulsor giratorio, cuyo cuerpo molidor está constituido por bolas de corindón con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm.

El volumen total ocupado por el cuerpo molidor es de 1.150 centímetros cúbicos, mientras que su masa es de 2.900 g.

La cámara de trituración tiene un volumen de 1.400 centímetros cúbicos.

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

La suspensión de carbonato de calcio se recicla a razón de 18 litros por hora.

La salida del Dyno-Mill está provista de un separador de mallas de 200 micrones que permite separar la suspensión resultante de la trituración y el cuerpo molidor.

La temperatura durante cada ensayo de trituración se mantiene aproximadamente a 60°C.

Al final de la trituración (T_0), se recupera en un frasco una muestra de la suspensión pigmentaria. La granulometría de esta suspensión (% de las partículas inferiores a $1 \mu\text{m}$) se mide con un granulómetro Sedigraph 5100 de la sociedad Micromeritics.

- 5 La viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide con un viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 20°C y a velocidades de rotación de 10 revoluciones por minuto y 100 revoluciones por minuto con el móvil adecuado.

- 10 Después de un tiempo de reposo de 8 días en el frasco, se mide la viscosidad Brookfield™ de la suspensión introduciendo en el frasco, no agitado, el móvil adecuado del viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 20°C y a velocidades de rotación de 10 revoluciones por minuto y 100 revoluciones por minuto (viscosidad ANAG = antes de agitación).

- 15 Estas mismas medidas de viscosidad Brookfield™ también se efectúan una vez agitado el frasco y constituyen los resultados de viscosidad DEAG (después de agitación).

Así pues, en los diferentes ensayos se prueban los distintos agentes de ayuda a la trituración que exponemos a continuación.

20

Ensayo nº 50:

Este ensayo, que ilustra el invento, utiliza un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,98 y constituido por:

- a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como
- 25 monómeros aniónicos de función monocarboxílica
- b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

30

siendo $(m + n + p)q = 45$.

Ensayo nº 51:

Este ensayo, que ilustra el invento, utiliza un polímero neutralizado al 100% por potasa, con una viscosidad específica igual a 0,98 y constituido por:

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

5 b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

10 siendo $(m + n + p) q = 45$.

Ensayo n° 52:

Este ensayo, que ilustra el invento, utiliza un polímero con una viscosidad específica igual a 0,98, neutralizado al 100% de manera que un 50% de los grupos ácidos sean neutralizados con sosa, y el otro 50% de los grupos ácidos sean neutralizados con hidróxido de magnesio, y
15 constituido por:

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

25

Ensayo n° 53:

Este ensayo, que ilustra el invento, utiliza un polímero no neutralizado, con una viscosidad específica igual a 0,98 y constituido por:

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

30

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 45$.

- 5 Todos los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™ y de potencial Zeta medidos con el mismo material y en las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1 están consignados en el cuadro 6 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	NEUTRALIZACIÓN TASACIÓN	GRANULOMETRÍA (% < 1 µm)	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
					INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
					10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invencción	50	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 Na	70,4	2.400	370	1.700	455	750	170	-15,7
Invencción	51	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 K	73,9	2.550	430	1.500	535	950	230	- 13,4
Invencción	52	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	50 Na - 50 Mg	72,3	1300	300	650	120	650	112	- 11,9
Invencción	53	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	0	70,7	2.850	460	1.350	315	500	93	- 8,7

AMA = Ácido metacrílico.
AA = Ácido acrílico.
M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular 2.000.

CUADRO 6

50

1
1463

La lectura del cuadro 6 pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, totalmente ácido o bien parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente, lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales trituradas, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta.

EJEMPLO 7

Este ejemplo se refiere a la trituración de una suspensión de dolomía para afinarla en una suspensión de micropartículas.

Con este objetivo, para cada ensayo se introduce un 0,50% en peso seco, respecto al peso seco total de dolomía, de agente de ayuda a la trituración que se va a probar en una suspensión acuosa al 65% en materia seca de una dolomía de rechazo a 100 μm igual al 4,2% y cuyo diámetro medio medido con un granulómetro CILAS del tipo 850 es de 15,03 μm .

La suspensión circula en un triturador del tipo Dyno-Mill con cilindro fijo e impulsor giratorio, cuyo cuerpo molidor está constituido por bolas de corindón con un diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm.

El volumen total ocupado por el cuerpo molidor es de 1.150 centímetros cúbicos, mientras que su masa es de 2.900 g.

La cámara de trituración tiene un volumen de 1.400 centímetros cúbicos

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

La suspensión de dolomía se recicla a razón de 18 litros por hora.

La salida del Dyno-Mill está provista de un separador de mallas de 200 micrones que permite separar la suspensión resultante de la trituración y el cuerpo molidor.

La temperatura durante cada ensayo de trituración se mantiene a 60° C aproximadamente.

Al final de la trituración (T_0) se recupera en un frasco una muestra de la suspensión pigmentaria. La granulometría de esta suspensión (% de partículas inferiores a $2\ \mu\text{m}$) se mide con un granulómetro CILAS del tipo 850.

- 5 La viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide con un viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 20°C y a velocidades de rotación de 10 revoluciones por minuto y 100 revoluciones por minuto con el móvil adecuado.

- 10 Después de un tiempo de reposo de 8 días en el frasco, se mide la viscosidad Brookfield™ de la suspensión introduciendo en el frasco, no agitado, el móvil adecuado para el viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 20°C y a velocidades de rotación de 10 revoluciones por minuto y 100 revoluciones por minuto (viscosidad ANAG = antes de agitación).

- 15 Estas mismas medidas de viscosidad Brookfield™ también se efectúan una vez agitado el frasco y constituyen los resultados de viscosidad DEAG (después de agitación).

Así pues, en los diferentes ensayos se prueban los diferentes agentes de ayuda a la trituración que figuran a continuación.

Ensayo nº 54

Este ensayo, que ilustra el invento, utiliza un polímero no neutralizado, con una viscosidad específica igual a 0,98 y constituido por:

- 25 a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica
b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 45$.

Ensayo nº 55:

Este ensayo, que ilustra el invento, utiliza un polímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,98 y constituido por:

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

5 b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

10 siendo $(m + n + p) q = 45$.

Ensayo nº 56:

Este ensayo, que ilustra el invento, utiliza un polímero con una viscosidad específica igual a 0,98, neutralizado al 100% por potasa y constituido por:

15 a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

25 Todos los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™ y de potencial Zeta medidos con el mismo material y en las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1 están consignados en el cuadro 7 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	MONÓMEROS COMPONENTES	NEUTRALIZACIÓN TASAMÓN	GRANULOMETRÍA (% < 2 µm)	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
					INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
					10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	54	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	0	50,4	1.070	183	1.940	274	1.330	205	- 5,7
Invento	55	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 Na	56,6	2.070	266	2.300	305	1.910	261	- 7,0
Invento	56	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 K	52,1	2.570	341	3.470	436	3.460	439	- 8,2

CUADRO 7

54

AMA = Ácido metacrílico.
AA = Ácido acrílico.
M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular 2000.

La lectura del cuadro 7 pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, lleva a la obtención de suspensiones acuosas de dolomías trituradas, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta.

5

EJEMPLO 8

Este ejemplo se refiere a la trituración de una suspensión de carbonato de calcio natural para afinarlo en una suspensión de micropartículas en un triturador industrial de microelementos, seguido de una reconcentración y una dispersión de la suspensión concentrada por medio del agente dispersante, según el invento.

10

Con este objetivo, para cada ensayo, según el invento (Ensayos n° 57 y 58), después de una trituración de una suspensión acuosa al 41% en materia seca de un mármol noruego, que utiliza un 0,6% en peso seco, respecto al peso seco total del carbonato de calcio, de un agente de ayuda a la trituración, según el invento, polímero neutralizado al 50% en moles por potasa, con una viscosidad específica igual a 0,98 y constituido por:

15

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

20

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 45$,

25

se efectúa una reconcentración térmica de la suspensión afinada hasta obtener un slurry de concentración en carbonato de calcio seco igual al 72%. Para el ensayo n° 57, que ilustra el invento, se introduce en el concentrador térmico, durante la etapa de reconcentración, un 0,75% en peso seco, respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero neutralizado al 100% por sosa, con una viscosidad específica igual a 0,98 y constituido por:

30

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

5 siendo $(m + n + p) q = 45$.

Para el ensayo n° 58, que ilustra el invento, se introduce en el concentrador térmico, durante la etapa de reconcentración, un 0,75% en peso seco, respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero neutralizado al 100% por potasa, con una viscosidad específica igual a

10 0,98 y constituido por:

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

15 R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p) q = 45$.

20 Todos los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™, de potencial Zeta y de granulometría medidos con el mismo material y en las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1 están consignados en el cuadro 8 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	DISPERSANTE UTILIZADO EN RECONCENTRACIÓN		GRANULOMETRÍA (% <1µm)	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
		MONÓMEROS COMPONENTES	NEUTRALIZACIÓN TASACIÓN		INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
					10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	57	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 Na	76,6	2.520	942	1.100	900	1.650	565	- 7,2
Invento	58	3,4% AMA 13,6% AA 83,0% M metoxi PEG 2000	100 K	75,7	1.750	583	1.200	690	1.320	407	- 7,8

CUADRO 8

57

AMA = Ácido metacrílico.
AA = Ácido acrílico.
M metoxi PEG 2000 = Metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) de peso molecular 2.000.

La lectura del cuadro 8 pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales trituradas y después reconcentradas, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta.

5

EJEMPLO 9

Este ejemplo se refiere a la preparación de una suspensión de diferentes cargas minerales por simple defloculación y a la evidenciación de las propiedades que aporta la presencia en el monómero no iónico de al menos un monómero de fórmula (I).

10

Con este objetivo, se prepara la suspensión acuosa de carga mineral que se va a probar mediante introducción, en primer lugar, del agente que se va a probar en el agua y, después, de la materia mineral que se va a dispersar.

Ensayo n° 59:

Este ensayo ilustra el invento y utiliza como materia mineral un caolín (caolín SPS de ECC), a una concentración en materia seca del 60,5%, y como agente dispersante un 1,0% en peso seco, respecto al peso seco de caolín, de un copolímero con una viscosidad específica igual a 0,98, neutralizado al 100% por potasa y constituido por:

20

a) un 3,4% en peso de ácido metacrílico y un 13,6% en peso de ácido acrílico, como monómeros aniónicos de función monocarboxílica

b) un 83,0% en peso de un monómero de fórmula (I), en la que:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

25

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

siendo $(m + n + p)q = 45$.

Ensayo n° 60:

30

Este ensayo ilustra el invento y utiliza como materia mineral un dióxido de titanio comercializado por la sociedad Tioxide con el nombre R-HD2, a una concentración en materia seca del 60,4%, y como agente dispersante un 0,4% en peso seco, respecto al peso seco de dióxido de titanio, del mismo copolímero que el utilizado en el ensayo n° 59.

Ensayo n° 61:

Este ensayo ilustra el invento y utiliza como materia mineral la cal suministrada por la sociedad Aldrich, a una concentración en materia seca del 60,6%, y como agente dispersante un 1,0% en peso seco, respecto al peso seco de cal, del mismo copolímero que el utilizado en el ensayo n° 59.

Ensayo n° 62:

Este ensayo ilustra el invento y utiliza como materia mineral un hidróxido de magnesio suministrado por la sociedad Aldrich, a una concentración en materia seca del 60,5%, y como agente dispersante un 0,4% en peso seco, respecto al peso seco de hidróxido de magnesio, del mismo copolímero que el utilizado en el ensayo n° 59.

Ensayo n° 63:

Este ensayo ilustra el invento y utiliza como materia mineral una creta comercializada por la sociedad Omya con el nombre de Etiqueta Violeta, a una concentración en materia seca del 70%, y como agente dispersante un 0,3% en peso seco, respecto al peso seco de creta, del mismo copolímero que el utilizado en el ensayo n° 59.

Todos los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™ y de potencial Zeta medidos con el mismo material y en las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1 están consignados en el cuadro 9 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	CARGA MINERAL	% EN MATERIA SECA	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)						POTENCIAL ZETA (mV)
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN		
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	
Invento	59	Caolín	60,5	3.830	760	8.000	1400	5.200	950	- 10,6
Invento	60	Dióxido de titanio	60,4	2.600	480	3.000	550	1.100	170	- 17,2
Invento	61	Cal	60,6	800	530	20.000	4800	10.000	4.400	- 7,6
Invento	62	Hidróxido de magnesio	60,5	400	180	3.000	3800	200	130	- 3,6
Invento	63	Creta	70	790	146	3.880	891	1.740	277	- 28

CUADRO 2

La lectura del cuadro 9 pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, que contiene como monómero no iónico al menos un monómero de fórmula (I) lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con un débil potencial Zeta, sea cual sea la materia mineral utilizada.

EJEMPLO 10

Este ejemplo tiene como finalidad ilustrar la baja sensibilidad a los pH alcalinos de las suspensiones acuosas, según el invento.

Para ello se introduce en agua una cantidad de polímero a probar correspondiente al 0,73% en peso seco, respecto al peso seco de materia mineral.

Después de homogeneización del polímero en el agua por agitación, el pH del medio se ajusta a 9 añadiendo sosa.

Dado que el pH es constante, se introduce la cantidad necesaria de materia mineral para obtener una concentración en materia seca igual al 70%.

Al cabo de 30 minutos de agitación se añade amoníaco hasta obtener un pH igual a 10.

Entonces la muestra se divide en tres partes.

La primera parte está reservada al estudio de la viscosidad Brookfield™ efectuado con el mismo modo operativo y el mismo material que en los ejemplos anteriores.

La segunda parte de la muestra se agita durante 30 minutos. A continuación, se hace descender el pH a 7,5 mediante ácido acético.

Al cabo de otros 20 minutos de agitación, se efectúa una medida de conductividad de la suspensión acuosa de materia mineral con un conductímetro de tipo LF 320 comercializado por la Sociedad Wissenschaftliche Technische Werkstätten. Este valor corresponde a la conductividad de la suspensión con un pH igual a 7,5. Entonces, la muestra se somete al estudio de viscosidad Brookfield™, descrito anteriormente.

La tercera parte de la muestra se agita durante 30 minutos. A continuación, el pH se aumenta a 13 añadiendo sosa.

5 Al cabo de otros 20 minutos de agitación, se efectúa una medida de conductividad de la suspensión acuosa de materia mineral con el mismo conductímetro que el utilizado anteriormente. Este valor corresponde a la conductividad de la suspensión con un pH igual a 13. Entonces, la muestra se somete al estudio de viscosidad Brookfield™, descrito anteriormente.

10 Ensayo n° 64:

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza como materia mineral un carbonato de calcio precipitado comercializado por Solvay con el nombre de Socal™ P3, y como agente dispersante un ácido poliacrílico con una viscosidad específica igual a 0,84.

15 Ensayo n° 65:

Este ensayo ilustra el invento y utiliza como materia mineral un carbonato de calcio precipitado comercializado por Solvay con el nombre de Socal™ P3, y como agente dispersante el mismo copolímero que el utilizado en el ensayo n° 59.

20 Todos los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™ y de conductividad están consignados en el cuadro 10 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	pH	CONDUCTIVIDAD mS/cm	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)					
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN	
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.
Arte anterior	64	7,5 10 13	2,27 2,7 11,2	10.000 3.460 50.800	2.764 926 7.440	Viscosidad 3.480 Viscosidad	demasiado elevada 994 demasiado elevada	no 3.390 no	mensurable 858 mensurable
Invento	65	7,5 10 13	1,4 1,7 4,8	320 400 8.920	252 362 2.500	1.020 820 10.500	442 531 4.230	430 450 8.600	300 366 3.204

CUADRO 10

176

La lectura del cuadro 10 pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, que contiene como monómero no iónico al menos un monómero de fórmula (I), lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con una baja sensibilidad a los pH alcalinos.

EJEMPLO 11

Este ejemplo tiene como finalidad ilustrar la baja sensibilidad al pH ácido o débilmente alcalino de las suspensiones acuosas, según el invento.

Para ello, se introduce en agua una cantidad de polímero a probar correspondiente al 0,45% en peso seco respecto al peso seco de material mineral.

Después de homogeneización del polímero en el agua por agitación, se introduce la cantidad necesaria de materia mineral para obtener una concentración en materia seca igual al 60%.

Al cabo de 30 minutos de agitación, la muestra se divide en tres partes para medidas de viscosidad Brookfield™ y de conductividad en cada una de las partes de la muestra, con el mismo modo operativo y el mismo material que en el ejemplo anterior.

La primera parte corresponde a un pH natural de dispersión igual a 8 y está reservada al estudio de viscosidad Brookfield™ como se describe en el ejemplo 10.

Para la segunda parte de la muestra, se hace descender el pH a 6 con ácido clorhídrico.

Al cabo de 20 minutos suplementarios de agitación, se efectúa una medida de conductividad de la suspensión acuosa de materia mineral. Este valor corresponde a la conductividad de la suspensión con un pH igual a 6,0. Entonces, la muestra se somete al estudio de viscosidad Brookfield™ tal como se ha descrito anteriormente.

Para la tercera parte de la muestra, se hace descender el pH a 3 añadiendo más ácido clorhídrico.

Al cabo de otros 20 minutos de agitación, se efectúa una medida de conductividad de la suspensión acuosa de materia mineral con el mismo conductímetro que el utilizado anteriormente. Este valor corresponde a la conductividad de la suspensión con un pH igual a 3. Entonces, se somete la muestra al estudio de viscosidad Brookfield™, descrito anteriormente.

Ensayo n° 66:

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza como materia mineral un dióxido de titanio comercializado por la sociedad Tioxide con el nombre R-HD2, y como agente dispersante un copolímero comercializado por la sociedad Coatex con el nombre Coatex BR3, con una viscosidad específica de 1,3.

En este ensayo, no se ha podido continuar la dispersión cuando el pH ha descendido a 3, ya que se ha producido una aglomeración del óxido de titanio y un bloqueo del dispersor. Por tanto, las medidas de viscosidad Brookfield™ y de conductividad no se han podido efectuar con este valor de pH.

Ensayo n° 67:

Este ensayo ilustra el invento y utiliza como materia mineral un dióxido de titanio comercializado por la sociedad Tioxide con el nombre de R-HD2, y como agente dispersante el mismo copolímero que el utilizado en el ensayo n° 59.

Todos los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™ y de conductividad están consignados en el cuadro 11 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	pH	EXTRACTO SECO FINAL (%)	CONDUCTIVIDAD mS/cm	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)					
					INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN	
					10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.
Arte Anterior BR 3	66	3 6 8	Dispersión imposible 59,5 59,1	Dispersión imposible 2 1,9	Dispersión imposible 24.040 214	Dispersión imposible 2.592 160	Dispersión imposible Viscosidad 302	Dispersión imposible demasiado elevada 218	Dispersión imposible no 165	Dispersión imposible mensurable 98
Invento	67	3 6 8	59,9 58,9 59,3	4,84 1,25 0,88	79 3.120 760	136 374 138	95 3.400 860	148 336 138	89 3.240 660	102 436 104

CUADRO 11

179

La lectura del cuadro 11 pone de manifiesto que la utilización de copolímero, según el invento, que contiene como monómero no iónico al menos un monómero de fórmula (I) lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con una baja sensibilidad a las variaciones de pH natural de la dispersión hacia pH ácidos a muy ácidos.

EJEMPLO 12

Este ejemplo tiene como finalidad ilustrar la baja sensibilidad a la fuerza iónica de las suspensiones acuosas, según el invento.

Para ello, con el mismo modo operativo y con el mismo material que anteriormente, se efectúa la puesta en suspensión de materias minerales con una concentración en materia seca igual al 72% en agua salada, con un contenido en cloruro de sodio igual a 2 moles por litro de agua bipermutada.

Ensayo n° 68:

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza como materia mineral un carbonato de calcio precipitado comercializado por Solvay con el nombre de Socal™ P3, y como agente dispersante un 0,73% en peso seco, respecto al peso seco de calcio precipitado, de un ácido poliacrílico con una viscosidad específica igual a 0,84.

La puesta en suspensión de la totalidad del carbonato de calcio precipitado ha sido imposible, ya que el eje del agitador se bloqueó antes de terminar la introducción de la cantidad total del carbonato de calcio precipitado.

Ensayo n° 69:

Este ensayo ilustra el invento y utiliza como materia mineral un carbonato de calcio precipitado (comercializado por Solvay con el nombre de Socal™ P3), y como agente dispersante un 0,73% en peso seco, respecto al peso seco de carbonato de calcio precipitado, del mismo copolímero que el utilizado en el ensayo n° 53.

La puesta en suspensión de la totalidad del carbonato de calcio precipitado ha sido posible, y los resultados experimentales de viscosidad Brookfield™ y de conductividad se han consignado en el cuadro 12 que figura a continuación.

	ENSAYO N°	pH	CONDUCTIVIDAD mS/cm	VISCOSIDAD BROOKFIELD™ (mPa.s)					
				INICIAL		8 d ANTES DE AGITACIÓN		8 d DESPUÉS DE AGITACIÓN	
				10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.	10 r.p.m.	100 r.p.m.
Año anterior	68	9	Puesta en suspensión de la totalidad del carbonato de calcio imposible						
Invento	69	9	43,8	590	446	1000	960	620	544

CUADRO 12

La lectura del cuadro 12 pone de manifiesto que la utilización de copolímero según el invento que contiene como monómero no iónico al menos un monómero de fórmula (I) lleva a la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, según el invento, de mediana a fuertemente cargadas en materia mineral, estables en el tiempo y con una baja sensibilidad a la fuerza iónica del medio, lo que permite la obtención de suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales utilizables en el ámbito de los fangos de sondeo, especialmente de los fangos salados saturados y de los fangos con agua de mar.

EJEMPLO 13

Este ejemplo se refiere al uso del agente dispersante, copolímero según el invento, en el campo de las pinturas y más especialmente en una formulación de pintura acuosa satinada.

Con este propósito, se elabora dos ensayos :

- el ensayo n° 70, que ilustra el arte anterior, se realiza con el dispersante Coatex BR3,
- el ensayo n° 71, que ilustra el invento, se realiza con el polímero neutralizado al 100 % por potasa del ensayo n° 42.

Ensayo No.70 :

En este ensayo, que ilustra el arte anterior, se adiciona sucesivamente los constituyentes de dicha pintura acuosa satinada, a saber :

- 40 g de monopropileno glicol ;
- 64 g de agua ;
- 5 g de dispersante Coatex BR3 al 40 % de materia seca ;
- 2 g de un biocida, comercializado bajo el nombre de Mergal™ K6N por la compañía TROY ;
- 1 g de antiespumante comercializado bajo el nombre de Nopco™ NDW comercializado por la compañía HENKEL ;
- 150 g de un carbonato de calcio comercializado bajo el nombre de Omya DP 80 OG por la compañía OMYA ;
- 200 g de dióxido de titanio comercializado bajo el nombre de RHD2 por la compañía MILLENIUM.

Después de 20 minutos de agitación, se adiciona el complemento introduciendo sucesivamente los otros constituyentes de la pintura, es decir :

- 450 g de un aglutinante estireno-acrílico en dispersión comercializado bajo el nombre de
- 5 RHODOPAS™ DS 910 por la compañía RHODIA ;
- 30 g de butil-diglicol ;
- 100 g de agua ;
- 4 g de un espesante comercializado bajo el nombre de Coatex BR 100P por la compañía
- COATEX ;
- 10 1 g de amoníaco al 28% ;
- 3 g de Nopco™ NDW.

- Después de agitar durante unos minutos la composición acuosa realizada de este modo, con un pH igual a 8,7, durante los cuales se observa que hay un excelente empastado, se miden las
- 15 viscosidades Brookfield™ de la composición a 25°C, a 10 y a 100 revoluciones por minuto (r.p.m.), con ayuda de un viscosímetro Brookfield™, tipo RVT, equipado del móvil adecuado. Las viscosidades Brookfield™ son de 3 400 mPa.s a 10 r.p.m., y de 1 900 mPa.s a 100 r.p.m.

- También se determina la viscosidad ICI, que es la viscosidad de alto gradiente de velocidad de cizallamiento (10 000 s⁻¹), medida con un viscosímetro Cone Plan.
- 20 La viscosidad ICI es de 1,5.

- Por último, también se mide la viscosidad Stormer (KU) expresada en Krebs Unit, y determinada por medio de un viscosímetro Stormer. Se obtiene un valor de 94 KU.
- 25

Ensayo No.71 :

En esta prueba, que ilustra el invento, se adiciona sucesivamente los constituyentes de dicha pintura acuosa satinada, a saber :

- 30 40 g de monopropileno glicol ;
- 62,7 g de agua ;
- 6,3 g del polímero del ensayo n° 42 al 31,6 % de materia seca ;

- 2 g de un biocida, comercializado bajo el nombre de Mergal™ K6N por la compañía TROY ;
- 1 g de antiespumante comercializado bajo el nombre de Nopco™ NDW comercializado por la compañía HENKEL ;
- 5 150 g de un carbonato de calcio comercializado bajo el nombre de Omya DP 80 OG por la compañía OMYA ;
- 200 g de dióxido de titanio comercializado bajo el nombre de RHD2 por la compañía MILLENTUM.
- 10 Después de 20 minutos de agitación, se adiciona el complemento introduciendo sucesivamente los otros constituyentes de la pintura, es decir :
- 450 g de un aglutinante estireno-acrílico en dispersión comercializado bajo el nombre de RHODOPAS™ DS 910 por la compañía RHODIA ;
- 15 30 g de butil-diglicol ;
- 100 g de agua ;
- 4 g de un espesante comercializado bajo el nombre de Coatex BR 100P por la compañía COATEX ;
- 1 g de amoníaco al 28% ;
- 3 g de Nopco™ NDW.

Después de agitar durante unos minutos la composición acuosa realizada de este modo, con un pH igual a 8,7, durante los cuales se observa que hay un excelente empastado, se miden las viscosidades Brookfield™ de la composición a 25°C, a 10 y a 100 revoluciones por minuto (r.p.m.), con ayuda de un viscosímetro Brookfield™, tipo RVT, equipado del móvil adecuado. Las viscosidades Brookfield™ son de 3 000 mPa.s a 10 r.p.m., y de 1 700 mPa.s a 100 r.p.m.

También se determina la viscosidad ICI, que es la viscosidad de alto gradiente de velocidad de cizallamiento ($10\,000\text{ s}^{-1}$), medida con un viscosímetro Cone Plan.

30 La viscosidad ICI es de 1,4.

Por último, también se mide la viscosidad Stormer (KU) expresada en Krebs Unit, y determinada por medio de un viscosímetro Stormer. Se obtiene un valor de 93 KU.

La comparación de los valores obtenidos en el ensayo relativo a la utilización del copolímero según el invento con los obtenidos en el ensayo relativo a la utilización de un polímero empleado normalmente por el profesional permite constatar que el copolímero según el invento se puede utilizar en el ámbito de la pintura.

5

EJEMPLO 14

Este ejemplo se refiere a la utilización del agente dispersante, copolímero según el invento, en el ámbito de los materiales plásticos.

- 10 Para ello, se filtra una suspensión acuosa de carbonato de calcio (mármol) obtenida después de floculación, para realizar una torta de filtración de mármol de 2 micrómetros de diámetro medio, medido con la medida Sedigraph™ 5100.

- 15 A partir de esta torta, se prepara la suspensión acuosa de mármol introduciendo en la torta la cantidad necesaria en peso seco del agente polímero del ensayo n° 4 según el invento respecto al peso seco de la mencionada torta que se va a poner en suspensión, para obtener una suspensión acuosa de mármol con una concentración de materia seca igual a 68%.

Una vez realizada esta suspensión, se seca a una temperatura inferior a 105°C utilizando un secador de laboratorio de tipo Niro™.

Entonces, el polvo obtenido sin aglomerado se divide en dos muestras: una, será objeto de la prueba de dispersión en una resina termoplástica, y la otra, será objeto de la prueba de dispersión en una resina termoendurecible.

25

Ensayo n° 72:

Este ensayo, que ilustra el invento, representa la prueba de dispersión del polvo de mármol, anteriormente obtenido, en una resina termoplástica.

- 30 Para ello, se introducen 300 gramos del mármol pulverulento preparado anteriormente, y cuyo diámetro medio es de 2 µm, en un mezclador Guittard de brazo en Z, de una capacidad de 1,5 litro y que dispone de una cuba que se calienta eléctricamente a 240°C.

Al cabo de 15 minutos de precalentamiento de la carga a 240°C, se introducen 3 gramos de estearato de zinc disponible en el mercado, y 125,5 gramos de polipropileno homopolímero, vendido por la sociedad Appryl con el nombre de PPH 3120MN1.

- 5 Se mezcla todo durante 20 minutos a esta temperatura, a una velocidad de 42 r.p.m.

Una vez preparada la mezcla, se efectúa un calandrado de una parte en forma de placas que se han cortado en pequeños cubos de 2 a 3 milímetros de lado, y de la que se ha medido a 230°C el índice de fluidez MFI bajo una carga de 2,16 y de 10 kg con una hilera de 2,09 mm de diámetro.

El MFI obtenido es de 8,0 g/10 min. (230°C-2,16 kg-2,09 mm) y de 132 g/10 min. (230°C-10 kg-2,09 mm).

- 15 Este resultado de MFI permite constatar que utilizando este agente, copolímero según el invento, se obtienen composiciones termoplásticas cargadas que se pueden emplear en el ámbito de los termoplásticos.

Ensayo n° 73:

Este ensayo, que ilustra el invento, representa la prueba de dispersión del polvo de mármol, obtenido anteriormente, en una resina termoendurecible de tipo poliéster insaturado.

25 Para ello, en una caja metálica de 500 ml se pesan 90 gramos de resina poliéster insaturada, referencia Palapreg P18 de BASF, 60 gramos de un aditivo denominado «Low Profile», disponible con la referencia LP40A por Union Carbide, así como 300 gramos del polvo de mármol obtenido.

30 Al cabo de 24 horas de almacenamiento en reposo, se observa una decantación o sedimentación antes de la homogeneización.

Entonces, se efectúa la homogeneización de la mezcla por agitación, con una espátula y, después, al cabo de esas 24 horas, se mide la viscosidad Brookfield™ a 100 r.p.m., con un viscosímetro Brookfield™, tipo RVT, equipado del módulo 7.

La viscosidad Brookfield™ es de 32 000 mPa.s.

5

Cabe destacar que esta premezcla de poliéster y de carbonato de calcio puede utilizarse para fabricar preimpregnados de tipo SMC (Sheet Moulding Compound) o BMC (Bulk Moulding Compound).

10 EJEMPLO 15

Este ejemplo se refiere al uso de una suspensión acuosa de carga mineral, según el invento, en el campo del papel.

Se refiere más especialmente a la determinación de los diferentes valores de viscosidad Brookfield™ y de retención de agua en diferentes salsas de estucado 100% carbonato de calcio.

15

Ensayo n° 74 :

Este ensayo, que ilustra el arte anterior, se realiza con una salsa de estucado constituida de:

20

- 100 partes, expresadas como materia seca, de una suspensión acuosa, del arte anterior, con un 72% en materia seca de carbonato de calcio de granulometría igual a 75% de las partículas tienen un diámetro inferior a un 1 µm determinado por la medida Sedigraph™ 5100 y conteniendo un 0,75% en peso seco de un dispersante comercializado por la compañía Coatex bajo el nombre de M777,

25

- 12 partes, expresadas como materia seca, de un látex estireno butadieno comercializado por la compañía Dow bajo el nombre de DL 950,

30

- 0,3 parte, expresada como materia seca, de un agente de retención de agua comercializado por la compañía Coatex bajo el nombre de Rheocoat™ 35.

El contenido en materia seca de la salsa de estucado es del orden de 65%.

Ensayo n° 75 :

Este ensayo, que ilustra el invento, se realiza con una salsa de estucado constituida de:

- 5 - 100 partes, expresadas como materia seca, de una suspensión acuosa, según el invento, con un 72% en materia seca de carbonato de calcio de granulometría igual a 75% de las partículas tienen un diámetro inferior a 1 μm determinado por la medida Sedigraph™ 5100 y conteniendo un 0,75% en peso seco de un copolímero según el invento compuesto de un 20 % en peso de ácido acrílico y un 80% en peso de metacrilato de metoxi PEG 2000 y de viscosidad específica igual a 1,26,
- 10 - 12 partes, expresadas como materia seca, de un látex estireno butadieno comercializado por la compañía Dow bajo el nombre de DL 950,
- 15 - 0,3 parte, expresada como materia seca, de un agente de retención de agua comercializado por la compañía Coatex bajo el nombre de Rheocoat™ 35.

El contenido en materia seca de la salsa de estucado es del orden de 65%.

Los resultados de las medidas de viscosidad Brookfield™ a 10 y a 100 revoluciones por minuto (r.p.m.) y a 25°C, con ayuda de un viscosímetro Brookfield™ de tipo DV-1 equipado del móvil adecuado son :

En el ensayo n° 74 del arte anterior :

- viscosidad Brookfield™ a 10 r.p.m. = 8 000 mPa.s
- 25 viscosidad Brookfield™ a 100 r.p.m. = 1 500 mPa.s

En el ensayo n° 75 del invento :

- viscosidad Brookfield™ a 10 r.p.m. = 9 200 mPa.s
- viscosidad Brookfield™ a 100 r.p.m. = 1 800 mPa.s

- 30 Los resultados de la medida de retención de agua obtenidos según el método descrito a continuación son :

En el ensayo n° 74 del arte anterior :

el volumen de agua después de 10 minutos es igual a 3,2 ml.

En el ensayo n° 75 del invento :

5 el volumen de agua después de 10 minutos es igual a 2,8 ml.

Por estos ensayos de medida de retención de agua, la salsa de estucado papelera a probar es sometida a una presión de 100 psi (7 bares) en un cilindro estandarizado, equipado de una superficie de tipo papel filtro dejando fluir la agua.

10

Después de 10 minutos, se mide el volumen de agua recogido en ml.

Entre menor sea el volumen de agua recogido al final de los 10 minutos, mejor será la retención.

15

Con este propósito, se utiliza un filtro de prensa "API Fluid Loss Measurement" de la compañía Baroid, compuesta esencialmente de una mordaza provista con un tornillo de mordaza para asegurar las tres partes del cuerpo del filtro.

20

Dicho cuerpo del filtro esta compuesto por :

25

- una base con un orificio provisto con una boquilla a través de la cual fluye el filtrado. Esta base soporta un tamiz metálico de 60-80 mesh, sobre la cual se coloca el papel de filtro de 90 mm de diámetro (Whatman™ n° 50), el equivalente del cual es el DURIEUX BLEU™ n° 3 ;
- un cilindro con un diámetro interno de 76,2 mm y una altura de 128 mm ;
- una tapa provista con una entrada de gas comprimido, cuyo sello con el cilindro se proporciona a través de una junta plana, del mismo tipo que la junta utilizada en la base.

Para usar el filtro de prensa, se ajustan los diversos componentes en el siguiente orden :

30

- la junta sobre la base
- el tamiz sobre las juntas
- el papel filtro sobre el tamiz
- la segunda junta sobre el papel filtro

y el cilindro se ajusta sobre la base antes de asegurar el sistema de bayoneta.

- 5 Llega se lleno el cilindro con la salsa de estucado sometida a prueba (aprox. 480 g y hasta 3 cm de la parte superior del cilindro) antes de colocar la tapa sobre el cilindro, interponiendo la junta.

Posteriormente, el conjunto se coloca en la mordaza y se asegura por medio del tornillo de mordaza, y se coloca el tubo graduado por debajo de la boquilla.

- 10 Se aplica una presión de 7 bares, activando simultáneamente un cronómetro.

Después de 10 minutos, se anota el volumen de fluido recogido en el tubo de prueba. La precisión del resultado obtenido es de $\pm 0,2$ ml.

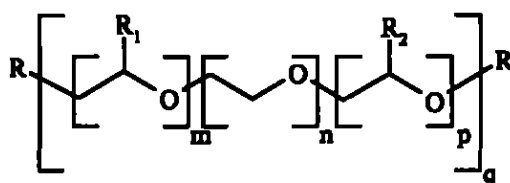
- 15 La lectura de los resultados anteriores indica que las características de reología y de retención de agua, para el ensayo según el invento, permiten utilizar las suspensiones acuosas según el invento en el campo del papel y particularmente en el estucado del papel.

891.
187.

REIVINDICACIONES

1 – Un proceso para la dispersión y/o trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa caracterizada porque emplea un copolímero compuesto de:

- a) al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica tales como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos tales como los monoésteres en C₁ a C₄, de los ácidos maleico o itacónico o sus mezclas ;
- b) eventualmente al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfónica o fosfónica o su mezcla seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica tales como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, citracónico o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maleico o seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estireno sulfónico o incluso seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinílico fosfórico, 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 seleccionado incluso entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico o sus mezclas ;
- c) al menos un monómero de insaturación etilénica no iónico de fórmula (I) :



en la que

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q representa un número al menos igual a 1 y tal que
- $$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$$

R₁ el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
R₂ el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R representa el radical insaturado polimerizable, perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como los insaturados uretanos tales como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, al igual que al grupo de los ésteres alílicos o vinílicos o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas,

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

- d) eventualmente un monómero de tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas o incluso uno o varios monómeros no hidrosolubles como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados ;

y

- e) eventualmente al menos un monómero que posea como mínimo dos insaturaciones etilénicas seleccionado en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanotriacrilato, 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 tales como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros

siendo el total de los componentes a) b) c) d) y e) igual al 100%

y en que el mencionado copolímero posee una viscosidad específica como máximo igual a 10, preferentemente como máximo igual a 5 y muy preferentemente como máximo igual a 2.

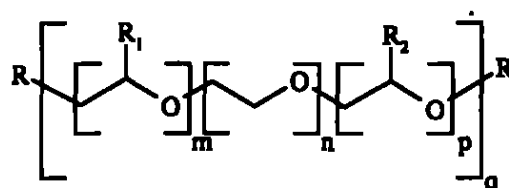
2 – El proceso para la dispersión y/o trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa que emplea un copolímero según la reivindicación 1, caracterizada porque el mencionado copolímero está constituido, expresado en peso:

- a) del 2% al 85% e incluso más especialmente del 2% al 80% por al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica, como el ácido acrílico o metacrílico o, incluso, los hemiésteres

de diácidos tales como los monoésteres en C₁ a C₄ de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas ;

- b) del 0% al 80% e, incluso más especialmente, del 0% al 50% y muy especialmente del 0% al 20% por al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla seleccionada entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica, como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, citracónico o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maleico o seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica, como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsufonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estirenosulfónico o incluso seleccionado 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 incluso seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica, como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas ;

- c) del 20% al 95% por al menos un monómero de insaturación etilénica no iónico de fórmula (I) :



en la que

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q representa un número al menos igual a 1, y tal que
- $$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$$

R₁ el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R₂ el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R representa el radical insaturado polimerizable, perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilfáltico, así como los insaturados uretanos, como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-

isopropenil-benciluretano, aliluretano, al igual que al grupo de los éteres alílicos o vinílicos o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas,

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

- d) del 0% al 50% por un monómero de tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas o incluso de uno o varios monómeros no hidrosolubles, como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados ;

y

- e) del 0% al 3% por al menos un monómero reticulante seleccionado en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanotriacrilato, 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 pentacritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros

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

y porque el mencionado copolímero posee una viscosidad específica, como máximo igual a 10, preferentemente como máximo igual a 5 y muy preferentemente como máximo igual a 2.

3 – El proceso para la dispersión y/o trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa que emplea un copolímero según la reivindicación 2, caracterizada por:

- a) el monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica se selecciona preferentemente entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica, tales como el ácido acrílico o metacrílico ;
- b) el monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfónica o fosfónica o su mezcla se selecciona preferentemente entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica, como el ácido itacónico o maleico o incluso seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica, como el ácido acrilamido-metilpropano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estireno sulfónico o incluso seleccionado entre los monómeros de insaturación

etilénica y de función fosfórica, como 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 sus mezclas fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o sus mezclas ;

- c) el monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I) es tal que

R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R representa el radical insaturado polimerizable, perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico, así como los insaturados uretanos, como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas,

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

- d) el monómero de tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados, se selecciona entre la acrilamida o la metacrilamida, y el monómero no hidrosoluble se selecciona entre el acrilato de etilo o el estireno ;
- e) el reticulante se selecciona entre el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanotriacrilato, 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.

4 - El proceso para la dispersión y/o trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa que emplea un copolímero según alguna de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el mencionado copolímero obtenido en forma ácida y eventualmente destilado, también puede ser parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que dispongan de una función neutralizante monovalente o que dispongan de una función neutralizante polivalente, tales que para la función monovalente los seleccionados en el grupo constituido por los cationes alcalinos, especialmente el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas, como la estearilamina, las etanolaminas (mono-di-trietanolamina), la mono y dietilamina, la cicloexilamina, la

metilcicloexilamina o incluso para la función polivalente los seleccionados en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinoterrosos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, así como por los cationes trivalentes, entre ellos y en especial, el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

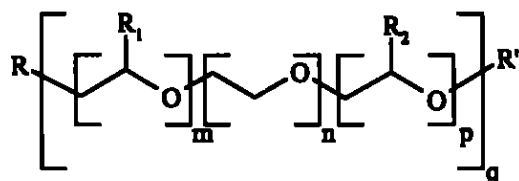
5 - Un proceso para la dispersión y/o trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa que emplea un copolímero según la reivindicación 4, caracterizada porque el mencionado copolímero resultante de la reacción de copolimerización, puede ser tratado y separado, eventualmente, en varias fases antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, según procedimientos estáticos o dinámicos conocidos por el profesional, por uno o varios disolventes polares pertenecientes al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

6 - Agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa, caracterizado porque el mencionado agente es un copolímero constituido por:

- a) al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica seleccionado 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 maleico o itacónico, o sus mezclas ;
- b) eventualmente, al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla, seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica, como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, citracónico o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maleico o seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica, como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estireno sulfónico o incluso seleccionado 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 incluso seleccionado entre los monómeros de

insaturación etilénica y de función fosfónica, como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas ;

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



en la que

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q representa un número al menos igual a 1, y tal que
- $$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$$

R₁ el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R₂ el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R representa el radical insaturado polimerizable, perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilfáltico, así como los insaturados uretanos, como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas,

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

d) eventualmente, de un monómero de tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas o incluso de uno o varios monómeros no hidrosolubles como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfa-metilestireno y sus derivados,

y

e) eventualmente, al menos un monómero reticulante seleccionado en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanotriacrilato, 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

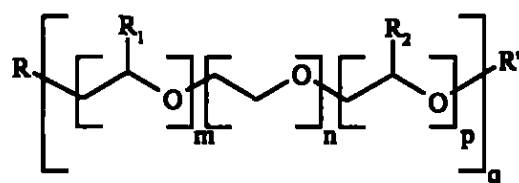
siendo el total de los componentes a), b), c), d) y e) igual al 100%

y porque el mencionado copolímero posee una viscosidad específica como máximo igual a 10, preferentemente como máximo igual a 5 y muy preferentemente como máximo igual a 2.

7 - Agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según la reivindicación 6, caracterizado porque el mencionado agente es un copolímero constituido, expresado en peso:

- a) del 2% al 85% e incluso más especialmente del 2% al 80% por al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica seleccionado 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 maleico o itacónico, o sus mezclas ;
- b) del 0% al 80% e incluso más especialmente del 0% al 50% y muy especialmente del 0% al 20% por al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla, seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, citracónico o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maleico o seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica, como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estireno sulfónico o incluso seleccionado 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 incluso seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinilfosfónico, o sus mezclas ;
- c) del 20% al 95% por al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I)

86



en la que

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
 - n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 150,
 - q representa un número al menos igual a 1 y tal que
- $$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$$

R₁ el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R₂ el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R representa el radical insaturado polimerizable, perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotonico, vinilfáltico así como los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas,

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

- d) del 0% al 50% por un monómero de tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas o incluso de uno o varios monómeros no hidrosolubles, como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfa metilestireno y sus derivados ;

y

- e) del 0% al 3% por al menos un monómero reticulante seleccionado entre el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanotriacrilato, 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

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

y porque el mencionado copolímero posee una viscosidad específica como máximo igual a 10, preferentemente como máximo igual a 5 y muy preferentemente como máximo igual a 2.

8 - Agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según la reivindicación 7, caracterizado porque el mencionado agente es un copolímero constituido por :

- a) al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica preferentemente seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica, como el ácido acrílico o metacrílico ;
- b) eventualmente, al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función dicarboxílica o sulfónica o fosfórica o fosfónica o su mezcla, preferentemente seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función dicarboxílica, como el ácido itacónico o maleico o incluso preferentemente seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinilsulfónico y el ácido estireno sulfónico o incluso preferentemente seleccionado entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como 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 sus mezclas ;
- c) al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I) tal que :

R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

R representa el radical insaturado polimerizable, perteneciente al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α - α' dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos o incluso al grupo de las amidas etilénicamente insaturadas,

R' representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

- d) eventualmente, de un monómero de tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados, preferentemente seleccionado entre la acrilamida o la metacrilamida, y al menos un monómero no hidrosoluble preferentemente seleccionado entre el acrilato de etilo o el estireno ;
- e) eventualmente, de al menos un reticulante seleccionado entre el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetritolpropanotriacrilato, 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.

9 - Agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según alguna de las reivindicaciones de 6 a 8, caracterizado porque el mencionado agente es un copolímero neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o que disponen de una función neutralizante polivalente, tales como para la función monovalente los seleccionados en el grupo constituido por los cationes alcalinos, especialmente el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas como la estearilamina, las etanolaminas (mono, di, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina o incluso para la función polivalente los seleccionados en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinoterrosos, especialmente el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, así como por los cationes trivalentes, entre ellos, especialmente, el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

10 - Agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según la reivindicación 9, caracterizado porque el mencionado copolímero resultante de la reacción de copolimerización, puede tratarse y separarse eventualmente en varias fases, antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, según procedimientos estáticos o dinámicos conocidos por el profesional, por uno o varios disolventes polares pertenecientes al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

11 - Suspensión acuosa de cargas y/o pigmentos, caracterizada porque contiene el agente según alguna de las reivindicaciones de 6 a 10 y, más especialmente, porque

contiene del 0,05% al 5% en peso seco del mencionado agente con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, e incluso más especialmente del 0,3% al 1,0% en peso seco del mencionado agente con respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos.

12 - Suspensión acuosa de cargas y/o pigmentos según la reivindicación 11, caracterizada porque la carga y/o pigmento se selecciona entre el carbonato de calcio natural, como la calcita, la creta o incluso el mármol, el carbonato de calcio sintético, también denominado carbonato de calcio precipitado, las dolomías, el hidróxido de magnesio, el caolín, el talco, el yeso, el óxido de titanio, o incluso el hidróxido de aluminio o cualquier otra carga y/o pigmento habitualmente utilizados en el campo del papel o del petróleo.

13 - Suspensión acuosa de cargas y/o pigmentos según la reivindicación 12, caracterizada porque es débilmente sensible al pH y a la fuerza iónica de los medios y porque tiene un potencial Zeta débil, es decir, un potencial Zeta comprendido entre 0 y -30 mV y, preferentemente, entre 0 y -20 mV.

14 - Un proceso para la fabricación y/o el satinado de hojas de papel, caracterizado porque emplea una suspensión acuosa según alguna de las reivindicaciones de 11 a 13

15 - Hojas de papel que contienen la suspensión acuosa de cargas y/o pigmentos según alguna de las reivindicaciones de 11 a 13.

16 - Un proceso para la prospección o la extracción petrolera, caracterizado porque emplea una suspensión acuosa según alguna de las reivindicaciones de 11 a 13.

17 - Fango de sondeo que contiene la suspensión acuosa de cargas y/o pigmentos según alguna de las reivindicaciones de 11 a 13.

18- Un proceso para la fabricación de pinturas, caracterizado porque emplea un agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa, según alguna de las reivindicaciones de 6 a 10.

19- Un proceso para la fabricación de materiales plásticos y más específicamente resinas termoplásticas o termoendurecibles, caracterizado porque emplea un agente dispersante y/o de ayuda a la trituración de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa, según alguna de las reivindicaciones de 6 a 10.

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 429/02 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN FRANCÉS, EL CUAL PARA SU IDENTIFICACIÓN SE SELLA CON EL SELLO DEL TRADUCTOR. ESTA ES UNA TRADUCCIÓN OFICIAL EFECTUADA EL DIA 28 DE DICIEMBRE DEL AÑO 2002 POR JEAN-JACQUES TURPIN, C.E.: 193849 DE BOGOTÁ, TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN RESOLUCIÓN No. 2680/91 DEL 19 DE DICIEMBRE DE 1991, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA.

Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de traspaso conferido en inglés y español por SUAU Jean-Marc, JACQUEMET Christian, MONGOIN Jacques y GANE Patrick, domiciliados respectivamente en Le Perrault, 69480 LUCENAY, Francia; 24, allée Henriette, 69005 LYON, Francia; Enchuel, 69650, QUINCIEUX, Francia; y, Studenweg 8, 4852 Rothrist, Suiza, quienes declaran ser los únicos y verdaderos inventores de *"Utilización de copolímeros con bajo nivel aniónico como agente dispersante y/o de ayuda para la trituración de suspensión acuosa de materias minerales, suspensiones acuosas obtenidas y sus preparaciones"*. Además, declaran ceder y transferir sin reserva ni limitación a la sociedad COATEX S.A.S., una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de Francia, domiciliada en 35, rue Ampère Z.I. Lyon-Nord, 69730 Genay, Francia, todos los derechos inherentes a dicha invención, y que la sociedad queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

Firmas ilegibles de SUAU Jean-Marc, JACQUEMET Christian, MONGOIN Jacques y GANE Patrick.

Certificado Notarial (individual)

Diligencia de presentación personal y legalización de la firma de Patrick GANE, nacido el 28 de diciembre 1953, ciudadano británico, domiciliado à Ch-4852 Rothrist (Suiza),

Traducción Oficial No.
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCÉS - ESPAÑOL
Res. Ministerio No. 2680/91

429/02

204
200

Weissenstein-weg 5, por parte del Notario público Hans Widmer. Dado en Suiza – 4665
Oftringen, el 25 de noviembre de 2002. Firma ilegible del Notario.

Sello: Hans Widmer – Notario público.

APOSTILLA
(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. - País: Confederación Suiza / Cantón de Argovia

El presente documento público

2. - ha sido firmada por Hans Widmer
3. - obrando en calidad de Notario Público
4. - con sello de su Notaria

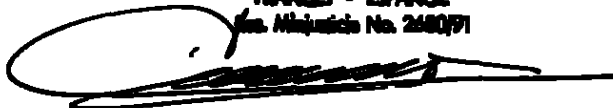
CERTIFICADO

5. - En 5001 Aarau 6. - El 26 de noviembre del 2002
7. - Por la Oficina de Pasaportes y Patentes del Cantón de Argovia
8. - Bajo el número 3175
9. - Sello: Cantón de Argovia – Oficina de Pasaportes y Patentes.
10. - Firma ilegible de Rita Zürcher

ANEXO EN ESPAÑOL

Certificación, por parte del Consulado General de Colombia en Berna, Suiza, No.0255, del 28 de diciembre del año 2002, de la firma de Rita ZÜRCHER quien desempeña las funciones de Oficial de la Oficina de Pasaportes y Patentes del Cantón de Argovia. Sello del Consulado de Colombia en Berna. Pagado el impuesto de timbre por valor de veintitrés dólares (US\$23.00) Sello y firma del Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares de la Embajada, José Ignacio Arbeláez M.

Inscripción Oficial No. 429/02
JEAN - JACQUES H. TUPPIN
Traductor e Interpreté Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Ins. Ministère No. 248091



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

541021
Juan Javier Turpin
SUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2002 DEC 30 P 2:33

28/12
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

205
201

Certificado Notarial (individual)

Diligencia de presentación personal y legalización de las firmas de SUAU Jean-Marc, JACQUEMET Christian, MONGOIN Jacques por parte del Notario Público Daniel MOLLARD. Firma ilegible del Notario. Sello: Daniel MOLLARD – Notario asociado en Neuville sur Saône (Rhône) – República Francesa.

APOSTILLA
(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. - República Francesa
- El presente documento público
2. - ha sido firmada por el Doctor Daniel MOLLARD
3. - obrando en calidad de Notario
4. - con sello de su Notaria en Neuville-sur-Saône (Rhône)

CERTIFICADO

5. - En Lyon
6. - El 18 de diciembre del 2002
7. - Por el Procurador General ante el Tribunal Superior
8. - Bajo el número 2859
9. - Sello: Tribunal Superior de Lyon – Procurador General – República Francesa.
10. - Firma ilegible.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para confrontación y a la cual me remito.

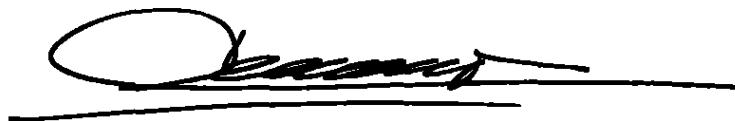
Traducción oficial No.429/02.

Traductor: Jean-Jacques Turpin.

Bogotá, D.C., 28 de diciembre de 2002

Traducción Oficial No.
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Interpreté Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Res. Ministerio No. 2480/91

429/02



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

541020
Jean Jacques Trpin
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2002 DEC 30 P 2:32

llb
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

BR0088/PCT80

206

202

ASSIGNMENT

TRASPASO

The undersigs,

abajo firmado

- (1) Jean-Marc SUAU
- (2) Christian JACQUEMET
- (3) Jacques MONGOIN
- (4) Patrick GANE

- (1) Jean-Marc SUAU
- (2) Christian JACQUEMET
- (3) Jacques MONGOIN
- (4) Patrick GANE

domiciled in

domiciliado en

- (1) Le Perrault, 69480 LUCENAY, FRANCE.
- (2) 24 allée Henriette, 69005 LYON, FRANCE.
- (3) Enchuel, 69650 QUINCIEUX, FRANCE.
- (4) Studenweg 8, 4852 Rothrist, SUISSE.



hereby state under oath to be sole and true inventor
of

declaramos bajo juramento ser únicos y verda-
deros inventores de

Utilisation de copolymères faiblement anioniques comme agent dispersant
et/ou d'aide au broyage de suspension aqueuse de matières minérales,
suspensions aqueuses obtenues et leurs utilisations.

state as well that we assign, without reserva-
tions or limitation, in favor of

COATEX S.A.S.

Declaramos asimismo que cedemos y
transferimos sin reserva ni limitación, a favor de la
sociedad

COATEX S.A.S.

a corporation organized and existing under the laws of
France

organizada y existente de conformidad con las leyes de
Francia

domiciled in

domiciliada en

35 rue Ampère
Z.I. Lyon-Nord
69730 Genay, FRANCE.

35 rue Ampère
Z.I. Lyon-Nord
69730 Genay, FRANCE.

all rights inherent to said invention, and that the above
mentioned corporation hereby is enabled to apply, in its
name, for the corresponding patent in the Republic of
Colombia.

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada sociedad queda facultada para solicitar en su nombre
la patente correspondiente en la República de Colombia.

- (1) Jean-Marc SUAU
- (3) Jacques MONGOIN

- (2) Christian JACQUEMET
- (4) Patrick GANE

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 25 días del mes de Noviembre
de 2002, compareció personalmente ante mí,
Notario Público,
Dr. Patrick Gane, nacido el día 28
de Diciembre de 1953, ciudadano
de Gran Bretaña, domiciliado en
CH-4852 Rothrist (Suiza),
Weissensteinweg 5,

a quien doy fe de conocer y me consta que
la persona describe y firmante
del documento que precede, declarando ante mí que otorga
el mismo para los fines y propósitos que en él se
expresan.

CH-4665 Orlingen, 25 de Novembre
NOTARY PUBLIC (Notario Público) de 2002.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

1 On this 25th day of November 2002
personally appeared before me, a Notary Public,

Dr. Patrick Gane, born on the 28th day of December 1953, a citizen of Great Britain, living at CH - 4852 Rothrist (Switzerland), Weissensteinweg 5,

to me known and known to me to be the person described in and who executed the foregoing document, and daily acknowledged to me that he executed the same for the uses and purposes therein expressed.

CH - 4665 Oftringen, 25th day of November 2002

The Notary Public:

Dr. iur. Hans Widmer



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los días del mes de
de 2 , comparece personalmente ante mí

a quien day fe de conocer y me consta que
la persona escribi y firmante
del documento que precede, declarando ante mi que otorga
el mismo para los fines y propósitos que en él se
expresan.

NOTARY PUBLIC (Notario Público)

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

2. That personally appeared before me, a Notary Public

for Dr. Joseph Donagan, R. Christen SAC, and Dr. John D. Sullivan

to me know, and know
described in and who executed the foregoing document,
and daily acknowledged to me that
executed the same for the uses and purposes
therein expressed.



2.

CONSULADO

APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Confederación Suiza / Cantón Argovia
País: Confederação Suíça / Cantão de Argovia

El presente documento público
Este documento público

2. ha sido firmado por Dr. iur. Hans Widmer
foi assinado por

3. quien actúa en calidad de AARGAUISCHER NOTAR
na sua qualidade de

4. y está revestido del sello/timbro de
está munido do carimbo/selo de
Dr. iur. Hans Widmer AARGAUISCHER NOTAR
Certificado

5. en 5001 Aarau
em

6. el día 26. Nov. 2002
no dia

7. por la OFICINA DE PASAPORTES E DE PATENTES DEL CANTON ARGOVIA
pe la DEPARTAMENTU DE PASAPORTES E DE PATENTES DO CANTAO ARGOVIA

8. bajo el número 5175
sob o No.

9. timbra/sello
carimbo/selo

10. por la Assinatura:
un/a A. E. PASAPORTES E DE
PATENTES DEL CANTON ARGOVIA
DEPARTAMENTO DE PASSAPORTES
E PATENTES DO CANTAO ARGOVIA
data / chefe:
In Vertretung:
Rita Zücher

tasa/taxa SFr. 40.-



[Handwritten signature]

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. - République Française

Le présent acte public

2. - a été signé par M. MALLABRÉ Daniel

3. - agissant en qualité de Notaire

4. - est revêtu du sceau de Ann. 5. 11. 02

- Neuville - Bas - Rhône

Attesté

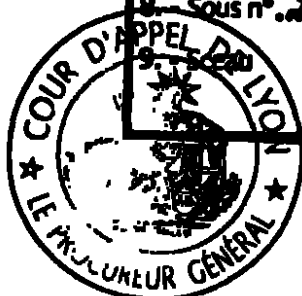
5. - Lyon

6. - 18. de cecembre 2002

7. - Par le Procureur Général près la cour d'appel

8. - Sous n° 2859

10. - Signature





Consulado de Colombia

Roma



0255 204

AUTENTICACION DE FIRMA No.

BERNA, 28 DE DICIEMBRE DEL 2002

**El Suscrito Segundo Secretario Encargado
de las funciones consulares de la Embajada de la República de
Colombia**

CERTIFICA :

Que la señora **RITA ZÜRCHER**, que autoriza el presente documento, ejercía legalmente en la fecha expresada, las funciones de Oficial de la Oficina de pasaportes y patentes del Cantón de Argovia y que la firma y sello que en el documento aparecen como suyos son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales, de acuerdo con el registro que se lleva en este Consulado.

El Suscrito Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares de la Embajada, no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento autenticado.

RECEIVED
NO 21 2002

21 DEC 30 2002

José Ignacio Arbeláez M.



- Pagado Impuesto de Timbre: U\$ 8.00
- Pagado Derechos Consulares: U\$ 15.00

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

541022

2002 DEC 30 P 2:33

Jose Tynawo Abolier
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

PAK
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



205

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PCT.

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- Indicacion de que se solicita la concesión de una patente ☒ 1
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒ 1
- Descripción de la invención ☒ 113
- Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas ☒ 2,3

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial. ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. ☐
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño. ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado. ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. ☐
- Representación gráfica del esquema de trazado ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha: _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia



Folio 208

206

2020
Bogotá DC

Doctor(a)
JOSE ANTONIO LLOREDA
Apoderado(a)

REFERENCIA:	Radicación No.	03-1297
	Solicitud Internacional	PCT/FR2001/001804
	Fecha Inicio fase nacional	15/01/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	875
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

07 JUL 2003


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

202051